



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA DE MEXICO

FACULTAD DE ESTUDIOS SUPERIORES
CUAUTITLAN

"DETERMINACION Y EVALUACION DE FACTORES QUE
INFLUYEN AL REALIZAR LA CALIBRACION DEL EQUIPO DE
DESTILACION ASTM-D-1160, CON OBJETO DE
CARACTERIZAR CRUDOS PESADOS DEL PETROLEO"

T E S I S

QUE PARA OBTENER EL TITULO DE:

INGENIERO QUIMICO

P R E S E N T A :

PORFIRIO RUBEN CELIO GOMEZ

ASESOR DE TESIS:

M. en C. ARNULFO CHAVANDO RAMIREZ.



Universidad Nacional
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

Biblioteca Central



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

Todo el material contenido en esta tesis esta protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México).

El uso de imágenes, fragmentos de videos, y demás material que sea objeto de protección de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente donde la obtuvo mencionando el autor o autores. Cualquier uso distinto como el lucro, reproducción, edición o modificación, será perseguido y sancionado por el respectivo titular de los Derechos de Autor.

Autorizo a la Dirección General de Bibliotecas de la UNAM a difundir en formato electrónico e impreso el contenido de mi trabajo recepcional.

NOMBRE: Pachiro Edoén

Celio Gómez

FECHA: 23/Noviembre/2004

FIRMA: 

2

HBHOPE.m

FACULTAD DE ESTUDIOS SUPERIORES CUAUTITLAN
UNIDAD DE LA ADMINISTRACION ESCOLAR
DEPARTAMENTO DE EXAMENES PROFESIONALES



ESTADOS UNIDOS MEXICANOS

ASUNTO: VOTOS APROBATORIOS

U. N. A. M.
FACULTAD DE ESTUDIOS
SUPERIORES CUAUTITLAN



Departamento de
Exámenes Profesionales

DR. JUAN ANTONIO MONTARAZ CRESPO
DIRECTOR DE LA FES CUAUTITLAN
PRESENTE

ATN: Q. Ma. del Carmen García Mijares
Jefe del Departamento de Exámenes
Profesionales de la FES Cuautitlán

Con base en el art. 28 del Reglamento General de Exámenes, nos permitimos comunicar a usted que revisamos la TESIS:

Determinación y evaluación de factores que influyen al realizar la calibración del equipo de destilación ASTM-D-1160, con objeto de caracterizar crudos pesados del petróleo.

que presenta el pasante: Porfirio Rubén Celio Gómez
con número de cuenta: 9551980-3 para obtener el título de :
Ingeniero Químico

Considerando que dicho trabajo reúne los requisitos necesarios para ser discutido en el EXAMEN PROFESIONAL correspondiente, otorgamos nuestro VOTO APROBATORIO.

ATENTAMENTE

"POR MI RAZA HABLARA EL ESPIRITU"

Cuautitlán Izcalli, Méx. a 19 de octubre de 2004

PRESIDENTE I.Q. Fernando Orozco Ferreyra

VOCAL I.Q. Ariel Samuel Bautista Salgado

SECRETARIO M.C. Arnulfo Chavando Ramírez

PRIMER SUPLENTE Dr. Adolfo Obaya Valdivia

SEGUNDO SUPLENTE I.Q. Margarita Castillo Agreda

A DIOS:

Por brindarme la vida, darme familia y la oportunidad de demostrarme que puedo ser una persona de bien y útil, por cuidarme en cada paso que doy, brindándome grandes lecciones de vida. Por ser la fuente de creatividad y de fortaleza, por mostrarme que siempre hay una luz de esperanza, por tener la paciencia y serenidad en los momentos donde no se ve salida.

A MI MADRE (Maria Concepción Gómez Alvarado):

Mejor guía no me pudo dar Dios, ejemplo, lucha, responsabilidad, y fuerza. Por soportarme, por darte tu amor, aunque no lo merezca; por dar lo mejor de ti, aun cuando yo no o merecía, gracias por cuidarme ante todos, pero gracias por ser mi mama Conchita Gómez Alvarado.

A MI PADRE (Rubén Juan Celio Esquivel):

Por ser el cómplice en el nacimiento de mi ser, por estar el pendiente de mi, por comprender y respetar mis decisiones y espacio, porque es mi padre y lo quiero.

A MIS HERMANOS (Liliana y Rodrigo):

Por soportar mi carácter, mis enojos, y por compartir momentos bellos y agradables, por permitirme ver mis errores, gracias. A Xiomara, por traer más felicidad a mi vida, niña traviesa y caprichosa.

A MI FAMILIA:

Pachuca: A mi tía Elena, por dar su cariño sin ninguna condición, a Lulú por tener dos hijas amables y bonitas (Katia y Mimi). A mi tía Veva, que aunque no la veo seguido se que me quiere y a mi primos Marisa, Nancy y Carlos, porque los quiero mucho y pase momentos increíbles con ellos. Mi tía Julia, por darme lecciones y por ser la que más previene todo, por que me quieres también como yo, tía. A la familia de mi papa por ser personas sencillas, y que siempre se preocupan por mi. México: A mi tío Jorge, por estar el pendiente de mi, por escucharme, y brindarme su ayuda y sus consejos; a mi tío Alfonso, por siempre recibirme con los brazos abiertos, por querer lo mejor para mi como todos los de su familia (tía Liba, Chely y Karina). A mi tía Licha e Itzmaltzin, por siempre recibirme bien y quererme mucho. Mérida: A mi tío Paco, por ser ocurrente y desearme lo mejor; a mi tía Lucia, por tener el sobrino mas maravilloso del mundo (yo), por recibirme siempre con amor, a mi primo Angel, por ser una persona sincera, con buen humor, y por estar ahí siempre que necesito de él y a mi primita Martha, por compartir tantas alegrías, secretos, juegos de fútbol, espacio, y por siempre desearme lo mejor, así como yo, por creer en mi siempre, por decirme que solo es falta de decisión, por siempre impulsarme y por reírse de mi, gracias a todos, de verdad.

AL INGENIERO ARNULFO CHAVANDO RAMIREZ:

Por ser más que asesor, un gran amigo, con el cual se puede charlar, disfrutar momentos agradables, por romper el paradigma de tomar una taza de café, gracias, por apoyarme en este sueño, y ser guía del mismo.

AL INGENIERO AGUSTIN FLORES ALVARADO:

Por siempre tener el tiempo, paciencia y serenidad de escucharme, por apoyarme siempre en mis sueños, por brindarme su amistad incondicional, por estar sobre mi para terminar la tesis, y dar la facilidad de contar con el material y datos necesarios, gracias por ser mi amigo.

A MIS AMIGOS:

Tocayo (Rubén Franco), por ser más grande que yo y ver desde arriba otra forma de ver la vida, por escucharme y aconsejarme, por siempre confiar en mí, aunque no tenga la razón y por brindarme la confianza de contar con una familia como la tuya, por tu papa tan amable y agradable, tu mamá tan dispuesta, tu hermano y su sentido del humor, por goleador. Mike (Miguel), porque volví al A113 y ví la fecha de nuestro primer trabajo, sigue las letras grabadas, por permitir conocer a tu gran familia, y por el gusto de compartir una buena tarde de videojuegos. Duhart, por tener la pasión al momento de jugar fútbol, por decir lo que piensa, por reír conmigo, gracias por fugarnos a Acapulco. Omar, por siempre estar ahí a pesar de nuestro distanciamiento, por ser siempre mi amigo y querer saber de mí, por cuidar de mi familia, por centrarme cuando cometo el siguiente error, por compartir momentos padres, fútbol, básquetbol, por ir de aventureros y disfrutar cada paso juntos. Juan Carlitos, por ser mi cuate, por ser sarcástico ante mis conflictos emocionales, por enseñarme lo mejor, lo bien hecho, por permitirme compartir la forma de trabajo, por brindarme tu hogar como mío, gracias Carlitos. Magda, por confiar en mí, por regañarme cuando me lo merezco, por ser siempre honesta. Liliana, por compartir esas sesiones de tocho, por jugar conmigo cuando todos estaban cansados, gracias por ser mi amiga. Yeimi, gracias por estar ahí siempre que necesite de tu ayuda, por tus consejos, por tu amistad invaluable. Lupita, por ser una persona muy valiosa, por compartir momentos agradables, por siempre reírse junto conmigo, gracias. Quarterback (Adriana), por ser luchona, por ver y escucharme, por demostrarme que con ganas todo se puede, porque le debo una megahamburguesa. Gracias a todos, porque de todos he aprendido mucho y espero que también ustedes de mí, porque el conocerlos es increíble, gracias amigos, porque los quiero.

A MI NOVICITA (MARIA):

Por tener la paciencia (a veces), por decirme lo que piensa, aunque yo tenga resuelta la situación, por brindarme tu amor siempre, por respetar mi espacio (regular), por acceder a formar una unión inseparable, por creer siempre en mí, y por aguantar caprichos (yo más que tú), y por tener en mente y hacer realidad muchos sueños, gracias mi amor, porque sin ti gran parte de mí sería diferente. Porque cualquier adjetivo que dijera sería corto de todo lo bien que he pasado contigo, solo que lo digo poco, por que se te sube a la cabeza, por tener siempre la intención de querer lo mejor para mí, y por sublimarte ante las dificultades, porque te admiro, y eres fundamental en mi vida. Por enfrentar los problemas de manera directa a veces sin pensar, pero con la idea de resolverlos, porque te amo, y eso es lo más valioso para mí.

INDICE

ANTECEDENTES	8
OBJETIVO	9
INTRODUCCION	10
a) Origen del Petróleo	10
b) Caracterización del Petróleo	14
CAPITULO I	21
SISTEMAS DE SEPARACION	21
1.1 Filtración	21
1.2 Decantación	22
1.3 Evaporación	23
1.4 Cristalización	24
1.5 Sublimación	25
1.6 Extracción	26
1.7 Cromatografía	27
1.8 Destilación	29
CAPITULO II	30
TEORIA DE LA DESTILACION	30
2.1 Destilación Simple	30
2.2 Destilación Fraccionada	31
2.3 Destilación por Arrastre de vapor	31
2.4 Destilación al Vacío	33
2.5 Destilación Molecular	33
2.6 Destilación Catalítica	34
2.7 Destilación Destructiva	38
CAPITULO III	40
METODOS ASTM PARA DESTILACION DEL PETROLEO	40
3.1 Descripción General de la Destilación del Petróleo, Panorama General de la Industria de la Refinación del Petróleo.	40
3.2 Métodos ASTM para Destilación del Petróleo.	46
3.2.1. Método ASTM – D - 2892	46
3.2.2. Método ASTM – D – 5236	47
3.2.3. Método ASTM – D – 1160	48
CAPITULO IV	49
METODO DE DESTILACION ASTM – D – 1160	49
4.1 Alcance	49
4.2 Documentos Recomendados	50
4.3 Terminología	50
4.4 Resumen del Método de Prueba	51
4.5 Significado y Uso	51

4.6	Aparato	52
4.7	Reactivos y Materiales	64
4.8	Muestra y Requisitos del Muestreo	64
4.9	Preparación, Calibración y Cuantificación del Aparato	65
4.10	Procedimiento	66
4.11	Cálculos y Reporte	68
4.12	Precisión y Desviación	69
4.13	Palabras Claves	72
	METODO DE DESTILACION ASTM – D – 1160 ANEXOS	72
4.A1	Práctica para la Calibración de Sensores de Temperatura	72
4.A2	Práctica para la Determinación del Tiempo de Respuesta de Temperatura	75
4.A3	Práctica para la Calibración de Sensores de Vacío	76
4.A4	Sistema Regulador de Presión	78
4.A5	Aparato Verificador con Combustible Reactivo	79
4.A6	Deshidratación de la Muestra y Suspensión de Espuma	80
4.A7	Práctica para Convertir Temperaturas de Vapor Observadas a Temperaturas Atmosféricas Equivalentes (AET, Atmospheric Equivalent Temperatura)	82
4.A8	Ejemplos de Cálculos de Precisión	84
4.A9	Destilación de Productos de Petróleo a Presión Reducida	87
	METODO DE DESTILACION ASTM–D–1160 APENDICES	90
4.X1	Procedimiento de Alineación del Aparato Medidor de la Temperatura de Vapor	90
	RESUMEN DE CAMBIOS VERSION ACTUALIZADA DEL METODO DE DESTILACION ASTM – D – 1160	91
	CAPITULO V	93
	ANALISIS DEL PROCESO	93
5.1	Descripción del Proceso	93
5.2	Descripción del Equipo	96
5.3	Descripción del Software "GECIL"	98
5.4	Secuela de Arranque o Desarrollo de la Prueba	103
5.5	Impresión del Reporte	106
5.6	Bases del Mantenimiento del Equipo	106
5.7	Descripción del Mantenimiento	107
5.8	Programación del Equipo Para el Mantenimiento	108
5.9	Programación y Descripción de Pantallas Durante el Desarrollo Experimental.	110
5.10	Mantenimiento Correctivo del Equipo	111
	CAPITULO VI	112
	PLANTEAMIENTO Y DISEÑO EXPERIMENTAL DE LA DESTILACION ASTM D-1160	112
6.1	Importancia de la destilación ASTM D-1160	112
6.2	Metodología de Calibración del Equipo de Destilación Automatizado en Base al Método ASTM-D1160.	113

6.3	Procedimiento para la Realización de la Calibración.	114
6.4	Cálculos y Reporte	116
6.5	Definición del Problema	117
6.6	Selección de la Variable de Respuesta	117
6.7	Determinación de los Factores que Repercuten en la Variable de Respuesta al Realizar la Destilación ASTM D – 1160	117
6.8	Elaboración del Diseño Experimental	119
CAPITULO VII		121
ANÁLISIS DE RESULTADOS Y CONCLUSIONES		121
7.1	Resultados	121
7.2	Análisis de Resultados	126
7.3	Conclusiones	131
BIBLIOGRAFIA		132

ANTECEDENTES

La vida sin el petróleo no podría ser como se conoce. Del crudo se obtiene gasolina y diesel para autos y autobuses, combustible para barcos y aviones. Se usa para generar electricidad, obtener energía calorífica para fábricas, hospitales y oficinas y diversos lubricantes para maquinaria y vehículos.

El petróleo ha transformado la vida de las personas y la economía de las naciones. Su descubrimiento creó riqueza, modernidad, pueblos industriales prósperos y nuevos empleos, motivando el crecimiento de las industrias mencionadas.

En México, un país de suma importancia en la producción de petróleo, se tienen diversos tipos de petróleos (cerca de 18 variedades), clasificados de acuerdo a los grados API y su densidad, entre los más abundantes y usados, se tienen: Crudo Olmeca (crudo superligero), Crudo Istmo (Crudo Ligero) y el que es de mayor cantidad en el país (un 60% del total de las reservas) Crudo Maya (Crudo Pesado).

El presente trabajo aborda la historia del petróleo, es decir, su origen, composición y transformación en el esquema de Refinación de México. Es de suma importancia conocer la composición de los diferentes crudos del país, pues no hay que olvidar que estos, al ser procesados y convertidos en productos de mayor valor agregado, como son: la gasolina, el diesel, la turbosina, la kerosina, entre otros, son el principal sostén de la economía de México, hecho lamentable. Por lo tanto la caracterización de los crudos es el punto de partida para realizar estimaciones de rendimientos y conversiones a gasolinas, es decir, es necesario monitorear los componentes del crudo, por lo que se inicia con una breve explicación del origen, composición y la clasificación del petróleo crudo.

Para realizar la caracterización del petróleo crudo, es necesario realizar la separación de los componentes, o comúnmente llamado, fraccionamiento, este fraccionamiento se puede realizar por diversos métodos de separación, tomando como base primordial, las diferencias de propiedades físicas o químicas entre los componentes del crudo.

Por excelencia, el método de separación más conocido, usado y más económico, es la destilación. Para la caracterización del petróleo, Petróleos Mexicanos realiza pruebas estandarizadas de destilación para estimar los rendimientos de los crudos. Estas pruebas son estandarizadas por el American Society Testing Materials (ASTM), dentro de las más empleadas, están:

- Método ASTM – D – 2892
- Método ASTM – D – 5236
- Método ASTM – D – 1160

El método ASTM – D – 2892, describe el procedimiento para la destilación del petróleo crudo estabilizado a una temperatura de corte final de 400C AET (Temperatura Atmosférica Equivalente); esta prueba es una de un número de pruebas dirigidas a un aceite crudo para determinar su valor.

El método ASTM – D – 5263, cubre el procedimiento para la destilación de mezclas de hidrocarburos pesados que tienen puntos de ebullición inicial mayor a 150C (300F), por ejemplo, para la producción de fracciones de destilado de calidad estandarizada en el gasóleo y en el rango de aceites lubricantes, así como en la producción de residuos estándar.

El método ASTM – D – 1160, Este método de prueba cubre la determinación, a presiones reducidas, del rango de puntos de ebullición para productos de petróleo que pueden ser parcial o completamente vaporizados a una temperatura máxima de líquido de 400°C. Este método de prueba es usado para la determinación de las características de destilación de productos de petróleo y fracciones que se pueden descomponer si son destiladas a presión atmosférica.

Para fracciones pesadas y crudos de alto peso molecular, se pueden caracterizar efectiva y rápidamente con el método ASTM- D – 1160, estos estudios experimentales se realizaron en el Instituto Mexicano del Petróleo, con el equipo automatizado de destilación ASTM – D – 1160. De aquí radica la importancia de tener el equipo debidamente calibrado, pues las estimaciones de rendimientos de los crudos están basadas en esta destilación.

La calibración es parte fundamental, y es un requisito para la acreditación de una prueba de laboratorio, también es necesario determinar los factores que se encuentran involucrados al realizar la calibración, como es la determinación de los factores y la selección de la variable de respuesta; a partir de estos, se formula la propuesta de generar un diseño experimental, donde se involucran diversos tratamientos, lo cual se realiza en ciertas condiciones de operación, los resultados se muestran en el capítulo VII, así como un análisis exhaustivo de estos.

OBJETIVO

La importancia de aprovechar los recursos radica en la transformación de crudo pesado, de bajo valor agregado y someterlo a procesos rentables y eficaces, que permitan obtener productos de mayor valor agregado, sin duda es el reto que enfrenta Petróleos Mexicanos (PEMEX), esto inicia mediante una labor de caracterizar los crudos. Por ejemplo, el crudo maya es tratado a nivel planta piloto, donde se realizan evaluaciones, con distintos procesos, distintas variables, para obtener productos de mejor calidad. Los productos tienen que ser sometidos a diversas pruebas de laboratorios, entre las cuales se tiene, la

Destilación ASTM D-1160, que consiste en una destilación realizada en un equipo automatizado, que permite estimar el rendimiento del producto obtenido. Esta prueba es muy importante porque permite monitorear cómo va la evaluación del proceso, y realizarle mejoras al mismo, o en otro caso, definir si este es rentable o la carga empleada es o no la adecuada. La destilación ASTM-D-1160 es una de la principales evaluaciones para determinar el rendimiento de un crudo.

El objetivo principal del presente trabajo consiste en determinar los factores que influyen al realizar una prueba de destilación, en base a la calibración del equipo automatizado de destilación ASTM D-1160. Dichos factores son: distancia del termopar, sensor de presión y el tipo o lote de cetano empleado.

INTRODUCCION

a) ORIGEN DEL PETROLEO

El problema de la génesis del petróleo ha sido, por mucho tiempo, un tópico de investigación de interés. Se sabe que la formación del petróleo esta asociada al desarrollo de rocas sedimentarias, depositadas en ambientes marinos o próximos al mar, y que es el resultado de procesos de descomposición de organismos de origen vegetal y animal que en tiempos remotos quedaron incorporados en esos depósitos.

Se ha encontrado petróleo en todos los continentes excepto en la Antártida.

En su estado natural se le atribuye un valor mineral, siendo susceptible de generar, a través de procesos de transformación industrial, productos de alto valor, como son los combustibles, lubricantes, ceras, solventes y derivados petroquímicos.

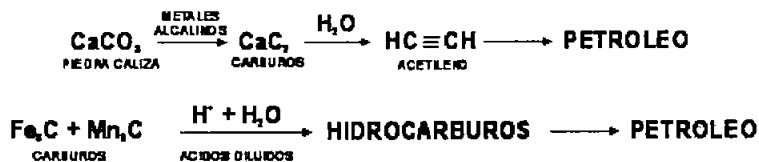
El petróleo no se encuentra distribuido de manera uniforme en el subsuelo hay que tener presencia de al menos cuatro condiciones básicas para que éste se acumule:

- ▶ Debe existir una roca permeable de forma tal que bajo presión el petróleo pueda moverse a través de los poros microscópicos de la roca.
- ▶ La presencia de una roca impermeable, que evite la fuga del aceite y gas hacia la superficie.
- ▶ El yacimiento debe comportarse como una trampa, ya que las rocas impermeables deben encontrarse dispuestas de tal forma que no existan movimientos laterales de fuga de hidrocarburos.

- ▶ Debe existir material orgánico suficiente y necesario para convertirse en petróleo por el efecto de la presión y temperatura que predomine en el yacimiento.

Así como el origen de la creación del universo, existen diversas teorías acerca la forma en que el petróleo tuvo su origen, a continuación se mencionan algunas:

Las teorías originales, en las que se atribuyó al petróleo un origen inorgánico (Berthelott y Mendelejev) han quedado descartadas.



Teoría de Engler⁽¹⁾

Uno de los supuestos acerca del origen del Petróleo lo constituye la Teoría de Engler (191):

1ª etapa

Depósitos de organismos de origen vegetal y animal se acumulan en el fondo de mares internos (lagunas marinas).

Las bacterias actúan, descomponiendo los constituyentes carbohidratos en gases y materias solubles en agua, y de esta manera son desalojados del depósito.

Permanecen los constituyentes de tipo ceras, grasas y otras materias estables, solubles en aceite.

LUGAR DE DEPOSITACIÓN



Fig. I.- El petróleo se habría originado por el depósito de minúsculos animales y sustancias vegetales que se fueron acumulando en el fondo lacustre y marino.

SOTERRAMIENTO

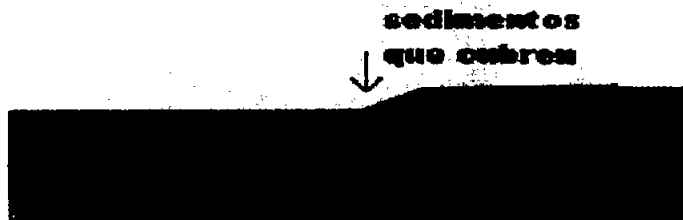


Fig. II.- Ante el paso del tiempo la materia orgánica se descompone y va quedando en profundidad por los sedimentos que la van cubriendo.

2da etapa

A condiciones de alta presión y temperatura, se desprende CO_2 de los compuestos con grupos carboxílicos, y H_2O de los ácidos hidroxílicos y de los alcoholes, dejando un residuo bituminoso.

La continuación de exposiciones a calor y presión provoca un craqueo ligero con formación de olefinas (protopetróleo).

SOTERRAMIENTO Y GENERACIÓN DEL PROTOPETRÓLEO



Fig. III.- Los factores de presión, temperatura y procesos químicos y físicos, ayudados por la carencia de oxígeno, posibilitaron la formación de petróleo líquido y del gas.

3er etapa

Los compuestos no saturados, en presencia de catalizadores naturales, se polimerizan y forman ciclos dando origen a hidrocarburos de tipo nafténico y parafínico. Los aromáticos se forman, presumiblemente, por reacciones de condensación acompañando al craqueo y ciclización, o durante la descomposición de las proteínas.

Por otra parte, existen otras teorías, de formulación más reciente, que sostienen que el petróleo es de origen inorgánico o mineral. Los científicos rusos son los que más se han preocupado por probar esta hipótesis aunque estas proposiciones no han sido aceptadas en su totalidad.

Una versión interesante de este tema es la que publicó Thomas Gold⁽²⁾ en 1986. Este científico europeo dice que el gas natural (el metano) que suele encontrarse en grandes cantidades en los yacimientos petroleros, se pudo haber generado a partir de los meteoritos que cayeron durante la formación de la Tierra hace millones de años. Los argumentos que presenta están basados en el hecho de que se han encontrado en varios meteoritos más de cuarenta productos químicos semejantes al keroseno, que se supone es el precursor del petróleo.

Y como los últimos descubrimientos de la Administración Nacional de Aeronáutica y del Espacio (NASA) han probado que las atmósferas de los otros planetas tienen un alto contenido de metano, no es de extrañar que esta teoría esté ganando cada día más adeptos.

Se puede concluir que a pesar de las innumerables investigaciones que se han realizado, no existe una teoría infalible que explique, sin lugar a dudas, el origen del petróleo, pues ello implicaría poder descubrir los orígenes de la vida misma.

b) CARACTERIZACION DEL PETROLEO

Para evaluar el petróleo crudo, los especialistas se valen de medir ciertas propiedades que tienen las fracciones del petróleo y el petróleo crudo; dentro de las más importantes tenemos: la densidad (ρ), la gravedad específica (S_g), el contenido de azufre, nitrógeno, metales, parafinas, iso-parafinas, naftenicos y aromáticos.

La densidad y la gravedad específica en el petróleo crudo son dos propiedades de gran utilidad en la industria, que permiten tener una idea de las características del petróleo crudo.

La densidad es la masa por unidad de volumen de un material a cierta temperatura específica y tiene dimensiones de gramos por centímetro cúbico o gramos por mililitros.

La gravedad específica, es la relación entre masa y volumen de una sustancia con respecto a la masa de esta sustancia en un volumen de agua y son dependientes de la temperatura.

Cuando la temperatura del agua es de 4°C, la gravedad específica es igual a la densidad en el sistema centímetro-gramo-segundo (cgs), porque el volumen de 1 gramo de agua a la temperatura mencionada es de 1 cm³, esto es por definición.

Tanto la densidad como la gravedad específica, son propiedades que se relacionan directamente con las características del petróleo crudo, pues ambas propiedades son buenos estimadores acerca de la proporción de compuestos presentes en el petróleo crudo, es decir, para crudos con gravedad específica de menor a 0.83 se tiene gran presencia de compuestos ligeros como gasolinas y en el caso opuesto, crudos superpesados donde la densidad es mayor de 1, se tiene mayor presencia de gasóleos y residuo.

La valorización y caracterización de los aceites crudos tienen gran importancia ya que proporcionan información que puede ser utilizada para el mejor aprovechamiento de esta materia prima, para establecer los tratamientos físicos o químicos a que debe someterse el crudo y sus fracciones, o bien establecer criterios acerca del volumen y características de los productos a obtener de estos crudos y así prever las necesidades de creación, modificación y aplicación de tecnología apropiada con objeto de suministrar productos terminados o cargas a procesos posteriores en condiciones óptimas. Así mismo, cuando el

crudo contenga propiedades indeseables, producirá un incremento en el precio de los refinados, por tanto, la evaluación de un crudo determina también, un factor de tipo económico. En la evaluación de un aceite crudo, el tiempo y el costo son directamente proporcionales al número de fracciones requeridas.

Dada la variedad de crudos existentes, ha surgido la necesidad de clasificarlos. La composición de los petróleos crudos depende de la naturaleza química, número de componentes y proporción en que se encuentran. La variación tan grande de estos factores determina el carácter predominante de los diferentes tipos de petróleo crudo.

El análisis elemental del petróleo crudo establece elementos básicos como: Carbono, Hidrógeno, Oxígeno, Nitrógeno y Azufre (CHONS), otros análisis que se realizan son el contenido de metales, así como el peso específico del crudo. De acuerdo con lo anterior, la caracterización del petróleo crudo se basa en la determinación del contenido de los elementos básicos, impureza (contenido de metales y azufre) y su participación en el petróleo crudo.

Para el análisis del carbono, se realiza un estudio de parafinas, iso-parafinas, nafténicos y aromáticos (PINA), su contenido y los compuestos presentes; el contenido de nitrógeno y azufre se realiza por el contenido total de éstos en el crudo y estableciendo el tipo de compuesto presentes, es decir, en el caso del nitrógeno, se pueden tener familias de óxidos de nitrógeno (NOx), y para el caso del azufre (SOx), mercaptanos, ácido sulfhídrico, dibenzotiofenos, compuestos identificados en la mayoría de los crudos. Para analizar el contenido y compuestos metálicos en el petróleo crudo se emplea un espectrofotómetro de absorción atómica, este equipo muestra cada componente metálico, así como la concentración presente en el petróleo.

Otra propiedad importante en la cual se basa la caracterización de fracciones del petróleo o petróleo crudo, es el peso específico, propiedad que clasifica al petróleo crudo, en ligero, pesado, extrapesado, etc. (ver tabla No. I)

Una forma de caracterizar al petróleo es a través de la ayuda de relaciones empíricas, gráficas de correlación, en donde intervienen distintas propiedades físicas o químicas determinadas experimentalmente. De aquí la importancia de conocer la materia prima para poder diseñar el equipo y las instalaciones adecuadas para el procesamiento del petróleo crudo. Los productos del petróleo, serán mas diversos mientras mayor sea el grado de conocimientos que se tengan sobre el petróleo crudo.

Son miles los compuestos químicos que constituyen el petróleo, y, entre muchas otras propiedades, estos compuestos se diferencian por su volatilidad (dependiendo de la temperatura de ebullición). Al calentarse el petróleo, se evaporan preferentemente los compuestos ligeros (de estructura química sencilla y bajo peso molecular), de tal manera que conforme aumenta la temperatura, los componentes más pesados van incorporándose al vapor.

Las curvas de destilación **TBP** (del inglés "true boiling point", temperatura de ebullición real) distinguen a los diferentes tipos de petróleo y definen los rendimientos que se pueden obtener de los productos por separación directa. Por ejemplo, mientras que en el crudo Istmo se obtiene un rendimiento directo de 26% volumétrico de gasolina, en el Maya sólo se obtiene 15.7%.

La industria mundial de hidrocarburos líquidos clasifica el petróleo de acuerdo a su densidad API (parámetro internacional del Instituto Americano del Petróleo, que diferencia las calidades del crudo).

TABLA No. 1.- "Clasificación del Aceite Crudo de acuerdo a la Densidad y Grados API"

Aceite Crudo	Densidad (g/ cm ³)	Densidad grados API
Extrapesado	>1.0	10.0
Pesado	1.0 - 0.92	10.0 - 22.3
Mediano	0.92 - 0.87	22.3 - 31.1
Ligero	0.87 - 0.83	31.1 - 39
Superligero	< 0.83	> 39

Fuente: Páginas Electrónicas del Instituto Mexicano del Petróleo (www.imp.mx)

Para *exportación*, en México se preparan tres variedades de petróleo crudo:

- ▶ **Istmo.** Ligero con densidad de 33.6 grados API y 1.3% de azufre en peso.
- ▶ **Maya.** Pesado con densidad de 22 grados API y 3.3% de azufre en peso.
- ▶ **Olmeca.** Superligero con densidad de 39.3 grados API y 0.8% de azufre en peso.

El petróleo mexicano es materia prima de calidad que se encuentra presente en toda la industria nacional e internacional como lo es en: transporte, alimentos, fármacos, fertilizantes, pinturas, textiles, etc.

Otra caracterización del petróleo, es debido a la estructura molecular que presenten los componentes del petróleo, lo cual se detalla a continuación:

- a) Las cadenas lineales de carbono asociadas a hidrógeno, constituyen las parafinas; cuando las cadenas son ramificadas se tienen las isoparafinas; como se observa en la figura No. IV y V:

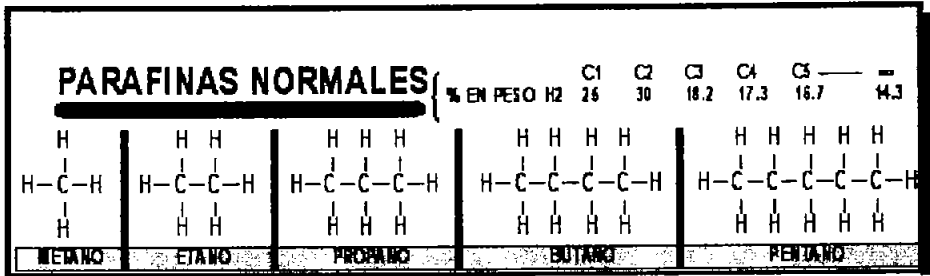


Figura IV.- "Estructuras Desarrolladas de las Parafinas"

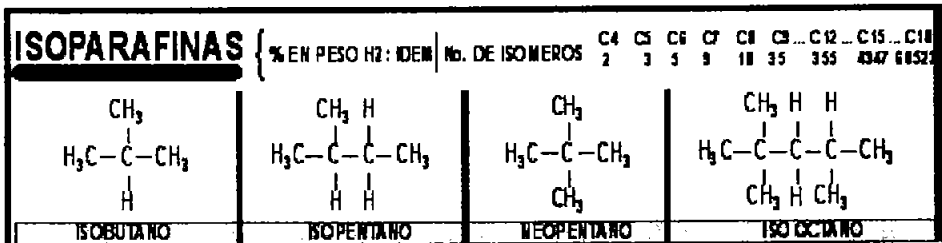


Figura V.- "Estructuras Desarrolladas de la Isoparafinas"

b) al presentarse dobles uniones entre los átomos de carbono se forman las olefinas, como se ejemplifica en la Figura VI.

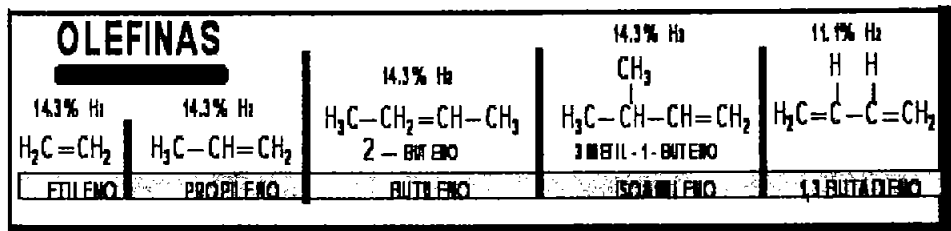


Figura VI.- "Estructuras Químicas de las Olefinas"

- c) las moléculas en las que se forman ciclos de carbono son los naftenos, a continuación en la Figura No. VII se observan algunos ejemplos:
- d) y cuando estos ciclos presentan dobles uniones alternas (anillo bencénico) se tiene la familia de los aromáticos, como lo muestra la figura VIII:

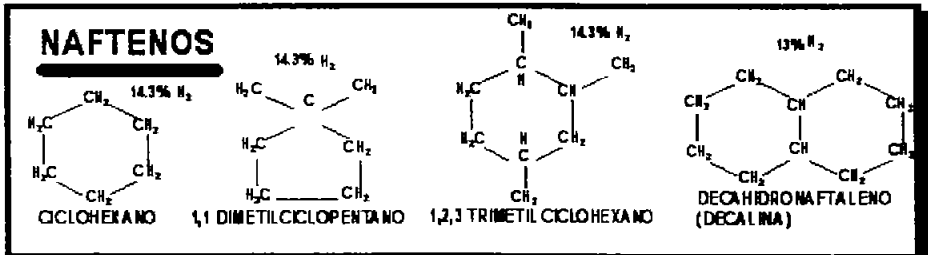


Figura VII.- "Estructura Química de los Naftenos"

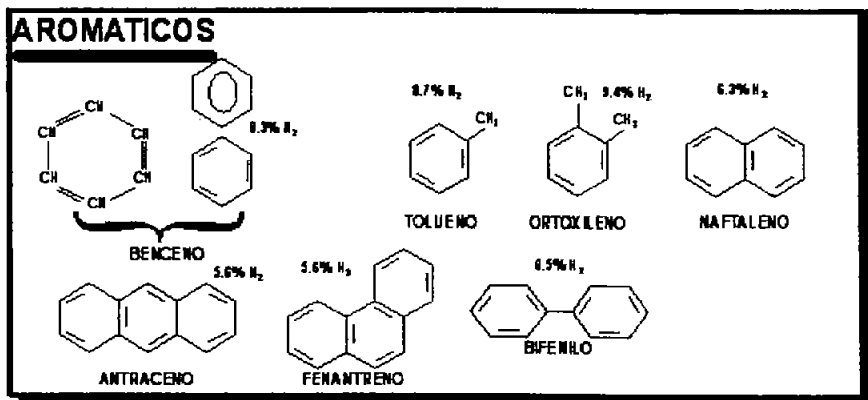


Figura VIII.- "Estructura Química de los Compuestos Aromáticos"

Un ejemplo son los asfaltenos que forman parte del residuo de la destilación al vacío; estos compuestos además están presentes como coloides en una suspensión estable que se genera por el agrupamiento envolvente de las moléculas grandes por otras cada vez menores para constituir un todo semicontínuo. Para tener una idea general del petróleo la literatura reporta la composición del petróleo, obtenida del Anuario Estadístico de Petróleos Mexicanos, como se observa en la tabla No. II:

Además hay hidrocarburos con presencia de azufre, nitrógeno y oxígeno formando familias bien caracterizadas, y un contenido menor de otros elementos. Al aumentar el peso molecular de los hidrocarburos las estructuras se hacen verdaderamente complejas y difíciles de identificar químicamente con precisión, según reobserva en la tabla No. III:

TABLA No. II "Componentes del petróleo, denominación química y productos"
(comprende sólo hidrocarburos simples a presión atmosférica)

Denominación	química	Estado Normal	Punto aproximado de ebullición	Productos empleo primario
Metano	CH ₄	Gaseoso	-161°C (-258°F)	Gas natural combustible/
Etano	C ₂ H ₆	Gaseoso	-88°C (-127°C)	Productos petroquímicos
Propano	C ₃ H ₈	Gaseoso	-42°C (-51°F)	GLP/Productos
Butano	C ₄ H ₁₀	Gaseoso	0°C (31°F)	Petroquímicos
Pentano	C ₅ H ₁₂	Líquido	36°C (97°F)	Naftas de
Hexano	C ₆ H ₁₄	Líquido	69°C (156°F)	Alto grado
Heptano	C ₇ H ₁₆	Líquido	98°C (209°F)	Gasolina natural
Octano	C ₈ H ₁₈	Líquido	125°C (258°F)	(sustancia base para combustibles
Nonano	C ₉ H ₂₀	Líquido	150°C (303°F)	Para motores de combustión interna, turbinas)
Decano	C ₁₀ H ₂₂	Líquido	174°C (345°F)	
Undecano-N, Hendecano	C ₁₁ H _{2n}	Líquido	195°C (383°F)	
Dodecano-N, Diexilo	C ₁₂ H _{2n}	Líquido	215°C (419°F)	Keroseno
Tetradecano-N	C ₁₄ H _{2n}	Líquido	252°C (487°F)	Aceites lubricantes
Eicosano-N	C ₂₀ H _{2n}	Sólido		Parafinas

Fuente: Anuario Estadístico de Petróleo Mexicanos 2003.

TABLA No. III "Principales Componentes del Petróleo"

PRINCIPALES COMPONENTES DEL PETROLEO	PORCIENTO EN PESO
CARBONO	83 a 87 %
HIDROGENO	10 a 14 %
AZUFRE	0.05 a 6 %
NITROGENO	0.1 a 2 %
OXIGENO	0.05 a 1.5 %
METALES	0.01 a 1.8 %

Fuente: Paginas Electrónicas de la Secretaría de Energía, Origen del Petróleo.

Otra clasificación que se emplea para la denominación de los hidrocarburos, en base a su composición, es el diagrama triangular de Tissot y Welte⁽³⁾ (1978), como se muestra en la Figura IX:

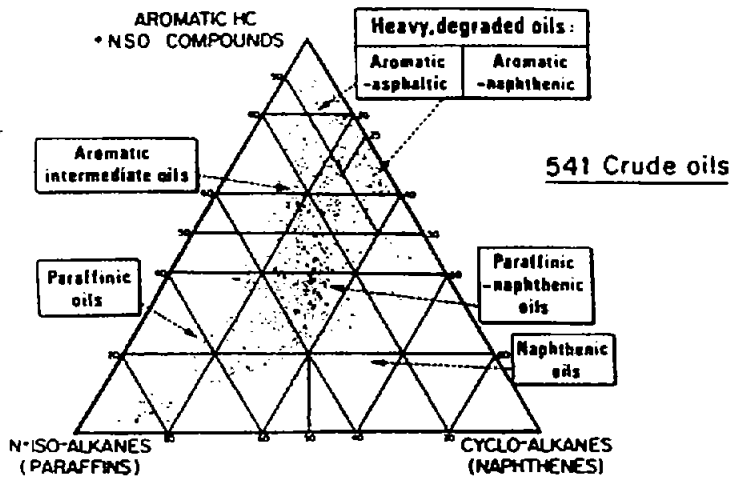


Fig. IX.- Diagrama triangular de Tissot y Welte

CAPITULO I

SISTEMAS DE SEPARACION

Los sistemas de separación son procesos y/o métodos que se basan en aprovechar las diferencias entre las propiedades físicas de los componentes de una mezcla, para llevar a cabo la separación de estos, o de fracciones de estos. Por mencionar algunas de las propiedades: Puntos de Ebullición, Densidad, Presión de Vapor, Punto de Fusión, Solubilidad, etc. Entre los métodos mas empleados, se tienen:

1.1 SISTEMA DE SEPARACION POR FILTRADO

La filtración es la separación de una mezcla de sólidos y fluidos que incluyen el paso de la mayor parte del fluido a través de un medio poroso, que retiene la mayor parte de las partículas sólidas contenidas en la mezcla. El medio filtrante es la barrera que permite que pase el líquido, mientras retiene la mayor parte de los sólidos. Dicho medio puede ser una pantalla, tela, papel o un lecho de sólidos. La filtración ha evolucionado como un arte, en vez de desarrollarse como una ciencia teórica. Sin embargo, la teoría de la filtración ha recibido una atención continua desde los primeros trabajos de Carman y Ruth⁽⁴⁾, hace medio siglo. Los esfuerzos teóricos han consistido, principalmente, en la cuantificación de la relación común de velocidad:

$$\text{Velocidad} = (\text{Fuerza Impulsora} / \text{Resistencia})$$

El empleo de la teoría de filtración está limitado por el hecho de que las características de filtración se deben determinar siempre en la lechada real de que se trate, puesto que los datos obtenidos con una lechada no son aplicables a otra. Esto es cierto, si se considera la naturaleza e historial de las partículas sólidas y su interacción, cuya complejidad empieza a recibir la atención necesaria. Una vez que se forma la capa de partículas sólidas en el medio filtrante, su superficie actúa como medio filtrante, de modo que los sólidos se depositan y se agregan al espesor.

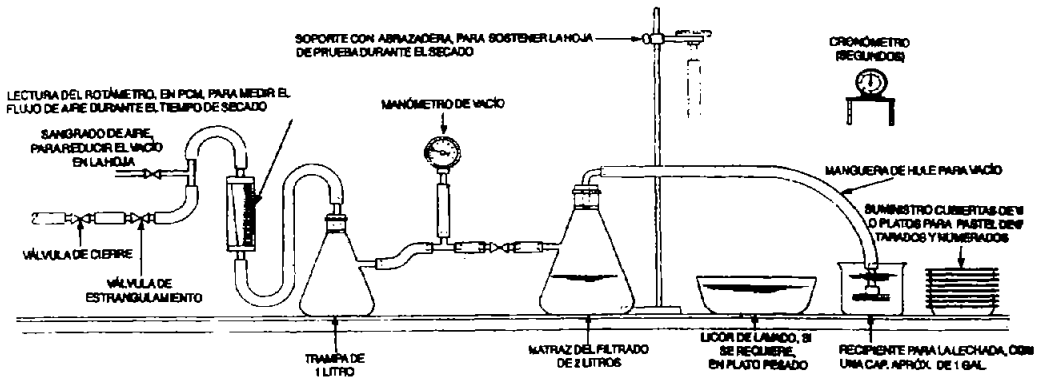


Figura. 1.1- Conjunto de prueba a pequeña escala, que consta de un filtro de hoja al vacío.

1.2 SISTEMA DE SEPARACION POR DECANTACION

El procedimiento de decantación consiste en separar componentes que contienen diferentes fases (por ejemplo, 2 líquidos que no se mezclan, sólido y líquido, etc.) siempre y cuando exista una diferencia significativa entre las densidades de las fases.

El sistema de separación de un material con fase sólida de una solución asociada mediante etapas repetidas de dilución y sedimentación por gravedad se adapta, en la mayor parte de las aplicaciones industriales, mediante una operación conocida como decantación continua a contracorriente (DCC). El flujo de sólido es a contracorriente con respecto a la solución diluyente (por lo general, agua) y cada etapa está compuesta de un paso de mezclado, seguido por la sedimentación de los sólidos en suspensión. El número de etapas varía desde 2 hasta 10, dependiendo del grado de separación requerido, la cantidad de fluido de lavado agregado (que afecta la concentración final de soluto en el sobreflujo de la primera etapa) y la concentración lograda de sólidos de subflujo. En la mayor parte de los diseños se utilizan de 3 a 7 etapas. Otras opciones del sedimentador por DCC para la separación de los sólidos que existen en una solución incluyen los filtros continuos e intermitentes, los sistemas intermitentes de decantación, las centrifugas y los sistemas especiales de adsorción. Los factores que pueden hacer de la DCC la selección preferida incluyen los sólidos que sedimentan rápidamente ayudados por la floculación, una razón relativamente elevada de la concentración de sólidos entre el subflujo y la alimentación, las razones moderadamente elevadas de lavado (2 a 4 veces el volumen), una gran cantidad de sólidos a procesar y la presencia de

cantidades significativas de sólidos finos, que son difíciles de concentrar por otros medios.

1.3 SISTEMA DE SEPARACION POR EVAPORACION

El proceso de evaporación consiste en separar los componentes mas volátiles, exponiendo una gran superficie de la mezcla, al aplicar una fuente de energía y una corriente de aire seco acelera el proceso.

La evaporación instantánea o destilación en equilibrio (como algunas veces se llama), es una operación de una sola etapa en donde se evapora parcialmente una mezcla líquida, se permite que el vapor alcance el equilibrio con el liquido residual y se separan y eliminan del aparato las fases vapor y liquido resultante. Puede llevarse a cabo por lotes o en forma continua.

Aquí el líquido alimentado se calienta en un intercambiador de calor tubular tradicional o pasándolo a través de los tubos calientes de un horno de combustible. Entonces, se reduce la presión, el vapor se forma adiabáticamente a expensas del líquido y la mezcla se introduce al tanque de separación vapor-líquido. El separador que se muestra es del tipo ciclón, en donde la alimentación se introduce tangencialmente en un espacio anular cubierto. La parte líquida de la mezcla es vertida mediante fuerza centrífuga hacia la pared externa y sale por el fondo, mientras que el vapor sube a través de la chimenea central y sale por la parte superior. En particular, para la evaporación instantánea de una sustancia volátil a partir de una sustancia relativamente no volátil, la separación en el separador puede realizarse a presión reducida, pero no tan baja que el agua ordinaria de enfriamiento no condense el producto evaporado.

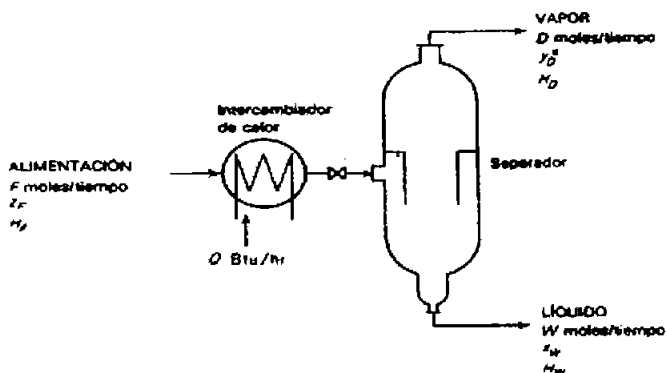


Figura. 1.2 – Ejemplo de una evaporación instantánea continua

1.4 SISTEMA DE SEPARACION POR CRISTALIZACION

Tomando en cuenta que una solución consta de dos componentes: el disolvente y el soluto, se pueden tener distintas soluciones como: Soluciones No Saturadas, Soluciones Saturadas y Soluciones Sobresaturadas. Las Soluciones No Saturadas, tienen una concentración de soluto menor, con respecto a la solución saturada, y esta, a la vez tiene una concentración de soluto menor que una solución sobresaturada. Por ejemplo: Supóngase agregar cristales de sal común a un vaso de agua, ésta será una solución No Saturada, si se sigue añadiendo sal con agitación se llegará hasta un punto en el que los cristales de sal ya no se disuelven; ésta será una solución Sobresaturada. Si esta solución se deja reposar y se remueven los cristales que no se disolvieron, se obtendrá una solución Saturada que contendrá la cantidad máxima de soluto que se puede disolver a la temperatura en que se encuentre la solución. No hay que olvidar que una solución Sobresaturada es un sistema metaestable y que tenderá a estabilizarse; en cambio, una solución saturada es un sistema estable.

La purificación de un producto químico por solidificación a partir de una mezcla líquida se conoce como cristalización de una solución o cristalización a partir de la fusión. El término cristalización a partir de la fusión, se ha definido como la separación de los componentes de una mezcla binaria sin la adición del disolvente, pero esta definición en cierta forma es restrictiva. En la cristalización de una solución se agrega un disolvente a la mezcla y después, la solución se enfría en forma directa o indirecta, y/o se evapora el disolvente, para realizar la cristalización.

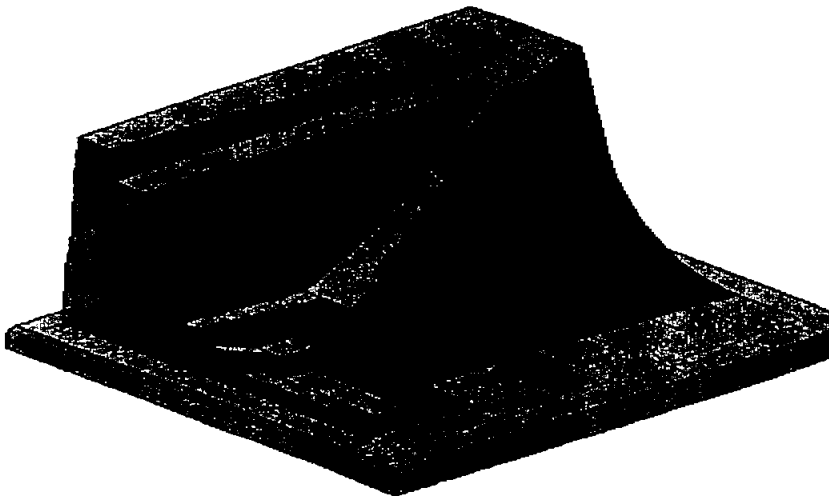


Figura 1.3 "Diagrama de fases para agua"

1.5 SISTEMA DE SEPARACION POR SUBLIMACION

Sublimación.- Es un fenómeno físico, en donde algunos componentes cambian de estado físico, del sólido al estado gaseoso, sin pasar por el estado líquido. Como ejemplos, se tienen, al I_2 y CO_2 , los cuales a temperatura ambiente pasan del estado sólido al gaseoso.

Para que se lleve a cabo la vaporización, la presión vapor de los componentes que se subliman tiene que ser mayor que sus presiones parciales en la fase gas en contacto con el sólido. Relativamente pocas sustancias tienen presiones de vapor suficientemente altas para poder sublimarse en condiciones atmosféricas.

Es la vaporización de una sustancia a partir de la fase sólida, hasta el estado de vapor, sin que se forme una fase líquida intermedia. Desublimación es la condensación directa de vapor a sólido.

La sublimación se utiliza normalmente para materias que no se pueden purificar con facilidad, mediante las operaciones unitarias mejor conocidas. La sublimación se ha utilizado ampliamente para separar un componente volátil de otros esencialmente no volátiles, como por ejemplo para separar el azufre de sus impurezas o para purificar el ácido benzoico. Recientemente se ha observado un interés creciente por la separación de mezclas de componentes volátiles mediante métodos de sublimación. La sublimación fraccionada es análoga a la destilación, con la excepción de que los componentes volátiles se separan desde la fase sólida en lugar de hacerlo de la fase líquida. Cuando se realiza la sublimación sin utilizar reflujo, sublimación fraccionada.

La sublimación, como instrumento de separación se debe tomar en cuenta cuando según Nord⁽⁵⁾: el 1) el material sea inestable o sensible a la temperatura de oxidación, 2) sea conveniente producir un artículo sólido directamente a partir del vapor o sea, para ciertos tipos y tamaños de cristales o determinado aspecto del producto; 3) el producto que se debe recuperar no es volátil y sí sensible al calor, además de que se debe separar de un material volátil, por ejemplo en la desecación por congelación; 4) el material que se debe recuperar tiene un punto elevado de fusión y, si se procesa a temperaturas altas, presenta problemas con los equipos; 5) el material volátil se mezcla con un porcentaje elevado de materiales no volátiles, y 6) se debe separar una mezcla de materiales volátiles.

Se pueden utilizar un diagrama de fases para una sustancia pura para representar completamente las relaciones de fases durante un proceso de sublimación que incluye una sustancia pura. Para una sustancia pura o una mezcla mecánica de sólidos que contengan un componente volátil simple, no existe ninguna limitación teórica en lo que respecta a la pureza del producto obtenido en una operación simple de sublimación.

Cuando se incluye más de un componente volátil, el sistema adquiere un grado de libertad adicional por cada componente agregado y las relaciones de las fases durante un proceso de sublimación no se pueden representar ya por completo en un plano simple. Para un sistema de dos sólidos volátiles en donde no haya solubilidad mutua en la fase sólida, un diagrama simple de fase eutéctica, representa de manera usual las relaciones de fase a una presión fija.

1.6 SISTEMA DE SEPARACION POR EXTRACCION

Cuando los solutos se distribuyen libremente entre dos solventes inmiscibles, se establece una diferencia entre las relaciones de concentración en el equilibrio. La distribución de un soluto entre dos solventes inmiscibles está gobernada por la "Ley de Distribución".

La relación de concentraciones de A entre las fases acuosa y orgánica será constante e independiente de la cantidad total de A: $K = [A_o]/[A_w]$, donde K es el coeficiente de Reparto.

La extracción líquida, también conocida como extracción con disolventes, es la separación de los componentes de una solución líquida por contacto con otro líquido insoluble. Si las sustancias que componen la solución original se distribuyen de manera distinta entre las dos fases líquidas, se puede lograr cierto grado de separación, que puede incrementarse mediante el uso de contactos múltiples o su equivalente en la forma de la absorción de gases y la destilación.

En todas las operaciones de este tipo, la solución que se va a extraer se llama alimentación y disolvente el líquido con el cual se pone en contacto la alimentación. El producto de la operación rico en disolvente se llama extracto; el líquido residual de donde se separó el soluto es el refinado.

La extracción a contra-corriente o continua es una combinación de extracción con destilación que permite el reciclado del solvente de extracción, resultando en un proceso más eficiente.

Las aplicaciones de la extracción líquida se clasifican en varias categorías: aquellas aplicaciones en que la extracción está en competencia directa con otros métodos de separación y aquellas aplicaciones en que es el único método adecuado.

Cuando se encuentra en competencia con otras operaciones de transferencia de masa, los costos involucrados son importantes. La destilación y evaporación son métodos directos de separación, los productos obtenidos están formados básicamente de sustancias puras. Por otra parte, la extracción líquida produce nuevas soluciones, que a su vez deben separarse, frecuentemente por destilación o evaporación. En particular, para las soluciones más diluidas en las

cuales el agua debe evaporarse por destilación, la extracción es mas económica; especialmente porque el calor de evaporación de la mayoría de los disolventes orgánicos es sustancialmente menor que el del agua. La extracción también puede ser aconsejable como alternativa frente a la destilación al alto vacío, a temperaturas muy bajas, para evitar la descomposición térmica.

La extracción líquida se emplea comúnmente, como sustituto de un método químico; los métodos químicos consumen reactivos y con frecuencia conducen a una costosa eliminación de los subproductos químicos. La extracción líquida, que no provoca gastos químicos o eliminación de subproductos, puede ser menos costosa.

Para separaciones que por ahora no se pueden realizar por otros métodos, en la destilación, en donde la fase vapor se crea a partir del líquido por adición de calor, el vapor y el líquido están compuestos necesariamente de las mismas sustancias; por lo tanto, son muy similares químicamente. Entonces, las separaciones producidas dependen de las presiones de vapor de las sustancias. En contraste, en el caso de la extracción líquida, los componentes principales de las dos fases son muy distintos químicamente; por esto, son posibles las separaciones de acuerdo con el tipo químico.

1.7 SISTEMA DE SEPARACION POR CROMATOGRAFIA

➤ **Cromatografía:**

La palabra Cromatografía significa "Escribir en Colores" ya que cuando fue desarrollada los componentes separados eran colorantes. Los componentes de una mezcla pueden presentar una diferente tendencia a permanecer en cualquiera de las fases involucradas. Mientras más veces los componentes viajen de una fase a la otra (partición) se obtendrá una mejor separación. Cromatografía en Columna, en este caso se utilizan columnas de vidrio rellenas de Alúmina (Al_2O_3), Sílica u Oxido de Magnesio (MgO), haciendo selectiva la separación.

➤ **Cromatografía de Gases:**

En la cromatografía de gases, un soluto gaseoso (o el vapor de un líquido volátil) es transportado por una fase móvil gaseosa. La fase estacionaria suele ser un líquido no volátil que recubre el interior de la columna o un soporte sólido de grano fino. Esta forma más común de cromatografía de gases se llama cromatografía de reparto gas-líquido. En ocasiones, se utiliza como fase estacionaria partículas sólidas sobre las que el soluto puede adsorberse, a esta técnica se le denomina

cromatografía de adsorción gas-sólido, un equipo de cromatografía de gases se muestra en la figura 1.4.



Figura 1.4.- Aquí se observa un cromatógrafo de gases, conectado a un analizador y una computadora.

➤ **Cromatografía de Líquidos de Alta Eficiencia (HPLC)**

La cromatografía moderna evolucionó a partir del tipo de experimento, donde el analito y eluyente se aplican en la parte superior de una columna abierta alimentada por gravedad que contiene fase estacionaria. Esta cromatografía de líquidos de alta resolución (CLAR o HPLC). La CLAR también puede utilizarse para separaciones preparativas, pero las columnas abiertas son todavía más comunes. La cromatografía de líquidos es fundamental en química, porque la mayoría de los compuestos no son suficientemente volátiles o no tienen bastante estabilidad térmica para la cromatografía de gases.

La resolución de la cromatografía de líquidos mejora al disminuir el tamaño de partícula de la fase estacionaria. Si el soluto puede difundirse con rapidez entre las fases móvil y estacionaria, la altura equivalente del plato teórico (A.E.P.T.) disminuye, y la eficiencia de un tramo de la columna aumenta.

➤ **Cromatografía de Intercambio Iónico**

La cromatografía de intercambio iónico se basa en el equilibrio de los iones de soluto entre el solvente y los sitios fijos cargados de la fase estacionaria. En los intercambios aniónicos, los grupos con carga positiva están unidos covalentemente a la fase estacionaria. Los aniones del soluto son atraídos hacia estos sitios. Los intercambios catiónicos contienen sitios con carga negativa unidos covalentemente, los cuales retienen los cationes del soluto.

➤ **Cromatografía de Exclusión Molecular**

La cromatografía de exclusión molecular también se denomina comúnmente cromatografía de filtración en gel o cromatografía de permeación en gel. Esta técnica, en la cual las moléculas se separan por su tamaño, se utiliza ampliamente en bioquímica para separar moléculas grandes como proteínas y carbohidratos. También tiene aplicaciones en la química de los polímeros, para la separación y caracterización de polímeros sintéticos.

1.8 SISTEMA DE SEPARACION POR DESTILACION

Este proceso consiste en la separación de uno o varios componentes que se encuentran en una mezcla líquida, en base a la diferencia de las presiones vapor de cada componente, lo cual se refleja en la temperatura de ebullición para cada uno. Los compuestos con presión de vapor baja, tendrán puntos de ebullición altos; y los que tengan una presión de vapor alta, tendrán puntos de ebullición bajos. En muchos casos al tratar de separar un componente de una mezcla por destilación en la fase gas se forma una especie de asociación entre las moléculas, llamada Azeótropo, el cual puede presentar un cambio en el punto de ebullición al realizar la destilación. Los tipos de destilación mas comunes son: Destilación simple, Destilación Fraccionada, Destilación por Arrastre de Vapor y Destilación a Vacío, existen otras no muy conocidas como: Destilación Molecular y Destilación Destructiva.

CAPITULO II

TEORIA DE LA DESTILACION

El objetivo principal de la destilación es separar varios componentes de una mezcla líquida, aprovechando la volatilidad de los componentes.

La definición más sencilla y correcta de lo que es el proceso físico-químico de destilación es la separación de componentes de mezclas líquidas, en base a las diferencias de las presiones de vapor de cada componente, lo cual se refleja en los distintos puntos de ebullición. Otra aplicación del proceso de destilación es la purificación de componentes, de acuerdo a la volatilidad de cada uno y su temperatura. El proceso de destilación aplica para la mezcla líquida de dos o más componentes que requieran separarse.

La relación de la volatilidad de los compuestos, con respecto a su temperatura, fue estudiada por primera vez en Francia por el Químico y Físico Francios Marie Raoult (1830 – 1901). Mediante sus estudios, formuló en 1882 la Ley de Raoult, que se aplica en la destilación, y la cual dice "La presión vapor de un componente de una disolución (mezcla líquida) es igual a la presión del componente puro multiplicado por la fracción molar"

La ley de Raoult presenta ciertas restricciones cuando los componentes inmersos en la mezcla tienen similar estructura química. Si un componente es ligeramente soluble en otro, su volatilidad aumenta anormalmente.

La finalidad de la destilación es obtener el componente más volátil, con alta pureza.

La volatilidad de los componentes afecta directamente a la destilación, es decir, cuando se tienen componentes con diferencias grandes en sus puntos de ebullición, la separación se puede realizar fácilmente; sin embargo, cuando los puntos de ebullición de los componentes difieren ligeramente, no se puede realizar una separación total en la destilación, a este tipo de mezclas líquidas, se les conoce como mezclas azeotrópicas, en donde los componentes de la mezcla son solubles uno entre otro, es decir, el más volátil con respecto a otro de menor volatilidad, como resultado, sus puntos de ebullición se modifican.

2.1 DESTILACION SIMPLE

La destilación simple es el proceso que se lleva a cabo en una etapa, es decir, que se evapora el líquido de punto de ebullición más bajo (el de mayor presión

vapor) y se condensa por medio de un refrigerante. El objetivo primordial de la destilación sencilla es la separación de un componente con respecto a otro, Al mismo tiempo la destilación posee ciertas limitaciones como proceso de separación. El gas que se genera a partir del líquido mediante la aplicación de calor, consta, inevitablemente, solo de los componentes que se encuentran en el líquido. Por lo tanto, ya que el gas es químicamente muy similar al líquido, el cambio de composición resultante por distribuir los componentes entre las dos fases generalmente no es muy grande. Si durante un número infinito de evaporaciones instantáneas sucesivas de un líquido, solo se evapora instantáneamente una porción infinitesimal del líquido cada vez, el resultado neto sería equivalente a una destilación diferencial o sencilla.

2.2 DESTILACION FRACCIONADA

La destilación fraccionada es el proceso que se realiza en multietapas por medio de una columna de destilación, en la cual, se llevan a cabo continuamente numerosas evaporaciones y condensaciones, en cada etapa. Al ir avanzando a lo largo de la columna, la composición del vapor es más concentrada en el componente más volátil, y la concentración del líquido es más rica en el componente menos volátil. Es notorio que este tipo de destilación, es más eficiente que una destilación simple y que mientras más etapas involucre, mejor separación se obtiene de los dos componentes. Este proceso se emplea para destilar el petróleo crudo, a través de la destilación se obtienen fracciones y no productos puros. La destilación fraccionada se realiza en base a la temperatura, cada sustancia dentro del petróleo destila a distinta temperatura.

En el siguiente figura 2.1, se observan distintos derivados (los más importantes) del petróleo.

2.3 DESTILACION POR ARRASTRE DE VAPOR

En la destilación por arrastre de vapor, se hace pasar una corriente de vapor a través de la mezcla y los componentes que son solubles en el vapor son separados. La solubilidad mutua de algunos líquidos están pequeña que pueden considerarse prácticamente insolubles; esto sucede con una mezcla de hidrocarburo y agua, por ejemplo. Si los líquidos son completamente insolubles, la presión de vapor de cualquiera de los componentes no puede ser modificada por la presencia del otro; además, ambos ejercen una presión de vapor verdadera a la temperatura predominante.

Cuando la suma de las presiones de vapor por separado es igual a la presión total, la mezcla hierve; la composición de vapor se calcula fácilmente, suponiendo que se puede aplicar la sencilla ley de los gases:

$$P_a + P_b = P_t \quad \text{y la composición de gas:} \quad y = P_a \div P_t$$

Mientras las dos fases líquidas estén presentes, la mezcla hervirá a la misma temperatura y producirá un vapor de composición constante. Mediante el método de destilación por arrastre de vapor, se observa que en tanto el agua líquida esté presente, el líquido orgánico de alto punto de ebullición se evaporará a una temperatura menor que su punto de ebullición normal. Sin embargo, las necesidades caloríficas del proceso por arrastre de vapor son grandes, puesto que se tienen que evaporar instantáneamente una gran cantidad de agua. Las alternativas serían: 1) operar a una presión totalmente diferente en presencia de agua líquida en donde la relación entre las presiones de vapor de las sustancias puede ser más favorable, y 2) burbujear vapor sobrecalentado (u otro gas insoluble) a través de la mezcla en ausencia de agua líquida y evaporar el compuesto orgánico para que se sature con vapor. Esta técnica es muy empleada en la separación de esencias y aceites.

2.4 DESTILACION AL VACIO

La destilación a presión reducida o destilación al vacío, consiste en disminuir la presión a la que está sometido el líquido a destilar; como un líquido hierve cuando su presión de vapor iguala a la presión externa, se puede reducir el punto de ebullición disminuyendo la presión a la que se destila. Se emplea cuando el líquido tiene un punto de ebullición excesivamente alto o se descompone a alta temperatura.

La destilación al vacío se emplea cuando la mezcla está constituida por sustancias termolábiles (termosensibles) las cuales pueden descomponerse a altas temperaturas. La presión de operación del equipo de destilación está entre 1 – 5 psi, y la temperatura debe ser inferior a 400 C. Este tipo de destilación se utiliza en la industria de los productos naturales y de productos sintéticos (por ejemplo, plastificantes).

2.5 DESTILACION MOLECULAR

La destilación molecular es también llamada destilación de paso corto; se utiliza para obtener productos con puntos de ebullición superiores a los 400 C en los que finaliza la curva TBP. Ofrece la única forma de efectuar el fraccionamiento de los residuos sin provocar la descomposición de la muestra por altas temperaturas. Durante el proceso de la destilación molecular, las moléculas de la carga son inducidas a abandonar la mezcla de residuo sobre una superficie caliente y sometida a alto vacío. Posteriormente las moléculas son llevadas a un serpentín de condensación muy próximo a la superficie caliente (paso corto).

La destilación ocurre tan pronto como se produzca un gradiente entre el evaporador y el condensado; esto permite que la destilación molecular se lleve a cabo a temperaturas mucho más bajas, reduciendo el riesgo de descomposición térmica de la muestra.

La Destilación Molecular se emplea principalmente en la industria farmacéutica y de alimentos, la presión del sistema de trabajo en promedio es de .05 mmHg, y entre sus usos está la purificación de vitaminas.

2.6 DESTILACION CATALITICA

Es una combinación de reacción química con la separación, cuando las reacciones que ocurren son reversibles o consecutivas, de esta forma a veces es posible exceder la conversión en el equilibrio. En algunos casos las columnas se empacan con el catalizador.

De las tecnologías recientemente desarrolladas la destilación catalítica (o destilación reactiva) es la de más rápido crecimiento. En esta técnica, aplicada principalmente para reacciones de esterificación y eterificación, el catalizador se localiza en una zona predeterminada dentro de una columna de destilación, de tal manera que la reacción y la separación tienen lugar en el mismo recipiente.

En los 80's el primer proceso comercializado corresponde al proceso del MTBE (Metil TerButil Eter) desarrollado por CD Tech. Inc.(Houston)⁽⁶⁾ y el proceso Eatsman para la producción de Acetato de Metilo. Recientemente, Neste Oy⁽⁷⁾ (Finlandia) ha comercializado su proceso para la producción de TAME (Ter Amil Metil Eter), usando la vía de la destilación catalítica. Esta técnica ha permitido elevar la producción del éter en un 60% comparado con los procesos que utilizan la fracción C5 solamente y ha permitido lograr conversiones superiores al 90% para el TAME.

La destilación catalítica hace referencia al proceso en el cual simultáneamente se realiza la reacción química y la separación selectiva de los productos de la zona de reacción. El papel del reactor en este caso lo cumple un sistema empacado que hace las veces de reactor de lecho fijo compuesto de catalizador. La selectividad se logra gracias a una constante operación de transferencia de masa y a la extracción selectiva de los productos. La zona de reacción se localiza físicamente al nivel donde la concentración del o los reactantes maximiza la velocidad de reacción, de acuerdo con la expresión cinética específica para la reacción considerada.

Tres requisitos son necesarios para la aplicación de la destilación catalítica:

- La reacción debe proceder lo suficientemente rápido para que el equilibrio pueda alcanzarse o por lo menos aproximarse en la zona de reacción, para poder obtener tiempos de residencia bajos, de lo contrario se requerirían equipos demasiado costosos.
- Las reacciones deben poseer energías de activación bajas. La energía de activación debe ser baja cuando el perfil de temperatura de la columna se haga más pronunciado; esto para que la reacción tenga lugar en la zona de reacción acondicionada para tal fin y no se pierdan las ventajas energéticas de la columna reactiva. Lo más importante es el uso de un sistema de control adecuado.
- La reacción no debe ser excesivamente endo o exotérmica. Entre más exotérmica sea la reacción, mayor es el riesgo de generar vaporizaciones incontroladas en el aparato y mayor la dificultad para su control. Si la reacción es muy endotérmica, más lejos se estará del equilibrio de la reacción en los puntos extremos de la columna, desplazado hacia los reactantes (originando además un gradiente térmico muy pronunciado en la columna).

Las industrias que han sustituido sus procesos convencionales por procesos de destilación catalítica han logrado mejoras dentro de las que se destacan:

- Reducción en costos de inversión de entre un 30-40%.
- Los requerimientos en columnas de destilación han logrado reducirse en algunos casos de 8 a 1.

Sin embargo, esta técnica no es la panacea y existen algunos inconvenientes con su adopción; puede resultar por ejemplo complejo y difícil modificar una planta de proceso que utilice dicha tecnología una vez se haya diseñado. Otros señalan la dificultad para el control de temperatura en una sola unidad. Este último problema puede manejarse mediante el uso de un reactor lateral a la columna de destilación; este esquema de operación puede muy bien controlar la temperatura y mantener conversiones elevadas.

Combinar la reacción con la destilación no siempre representa una ventaja. Debe ser posible, en primer lugar, alcanzar buenas velocidades de reacción a presiones normales y temperaturas relativamente bajas; en general, aquellas reacciones en fase gaseosa que requieren altas presiones y altas temperaturas, tales como la hidrogenación y la hidroalquilación, no son reacciones candidatas a la destilación reactiva. (Doherty⁽⁸⁾, 1992)

En segundo lugar, si la reacción es catalizada mediante un sólido, el catalizador debe ser de larga duración, por lo menos del orden de meses para evitar el constante paro y arranque de la unidad.

La destilación reactiva es potencialmente atractiva cuando la reacción en fase líquida debe realizarse empleando exceso de uno de los reactantes. Bajo tales circunstancias, los procesos convencionales tienen altos costos debido al reciclo del reactante en exceso. Sin embargo, es posible desarrollar procesos de destilación reactiva casi estequiométricos eliminando así los costos del reciclaje; justamente hacia donde se dirigen las investigaciones actuales para lograr innovaciones tecnológicas relevantes. El exceso de reactante, comúnmente aplicado en los procesos convencionales, se usa normalmente para:

- Suprimir las reacciones laterales como las que se presentan en el caso de la alquilación del butano.
- Para romper limitaciones impuestas por el equilibrio químico como en el caso de la producción del acetato de metilo.

Un método para operar reactores en los que existan limitaciones establecidas por el equilibrio químico consiste en usar exceso de uno de los reactantes con el fin de incrementar la conversión del reactante límite. En destilación catalítica la separación continua de los productos de los reactantes hace que la reacción se desplace hacia los productos por el principio de Le Chatelier.

En algunas aplicaciones de destilación reactiva se logra el efecto benéfico de "saltarse" algunos de los azeótropos (los formados entre productos y reactivos) en la mezcla y simplificar enormemente el comportamiento de las fases. Esto sucede normalmente en mezclas que se alejan del comportamiento ideal, (por ejemplo, para el proceso del MTBE) este efecto es con frecuencia la característica más importante de la destilación catalítica y la menos apreciada.

Los elementos esenciales del diseño para procesos de destilación catalítica son más complejos que los involucrados en la destilación ordinaria. Debe escogerse en primer lugar, un catalizador que puede ser heterogéneo como el del proceso del MTBE u homogéneo como el del proceso para obtener Acetato de Metilo.

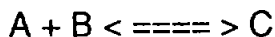
Esta decisión determina los componentes internos de la columna, (platos, empaques, soportes del catalizador) pero también la retención y la distribución del líquido a través de la columna. En segundo lugar, la zona de reacción deberá estar estratégicamente ubicada dentro de la columna para lograr el mejor desempeño. En algunas ocasiones toda la columna es reactiva mientras que en otras, sólo lo es una parte.

Otros factores de diseño incluyen: la administración del calor (en el caso de reacciones fuertemente endo o exotérmicas), los requerimientos de reflujo y el rehervidor, el número de etapas, la posición de los puntos de alimentación, la localización de la zona reactiva, la retención de líquido y la estrategia de control.

La destilación catalítica es un proceso alternativo muy atractivo para una gran variedad de separaciones difíciles, que incluyen procesos en industria de

procesamiento de polímeros, industria química e industria de refinación del petróleo.

La siguiente es una selección de algunos de los procesos comerciales que aplican la tecnología de destilación catalítica para reacciones del tipo:



- . Isobuteno + Metanol \rightleftharpoons MTBE
- . Isobuteno + Etanol \rightleftharpoons ETBE
- . Isoamileno + Metanol \rightleftharpoons TAME
- . Isobuteno + Agua \rightleftharpoons Alcohol terbutílico
- . Benceno + Propileno \rightleftharpoons Cumeno
- . Benceno + Etileno \rightleftharpoons Etil-Benceno
- . Isobutano + 1-Buteno \rightleftharpoons Isooctano
- . Acido Adípico + Hexametildiamina \rightleftharpoons Nylon 66

En la destilación catalítica se aprecia de manera clara como aprovechando el desplazamiento del equilibrio causado por la transferencia de masa en presencia de la reacción química se logra que el proceso y las características propias del catalizador (niveles de conversión, selectividad, rendimientos y vida útil) se combinen de una manera muy estrecha, para obtener en conjunto una eficiencia global superior a la que puede esperarse de los procesos convencionales.

Las ventajas de la combinación de la destilación con la reacción química así como su optimización energética, en la denominada destilación reactiva o catalítica han sido exploradas recientemente por Bravo⁽¹⁸⁾ (1997), Doherty⁽⁸⁾ (1988, 1992, 1994, 1995), Espinosa⁽¹⁸⁾ (1997), Glanz⁽⁸⁾ (1995).

Otro factor que ha propiciado la aceptación de la destilación catalítica es la existencia de empaques mejorados y otro tipo de equipo auxiliar. En el cercano futuro la gran mayoría de estos equipos usarán catalizadores heterogéneos lo cual permite eliminar las necesidades de regeneración de ácidos y/o su neutralización y disposición, en la figura 2.6 se muestra un esquema para el proceso de esterificación empleando la destilación catalítica:

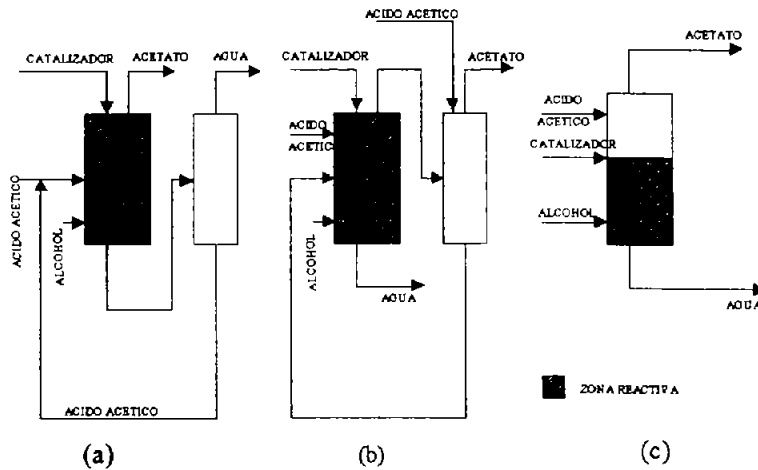


Figura 2.2 - Esquemas alternativos para procesos de esterificación usando destilación catalítica.

El modelamiento computacional y los programas de simulación han ayudado al incremento en el uso de la destilación catalítica. Sin embargo, la simulación en el caso específico de esta operación unitaria se mantiene aún muy incipiente, dado que no solamente se requiere modelar la cinética de la reacción, sino también el comportamiento termodinámico, así como la evaluación en cuanto a desempeño de los platos y/o empaque de la unidad. Además, los empaques comerciales no se fabrican específicamente para aplicaciones en procesos de destilación catalítica. Existe por tanto gran interés por el desarrollo de más y mejores modelos computacionales para tratar el diseño y operación de nuevos esquemas en columnas de destilación catalítica.

2.7 DESTILACION DESTRUCTIVA

Cuando se calienta una sustancia a una temperatura elevada, descomponiéndose en varios productos valiosos, y esos productos se separan por fraccionamiento en la misma operación, el proceso se llama destilación destructiva. Las aplicaciones más importantes de este proceso son la destilación destructiva del carbón para el coque, el alquitrán, el gas y el amoníaco, y la destilación destructiva de la madera para el carbón de leña, el ácido etanoico, la propanona y el metanol. Este último proceso ha sido ampliamente desplazado por procedimientos sintéticos para fabricar distintos subproductos. El craqueo del petróleo es similar a la destilación destructiva.

La importancia del fraccionamiento del petróleo radica en invertir o convertir fracciones pesadas de bajo valor y a través de distintos métodos de destilación, transformarlos a productos o fracciones de mayor valor agregado, para lo cual los procesos o métodos ASTM, son evaluaciones a nivel micro, y como su nombre lo dice es un estándar, a nivel mundial, que permite la caracterización de un crudo a través de la medición de ciertas características.

CAPITULO III

METODOS ASTM PARA EL PROCESO DE DESTILACION DEL PETROLEO

3.1 DESCRIPCION GENERAL DE LA DESTILACION DEL PETROLEO, PANORAMA GENERAL DE LA INDUSTRIA DE LA REFINACION DEL PETROLEO

En México la industria de la refinación del petróleo es estratégica e importante debido a que es la responsable de la producción de los diferentes combustibles empleados en máquinas de combustión móviles y fijas, tanto para el transporte, como para la generación de energía eléctrica o el uso directo en la generación de servicios para la industria y/o el hogar.

La evaluación tecnológica y la búsqueda constante de sistemas que permitan cuidar el medio ambiente, han obligado a la industria de la refinación a integrar normas de calidad más estricta en los combustibles, destacando entre estas la reducción y en el futuro la eliminación de compuestos precursores de gases tóxicos y de efecto de invernadero, tal es el caso de los compuestos de azufre y aromáticos en especial los del tipo benceno.

En la actualidad las reglamentaciones ambientales se definen considerando factores regionales como la situación geográfica, económica, política, social y la estructura tecnológica de su parque vehicular e industrial. Si bien la industria de refinación enfrenta el reto del cumplimiento de calidad en los combustibles, lo cual genera un incremento en los costos de procesamiento, afectando la rentabilidad del proceso, otro aspecto importante es el estado y actualización del parque vehicular y la infraestructura de sistemas de combustión de lecho fijo, para lo cual es necesario compaginar esfuerzos de ambas industrias para alcanzar las metas propuestas.

A partir de la firma del Tratado de Libre Comercio entre México y Estados Unidos de Norteamérica, la industria petrolera en México ha adquirido el compromiso de elevar los estándares de calidad de sus productos, para lo cual es necesario integrar sistemas, combustibles y esquemas de calidad adecuados a los requerimientos de un mercado exigente y competitivo.

En México la compañía responsable de la producción de combustibles es Petróleos Mexicanos (PEMEX), la cual se identifica como empresa gubernamental con un mercado monopolístico orientada a la efectiva producción, distribución y refinación del petróleo y sus derivados.

Petróleos Mexicanos cuenta actualmente con 6 refinerías con una capacidad de refinación de 1.5 millones de barriles por día, dicha capacidad afianza su línea de producción de combustibles, productos que cumplen con especificaciones de calidad a nivel internacional, para ello ha integrado tecnologías novedosas, en donde se optimizan recursos y se maximizan rendimientos.

Respecto a estudios de efectividad en el aprovechamiento del petróleo, según datos de la Secretaría de Energía⁽⁹⁾ (SENER) se reportaron pérdidas del orden de 23 % durante la transformación (procesamiento) y transporte de los combustibles, adicionalmente un 13 % dedicado al autoconsumo por efectos de elevados requerimientos de energía en sus procesos de tratamiento, efecto que puede ser reducido al emplear tecnologías novedosas con menor requerimiento energético y mayor eficiencia en el balance de materia del proceso, aspectos que motivan a considerar que la selección adecuada de tecnologías es un factor relevante en el balance económico y ambiental de una refinería.

Antes de entrar al esquema de refinación básico (ver figuras 2.1 y 3.2), se hablará de algunos conceptos fundamentales.

El petróleo, materia prima en la fabricación de combustibles, ceras, lubricantes y productos químicos, es un líquido de aspecto aceitoso, menos denso que el agua, que químicamente está constituido de una mezcla de hidrocarburos líquidos en los que van disueltos otros cuerpos sólidos y gaseosos. Reciben el nombre de hidrocarburos por estar compuestos principalmente de hidrógeno y carbono, aunque también incluyen en sus moléculas pequeñas porciones de otros elementos como el nitrógeno, azufre, oxígeno y algunos metales.

La importancia de este recurso, llamado "oro negro", son las características de materia prima que permiten generar, a través de procesos de transformación industrial, productos de alto valor, como lo son combustibles, lubricantes, ceras, solventes, derivados petroquímicos y energía.

Dentro de los componentes metálicos, se tiene que hacer hincapié en la presencia y la cantidad de participación en la mezcla de hidrocarburos, pues estos, son una fuente de impurezas importantes, con lo cual se modifican las características del crudo, como son: peso molecular, grados API, densidad, etc. Sin embargo, se realza su presencia ya en el proceso de transformación, es decir, para realizar la conversión a fracciones del petróleo de mayor valor agregado se emplean diversos métodos y procesos, la mayor parte de estos involucran un agente químico de mucha importancia, denominado Catalizador.

El catalizador es un agente químico específico, para cada reacción y hasta para cada elemento, el cual en el proceso permite acelerar o retardar la velocidad con que se lleva a cabo, en el caso de que sea específico para cada elemento, permite la remoción selectiva de cierto elemento; pero la presencia de ciertos metales "envenenan" o contaminan al catalizador, en otras palabras, disminuye

su eficacia para el proceso, a continuación se mencionan los componentes metálicos presentes en el crudo:

TABLA 3.1. "Componentes Metálicos contenidos en el Aceite Crudo"⁽¹⁰⁾

Componentes metálicos	Concentración (partes por millón)
VANADIO	5 a 1500
NIQUEL	3 a 120
HIERRO	0.04 a 120
COBRE	0.2 a 12
COBALTO	0.001 a 12
SILICIO	0.1 a 5
MAGNESIO	1 a 2.5
CALCIO	1 a 2.5
ZINC	0.5 a 1
ALUMINIO	0.5 a 1
CERIO	0.001 a 0.6
TITANIO	0.001 a 0.4
CIRCONIO	0.001 a 0.4
ESTANO	0.1 a 0.3
PLOMO	0.001 a 0.2
MERCURIO	0.03 a 0.1
ESTRONCIO	0.001 a 0.1
BARIO	0.001 a 0.1
BORO	0.001 a 0.1
GALIO	0.001 a 0.1

Dentro de las miles de moléculas que conforman el petróleo, se han clasificado en familias como: parafinas, isoparafinas, olefinas, isolefinas, naftenos y aromáticos.; además de estos se encuentran compuestos complejos como los asfaltenos y las porfirinas, los cuales son parcialmente solubles en el resto de los componentes.

Dependiendo de la composición molecular del petróleo este puede ser clasificado como parafínico, nafténico e intermedio, ya que la relación entre compuestos aromáticos, nafténicos, parafínicos y olefínicos es diferente, el efecto de combinación de crudos también modifica sustancialmente su curva de destilación y por ende su densidad, que se toma como parámetro de clasificación, la cual se expresa en g/cm³ o °API (unidad que adopto la industria petrolera), la cual se relaciona de la siguiente manera: °API = 141.5 / (g/cm³) - 131.5 y la viscosidad, que es la medida de la resistencia del flujo de un fluido, (unidad de medición común el poise o el centipoise). De acuerdo a las propiedades mencionadas, el petróleo puede clasificarse de ligero a pesado.

En México, se cuentan con tres tipos de petróleo clasificados según su densidad, Olmeca (petróleo súper ligero), Istmo (petróleo ligero) y Maya (petróleo pesado). La figura 3.1 muestra la clasificación del petróleo según su densidad y viscosidad.

CLASIFICACION DEL PETROLEO POR VISCOSIDAD Y DENSIDAD

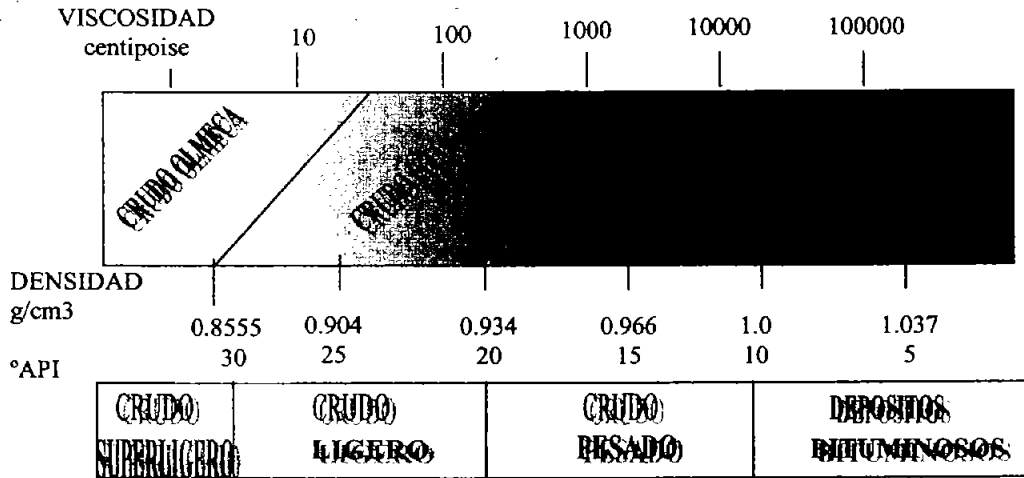


Fig. 3.2 – Clasificación del Petróleo de acuerdo a la viscosidad y la densidad.

Nota: Como se puede observar, las especies de betumen, son especies de densidad y viscosidad superior.

En la actualidad, se presenta procesamientos de petróleo con mayor requerimiento en la aplicación de esquemas de tipo pesado, ya que las reservas en el mundo se han incrementado en este tipo de crudo, en la tabla 3.1.c., se muestra las reservas de petróleo a nivel mundial:

TABLA 3.2. "RESERVAS MUNDIALES DEL PETROLEO 1994 – 2000"⁽⁹⁾

PAIS	1994	1996	1998	2000
Arabia Saudita	261.2	261.2	261.5	261.5
Argelia	9.2	9.2	9.2	9.2
Estados Unidos de Norteamérica	23.7	22.5	22.0	22.5
Inglaterra	4.6	4.3	5.0	5.2
México	50.8	48.8	47.8	46.6
Venezuela	63.3	64.5	71.7	72.6

Los datos reportados tienen unidades de miles de millones de barriles.

Fuente: Publicaciones electrónicas de SENER.

En México, los reportes estadísticos muestran una producción de 3.4 millones de barriles por día, parte de aquí se destina a refinación 1.5 millones y otra

parte a exportación con 1.75 millones de barriles diarios, lo que se representa en tipo de crudo lo siguiente: Crudo Tipo Maya con una exportación del 62 %, de Crudo Tipo Olmeca un 27 % y el Crudo Tipo Istmo con 11 %.

Cada vez es más indispensable contar con procesos más eficientes y económicos que puedan procesar crudos pesados, pues la mayor parte de reservas son de crudos pesados.

Del consumo final en México, se destina un 93.6 % para el sector energético y el restante 6.4 % al sector no energético, esta clasificación es basa en el tipo de energético. El desglose del consumo energético según el tipo de energético en general, se dio de la siguiente manera, según la tabla 3.3.:

TABLA 3.3 "CONSUMO ENERGETICO SEGÚN EL TIPO DE ENERGETICO"⁽⁹⁾

TIPO DE ENERGETICO	PARTICIPACION PORCENTUAL	PARTICIPACION EN UNIDADES ENERGETICAS
Gasolina y Naftas	25.2 %	957 PJ
Diesel	15 %	567 PJ
Gas Natural	14 %	514 PJ
Gas Licuado	11 %	425 PJ
Combustóleo	7 %	270 PJ
Querosenos	3 %	117 PJ
Coque	2.5 %	93 PJ

El resto se reporta como Electricidad 14.3 % y un 8 % como Biomasa, las unidades energéticas están referidas en PJ = PetaJoules ($1 \cdot 10^{15}$ Joules)

Como se mencionó anteriormente, la tecnología va encaminada al aprovechamiento de los crudos pesados, pues en México reporta reservas del 60% de Crudo Maya (crudo pesado), para obtener fracciones de mayor valor agregado o también como cargas para alimentar a procesos donde se obtengan productos de mayor valor.

Para ello, se realiza un monitoreo de las características de los crudos pesados, es decir, se realizan pruebas analíticas para determinar su rendimiento o conversión a productos ligeros, para lo cual una prueba de suma importancia que se realiza a crudos y/o fracciones pesadas, es la destilación ASTM-D1160, la cual se explica mas a delante a detalle.

A continuación se muestra en la figura 3.2, el Esquema Básico de Refinación del Petróleo⁽¹⁰⁾, con productos, subproductos, materia prima y el sector manufacturero al que afecta:

ESQUEMA BASICO DE LA REFINACION DEL PETROLEO, PRODUCTOS, SUBPRODUCTOS Y DERIVADOS.

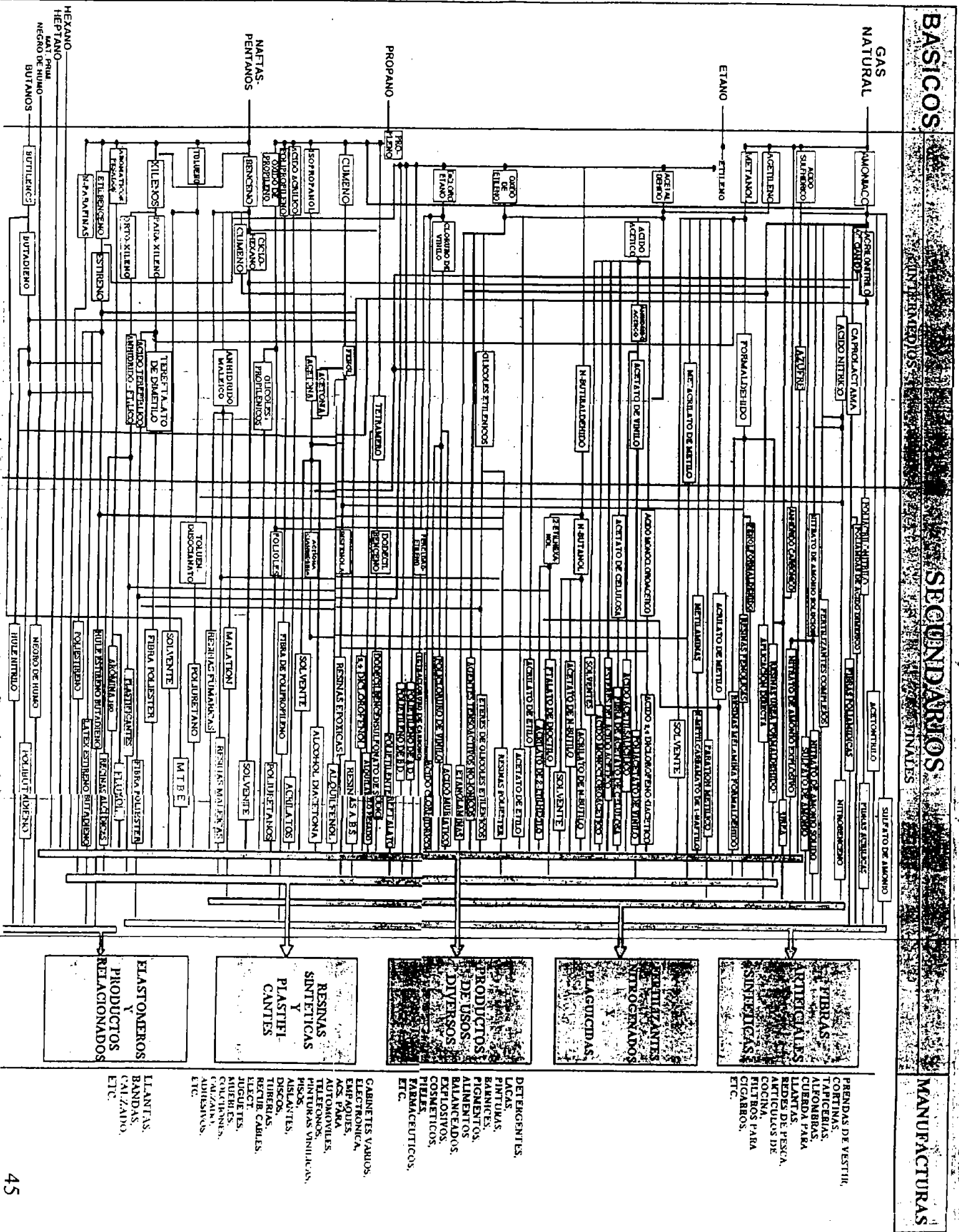


Fig. 32 Esquema general de productos y subproductos de refinación del petróleo en México.

3.2 METODOS ASTM PARA LA DESTILACION DEL PETROLEO

Los métodos ASTM son pruebas de determinación de características de destilación de productos de petróleo y fracciones que se pueden descomponer si son destiladas a presión atmosférica. Los métodos ASTM que se relacionan para realizar destilaciones, son los siguientes:

3.2.1 METODO ASTM-D2892

Método ASTM-D 2892, Método de Prueba Estándar para Destilación de Petróleo Crudo (Columna de 15 Platos Teóricos)

Este método de prueba describe el procedimiento para la destilación de petróleo crudo estabilizado a una temperatura de corte final de 400°C AET (Temperatura Atmosférica Equivalente). El método de prueba emplea una columna de fraccionamiento que tiene una eficiencia de 14 a 18 platos teóricos operados en una relación de reflujo de 5:1. Los criterios de desempeño necesarios para el equipo son especificados. Algunos ejemplos típicos de captación del aparato son presentados en forma esquemática. Este método de prueba ofrece un compromiso entre eficiencia y tiempo para facilitar la comparación de datos de destilación entre laboratorios. El método de prueba detalla procedimientos para la producción de un gas licuado, fracciones destiladas y residuo de calidad estandarizada en donde datos analíticos pueden ser obtenidos, y la determinación de productos por encima de las fracciones ambas por masa y volumen.

De la información anterior una gráfica de temperatura contra porcentaje de masa destilada puede ser producida. Esta curva de destilación corresponde a una técnica de laboratorio que es definida en 15/5 (15 platos teóricos de la columna, 5:1 relación de reflujo) o TBP (Punto de Ebullición Verdadero). Una muestra pesada de 1 a 30 L de petróleo crudo estabilizado es destilada a una temperatura máxima de 400°C AET (Temperatura Atmosférica Equivalente) en una columna de fraccionamiento teniendo una eficiencia a reflujo total de al menos 14 pero no mayor que 18 platos teóricos. Una relación de reflujo de 5:1 es mantenida en toda la presión de operación, excepto en la operación a más bajas presiones entre 0.674 y 0.27 kPa (5 y 2 mm Hg) a una relación de reflujo de 2:1 es opcional. En pruebas de cooperación o en casos de disputa, los escenarios de baja presión, las relaciones de reflujo, y las temperaturas de punto de corte de temperatura, deben ser acordados mutuamente por las partes interesadas al comienzo de la destilación.

Este método de prueba es uno de un número de pruebas dirigidas a un aceite crudo para determinar su valor. El proporciona un estimado de los productos de

fracciones de diversos rangos de ebullición y son por lo tanto valiosos en discusiones técnicas de una naturaleza comercial.

Este método de prueba corresponde a la eficiencia de destilación estándar de laboratorio referido como 15/5. Las fracciones producidas pueden ser analizadas como productos o subproductos para estudios analíticos, de ingeniería y evaluaciones de calidad. La preparación y evaluación de mezclas no forman parte de este método de prueba.

Este método de prueba puede ser usado como una herramienta analítica para examen de otras mezclas de petróleo con la excepción de LPG, naftas muy ligeras, y mezclas con punto inicial de ebullición por encima de 400 °C.

3.2.2 METODO ASTM-D5236

Método ASTM-D5236, Método de Prueba Estándar para Destilación de Mezcla de Hidrocarburos Pesados (Método De Vacío Potstill).

Este método de prueba cubre el procedimiento para la destilación de mezclas de hidrocarburos pesados que tienen puntos de ebullición inicial mayor a 150°C (300°F); por ejemplo aceites crudos, destilados de petróleo, residuos, y mezclas sintéticas. Este método utiliza un Potstill con una baja caída de presión a la entrada del separador, operado bajo condiciones de total apertura. Este método de prueba detalla los procedimientos para la producción de fracciones de destilado de calidad estandarizada en el gasóleo y en el rango de aceites lubricantes, así como en la producción de residuos estándar. En adición, proporciona datos para la determinación de las curvas de destilación estándar a la temperatura atmosférica equivalente lo más arriba posible por destilación convencional.

La temperatura atmosférica equivalente (AET) máxima permitida es dependiente de la tolerancia de calor de la carga. Para más muestras, una temperatura arriba de 565°C (1049°F) puede ser obtenida. Este máximo será significativamente más bajo para muestras sensitivas al calor (ejemplo, residuos pesados) y podría ser algo alto para muestras no sensitivas al calor.

Este método es uno de un número de pruebas dirigidas a mezclas de hidrocarburos pesados para caracterizar estos materiales para una refinería ó un comprador. Provee una estimación de las producciones de fracciones de varios rangos de ebullición.

Las fracciones hechas por este método pueden ser utilizadas sólo o en combinación con otras fracciones para producir muestras para estudios analíticos y evaluaciones de calidad.

Los residuos a ser utilizados en la elaboración de asfaltos, pueden también ser hechos, pero no siempre puede ser conveniente. El calor proporcionado en este método es muy grande, y puede alterar alguna de las propiedades de la carga.

3.2.3 METODO ASTM-D1160

Método ASTM-D 1160, Método de Prueba Estándar para Destilación de Productos de Petróleo a Presión Reducida.

Este método de prueba se realiza a presiones reducidas, el rango de puntos de ebullición para productos del petróleo que pueden ser parcial o completamente vaporizados a una temperatura máxima de líquido de 400°C. La muestra se destila a una presión exactamente controlada entre 0.13 y 6.7 Kpa (1 y 50 mmHg) bajo condiciones diseñadas para proporcionar aproximadamente 1 plato teórico de fraccionamiento.

La destilación denominada ASTM D-1160, se puede llevar a cabo manualmente o automáticamente, los accesorios necesarios para efectuar varían, pero más adelante se dará la descripción general para poder realizar la destilación.

CAPITULO IV

METODO DE DESTILACION ASTM- D 1160

METODO DE PRUEBA ESTANDAR PARA DESTILACION DE PRODUCTOS DE PETROLEO A PRESION REDUCIDA.

Designación: D 1160 - 02

Método de Prueba Estándar para Destilación de Productos de Petróleo a Presión Reducida^a

Este estándar es emitido bajo la designación fija D 1160; el número inmediato que sigue a la designación indica el año de adopción original o, en el caso de revisión, el año de última revisión. Un número en paréntesis indica el último año de reaprobación. Un símbolo épsilon (ϵ) indica un cambio editorial desde la última revisión o reaprobación.

Este estándar ha sido aprobado para su uso por agencias del Departamento de Defensa de los Estados Unidos de Norteamérica.

4.1 ALCANCE

- 4.1.1 Este método de prueba cubre la determinación, a presiones reducidas, del rango de puntos de ebullición para productos de petróleo que pueden ser parcial o completamente vaporizados a una temperatura máxima de líquido de 400°C. Ambos, un método manual y un método automático son especificados.
- 4.1.2 En casos de controversia, el arbitraje del método de prueba es el manual del método de prueba a una presión mutuamente acordada.
- 4.1.3 Los valores declarados en unidades SI deben ser consideradas como el estándar. Los valores en paréntesis son solamente para información.
- 4.1.4 Este estándar no tiene el propósito de dirigir todos los problemas de seguridad, si acaso, asociarlos con su uso. Esta es responsabilidad del usuario de este estándar para establecer seguridad apropiada y prácticas saludables y determinar la aplicabilidad de limitaciones reguladoras previas a su uso. Para declaraciones específicas de riesgo, ver 4.6.1.4, 4.6.1.8.1, 4.10.11 y 4.A3.2.1.

^a Este método de prueba está bajo la jurisdicción del Comité ASTM D02 en Productos de Petróleo y Lubricantes y es el directamente responsable del Subcomité D02.08 en Volatilidad.

La edición actual fue aprobada el 10 de Enero, 2002. Publicada en Marzo 2002. Originalmente publicada como D 1160 – 51T. Última edición previa D 1160 – 99.

4.2 DOCUMENTOS RECOMENDADOS

4.2.1 *Estándares ASTM:*

D 613 Método de Prueba para Número de Cetano de Aceite Diesel Combustible^b

D 1193 Especificación para Agua de Reacción^c

D 1250 Guía para Tablas de Medida de Petróleo^d

D 1298 Prácticas para Densidad, Densidad Relativa (Gravedad Específica), o Gravedad API de Petróleo Crudo y Productos Líquidos de Petróleo por Método de Hidrómetro^d

D 4052 Método de Prueba para Densidad y Densidad Relativa de Líquidos por Densímetro Digital^e

D 4057 Prácticas para Muestreo Manual de Petróleo y Productos de Petróleo^e

D 4177 Prácticas para Muestreo Automático de Petróleo y Productos de Petróleo^e

4.3 TERMINOLOGIA

4.3.1 *Descripción de Términos Específicos de este Estándar:*

4.3.1.1 *Temperatura Atmosférica Equivalente (AET)* – Es la temperatura convertida desde la temperatura observada usando la ecuación 4.A7.1. La AET es la temperatura de destilación esperada si la destilación fuera realizada a presión atmosférica y no hubiera descomposición térmica.

4.3.1.2 *Punto Final (PF) o Punto Final de Ebullición (PFE)* – Es la máxima temperatura de vapor alcanzada durante la prueba.

^b Libro Anual de Estándares ASTM, Vol. 05.04

^c Libro Anual de Estándares ASTM, Vol. 11.01

^d Libro Anual de Estándares ASTM, Vol. 05.01

^e Libro Anual de Estándares ASTM, Vol. 05.02

4.3.1.3 *Punto Inicial de Ebullición (PIE)* - La temperatura del vapor que es observada en el instante de la primera gota de condensado que cae desde el extremo más bajo del tubo de condensador.

4.3.1.3.1 *Discusión* – Cuando una cadena es añadida al extremo del goteo, la primera gota caerá y correrá por la cadena. En aparatos automáticos, el instrumento de detección de la primera gota será localizado prácticamente cerca del extremo del inferior del condensador del goteo.

3.1.4 *Punto de derrame* – el punto más alto de la junta interna de la columna de destilación y la sección de condensado de la columna empacada ensamblada.

4.4 RESUMEN DEL METODO DE PRUEBA

4.4.1 La muestra es destilada a una presión exactamente controlada entre 0.13 y 6.7 kPa (1 y 50 mm Hg) bajo condiciones que son diseñadas para proporcionar aproximadamente 1 plato teórico de fraccionamiento. Los datos son obtenidos desde el punto inicial de ebullición, al punto final de ebullición y se elabora una curva de destilación relacionando el por ciento de volumen destilado y la temperatura atmosférica equivalente del punto de ebullición.

4.5 SIGNIFICADO Y USO

4.5.1 Este método de prueba es usado para la determinación de las características de destilación de productos de petróleo y fracciones que se pueden descomponer si son destiladas a presión atmosférica. Este rango de ebullición, obtenido a condiciones diseñadas para obtener aproximadamente 1 plato teórico de fraccionamiento, puede ser usado en cálculos de ingeniería para el diseño de equipos de destilación, para preparar mezclas apropiadas para propósitos industriales, para cumplir con reglamentos reguladores, para determinar la conveniencia del producto como alimentación a un proceso de refinación, o para servicio de otros propósitos.

4.5.2 El rango de ebullición es directamente relacionado con la viscosidad, la presión de vapor, valor de calentamiento, el peso molecular promedio, y muchas otras propiedades químicas, físicas y mecánicas. Algunas de estas propiedades pueden ser un factor determinante en la conveniencia del producto para su aplicación planeada.

4.5.3 Las especificaciones de productos de petróleo a menudo incluyen límites de destilación basada en datos por este método de prueba.

4.5.4 Muchas correlaciones de ingeniería de diseño han sido desarrolladas con datos de este método de prueba. Estos métodos correlativos son usados ampliamente en la práctica actual de la ingeniería.

4.6 APARATO

4.6.1 *Aparato de destilación a vacío,*

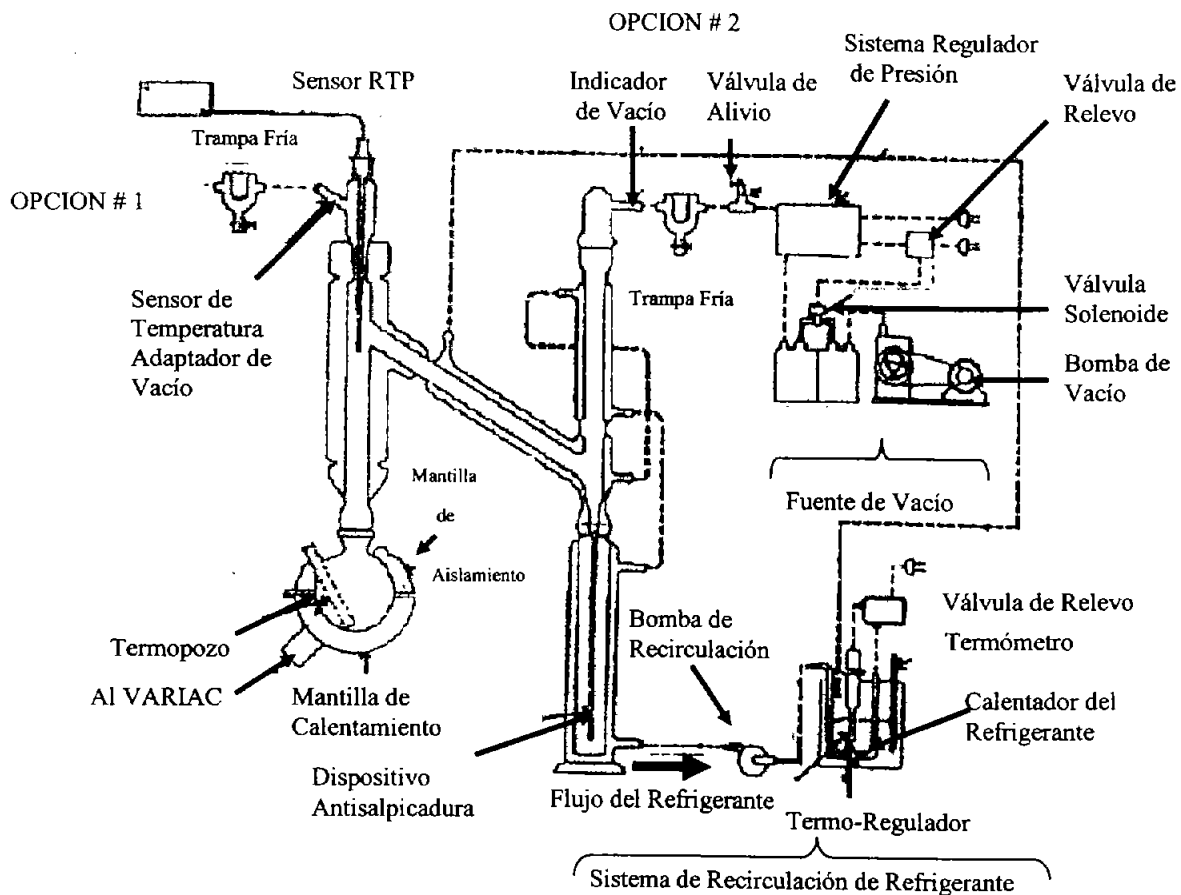
Como se observa esquemáticamente en la Fig. 4.1, consiste en parte de los componentes descritos abajo más otros que aparecen en la Fig. 4.1 pero no son especificados, ambos como para diseño o funcionamiento. Algunas de estas partes no son esenciales para obtener resultados satisfactorios desde las pruebas pero son componentes deseables del juego de partes para el propósito de promover el uso eficaz del aparato y la facilidad de esta operación. Ambas versiones, manual y automática del aparato deben tener los requisitos siguientes. Requisitos adicionales para el aparato automático pueden ser encontrados en el Anexo4. A9.

4.6.1.1 *Matraz de Destilación,*

De 500 mL de capacidad, hecho de vidrio de borosilicato o de cuarzo conforme a las dimensiones dadas en la Fig. 4.2 o Fig. 4.3 y teniendo una mantilla de calentamiento con buen aislamiento. Estas dimensiones pueden variar ligeramente por el fabricante, y no son consideradas dimensiones críticas, con la excepción de la posición del extremo del termopar, y el diámetro interno de la conexión de la columna de destilación no será menor que el diámetro interno de la columna de destilación. El uso del termopar puede ser reemplazado por una probeta de temperatura encapsulada y el segundo lado del cuello está presente en matraces comerciales disponibles usados en este método de prueba.

4.6.1.2 *Columna Ensamblada con Chaqueta de Vacío,*

Fabricada de vidrio de borosilicato, consistiendo de un cabezal de destilación y una sección de condensador asociada como se ilustra en el dibujo dimensional, Fig. 4.4 El cabezal será encerrado en una chaqueta de vacío de vidrio completamente plateada con un vacío permanente de menos de 10^{-5} Pa (10^{-7} mm Hg) (Nota 1).



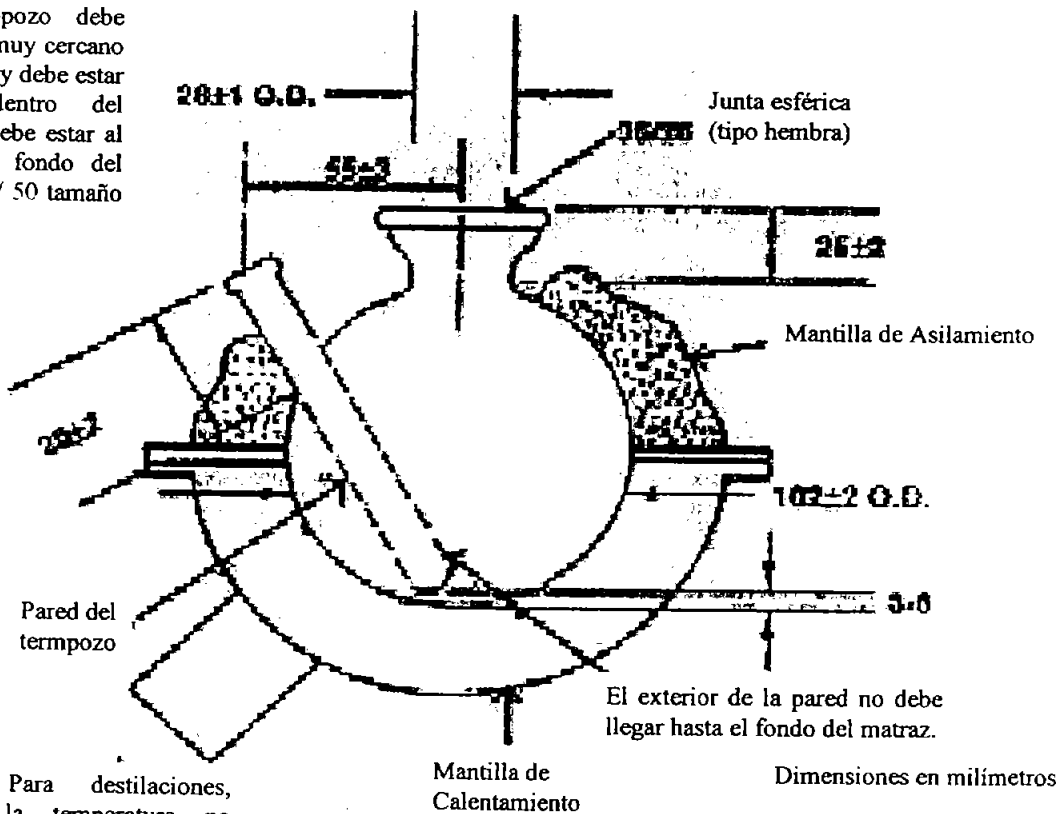
Nota: La trampa fría puede colocarse después del transductor de presión, como lo indica la opción # 2; si se desea, el diseño del transductor puede ser parecido a la opción # 1, acompañado de un manómetro Mcloed junto con vapor para su protección.

Figura No. 4.1 "Esquema del Equipo ASTM - D - 1160"

La sección unida del condensador será encerrada en chaquetas de agua como se ilustra y tendrá un adaptador arriba para la conexión a la fuente de vacío. Una cadena de goteo-ligero colgará desde la línea de goteo del condensador a un punto 5 mm debajo de la marca de 10 mL del receptor

como se muestra en la Fig. 4.5 Alternativamente, en lugar de la cadena metálica de goteo, un aditamento metálico puede ser usado como canal La sección unida del condensador será encerrada en chaquetas de agua como se ilustra y tendrá un adaptador arriba para la conexión a la fuente de vacío. Una cadena de goteo-ligero colgará desde la línea de goteo del condensador a un punto 5 mm debajo de la marca de 10 mL del receptor como se muestra en la Fig. 4.5 Alternativamente, en lugar de la cadena metálica de goteo, un aditamento metálico puede ser usado como canal del destilado hacia la pared del receptor. Este aditamento puede ser fijado al goteador del condensador como se muestra en la Fig. 4.5 o también puede ser situado en el cuello del receptor.

El Termopozo debe colocarse muy cercano a la pared y debe estar sellado dentro del matraz o debe estar al centro del fondo del matraz 10 / 50 tamaño de la junta.



Nota: Para destilaciones, donde la temperatura no excede 400°C, el Termopozo de pared puede omitirse.

Figura No. 4.2 "Matraz de destilación y mantilla de calentamiento"

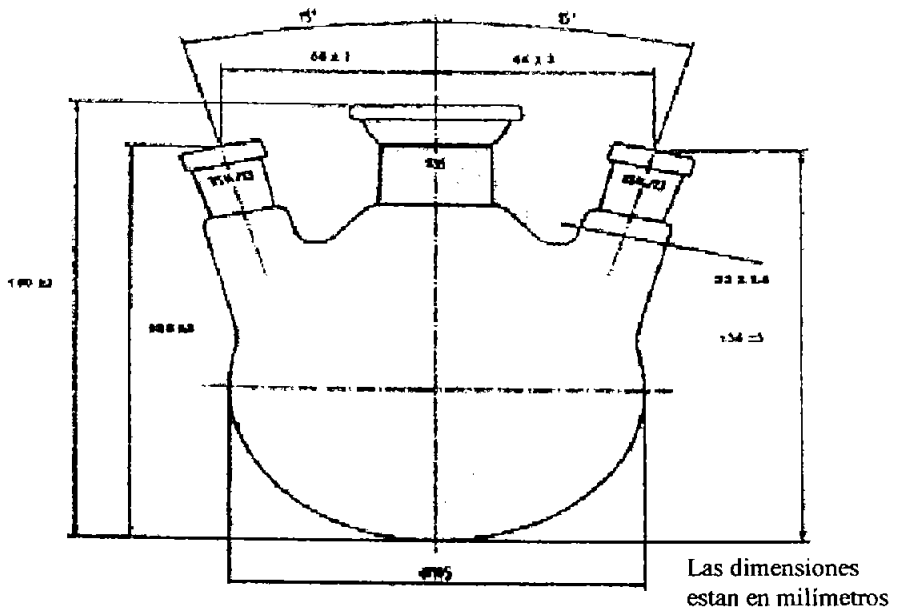


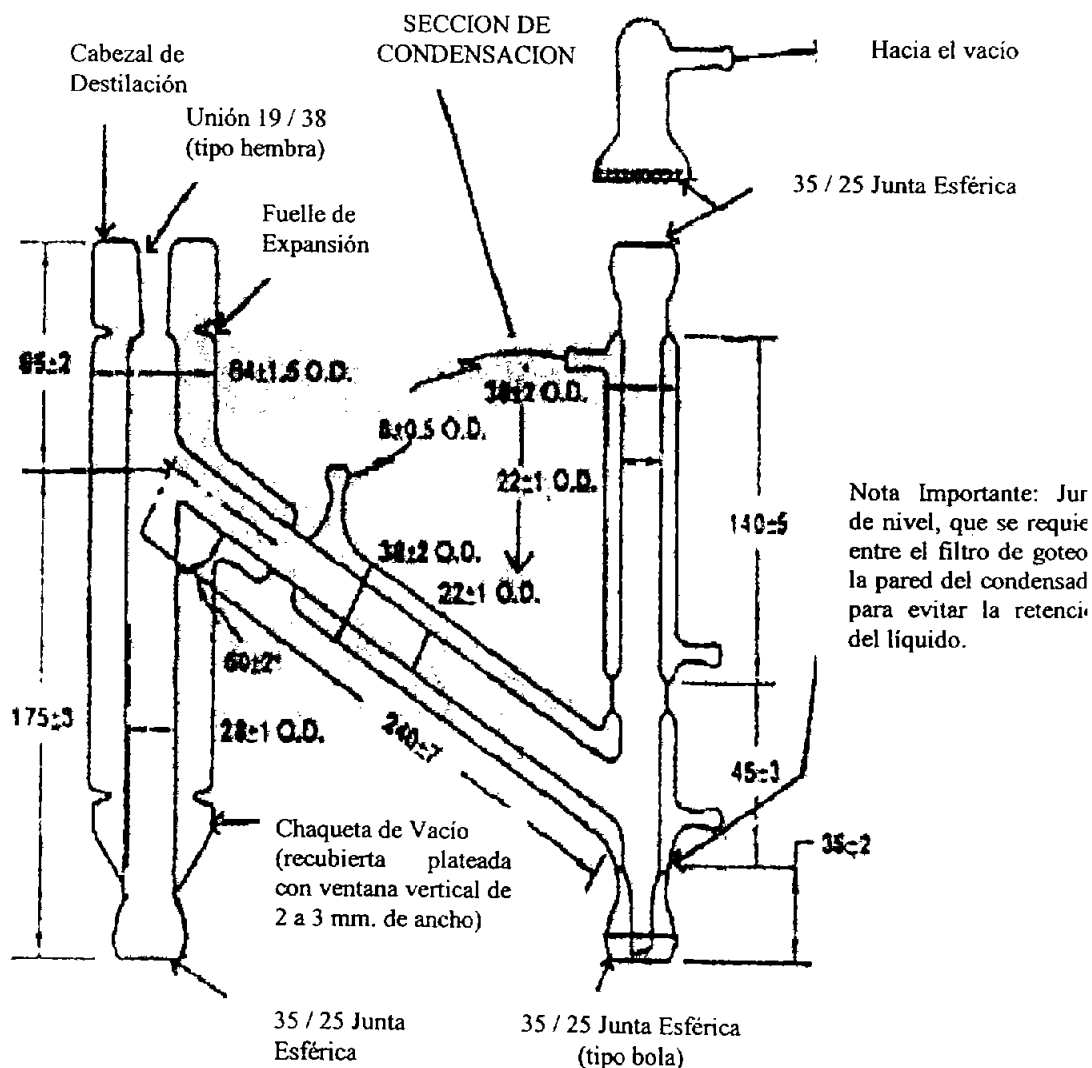
Figura No. 4.3 "Matraz de Destilación con capacidad de 500 mL"

NOTA 1 - No hay método simple para determinar el vacío en la chaqueta una vez que ha sido sellada completamente. Un carrito Tesla puede ser usado, pero la chispa puede crear un agujero de alfiler en una parte débil en la chaqueta. Incluso el más ligero agujero de alfiler o rajadura no detectable a primera vista no permitirá el vacío en la chaqueta.

4.6.1.3 Instrumento Medidor de la Temperatura del Vapor

Señal asociada condicionando y procesando instrumentos (Anexo 4.A1) para la medida de la temperatura del vapor. El sistema puede producir lecturas con una exactitud de ± 0.5 °C sobre el rango de 0 a 400 °C y tiene un tiempo de respuesta menor de 200 s. Como se describe en el Anexo 4.A2. La localización del sensor de la temperatura del vapor es extremadamente exigente. Como se muestra en la figura 4.6, el elemento sensor debe ser centrado en el cuello con su extremo sensor a 3 ± 1 mm abajo del punto de derrame (ver 4.3.1). El instrumento medidor de la temperatura del vapor puede ser de configuraciones diferentes

dependiendo si es una resistencia de platino en vidrio o metal, o si es un termopar en vidrio o metal.



Nota Importante: Jur de nivel, que se requie entre el filtro de goteo la pared del condensad para evitar la retenci del líquido.

Figura No. 4.4 "Ensamble de la columna y la chaqueta de vacío"

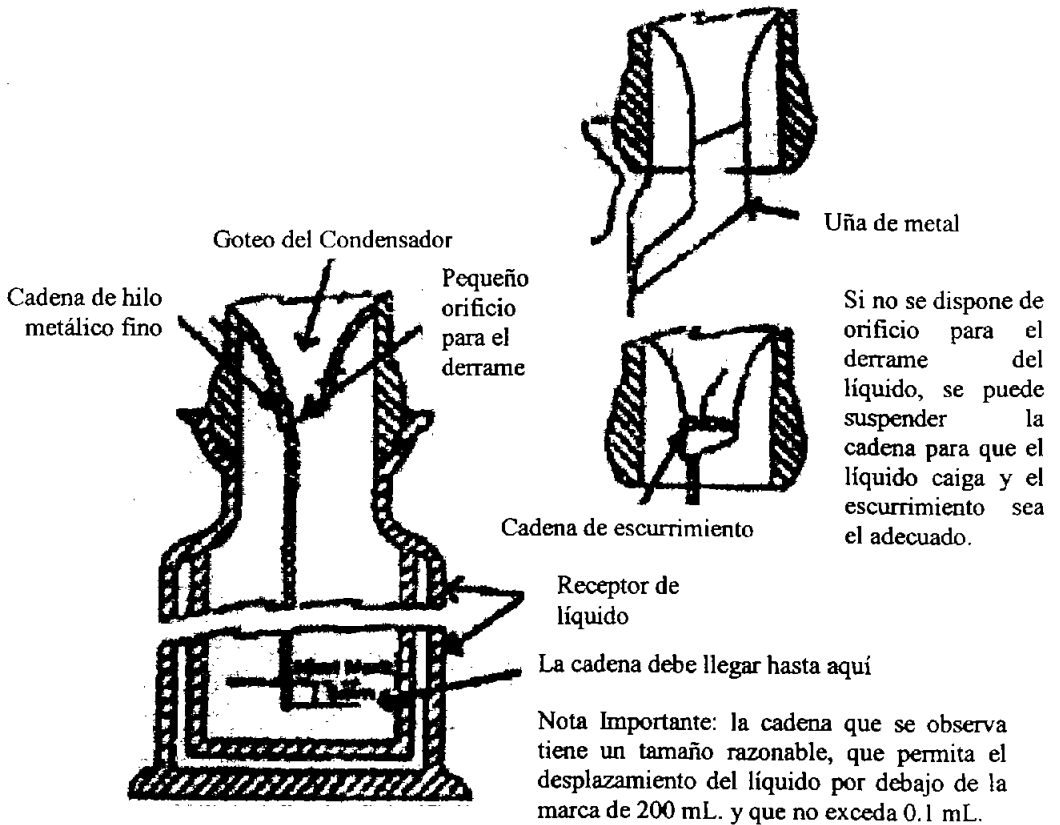


Figura No. 4.5 "Descripción de la cadena de goteo"

Las figuras 4.7 y 4.8 muestran el posicionamiento apropiado de estos dos tipos en relación con el punto de derrame. En instrumentos de resistencia vidrio platino el extremo de la espiral arrollada en el extremo del sensor, en termopares en este extremo de la junta del termopar, en aparatos metálicos encaquetados esto es 1 ± 1 mm arriba del fondo del instrumento.

El procedimiento de alineación se describe en el Apéndice 4.X1. El instrumento medidor de la temperatura de vapor deberá ser montado a través de un anillo de compresión tipo sello que se encuentra en el

extremo de la junta de vidrio del adaptador vacío sensor o unido en una junta a la columna de destilación. En algunas configuraciones de columnas de destilación, el adaptador de vacío al extremo de la columna de destilación, puede ser omitido. En este caso, la posición del dispositivo medidor de la temperatura del vapor puede ser ajustado como se ha establecido. El sensor de temperatura de ebullición puede ser un termopar o PRT y también debe calibrado como se anota arriba.

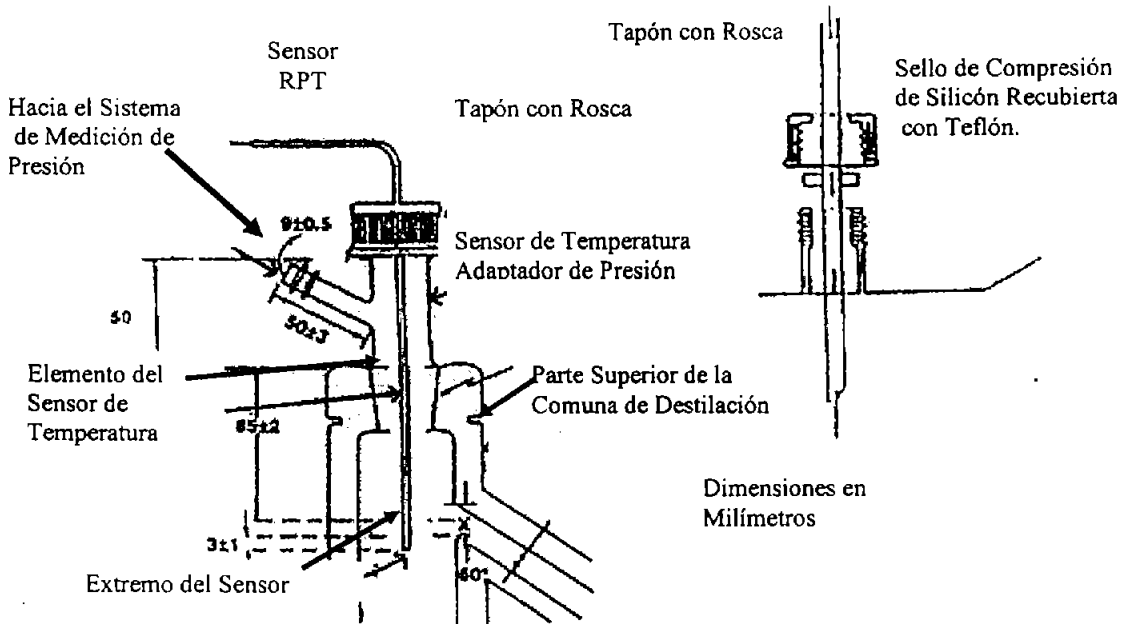


Figura No. 4.6 "Descripción del Sensor de Temperatura"

4.6.1.4 Receptor de vidrio de borosilicato,

Conforme a las dimensiones mostradas en la Fig. 4.9. el receptor es parte de una unidad automática y es montada en una cámara controlada térmicamente, la chaqueta no es requerida. (**Precaución** - Las partes de vidrio del aparato son sometidas a condiciones térmicas severas y, para disminuir las probabilidades de falla durante una prueba, solamente el equipo mostrado puede ser usado libre de torceduras bajo luz polarizada).

4.6.1.5 Medidor de Vacío,

Debe ser capaz de medir presiones absolutas con una exactitud de 0.01 kPa en el rango debajo de 1 kPa absoluto y con una exactitud de 1 % encima de esta presión. El medidor McLeod puede lograr esta exactitud cuando se usa correctamente, pero un manómetro de mercurio permitirá esta exactitud solo abajo de una presión de más o menos 1 kPa y luego solamente cuando se lee con un buen catetómetro (un instrumento basado en un telescopio montado en un vernier con escala para determinar niveles muy exactos). Un medidor electrónico tal como el Baratron es satisfactorio cuando está calibrado desde un medidor McLeod pero debe ser recalibrado periódicamente como se describe en el Anexo 4.A3. Un setup de calibración de presión apropiado se ilustra en la Fig. 4.A3.1 no se recomiendan medidores de vacío basados en alambres calientes, radiación, o detectores de conductividad.

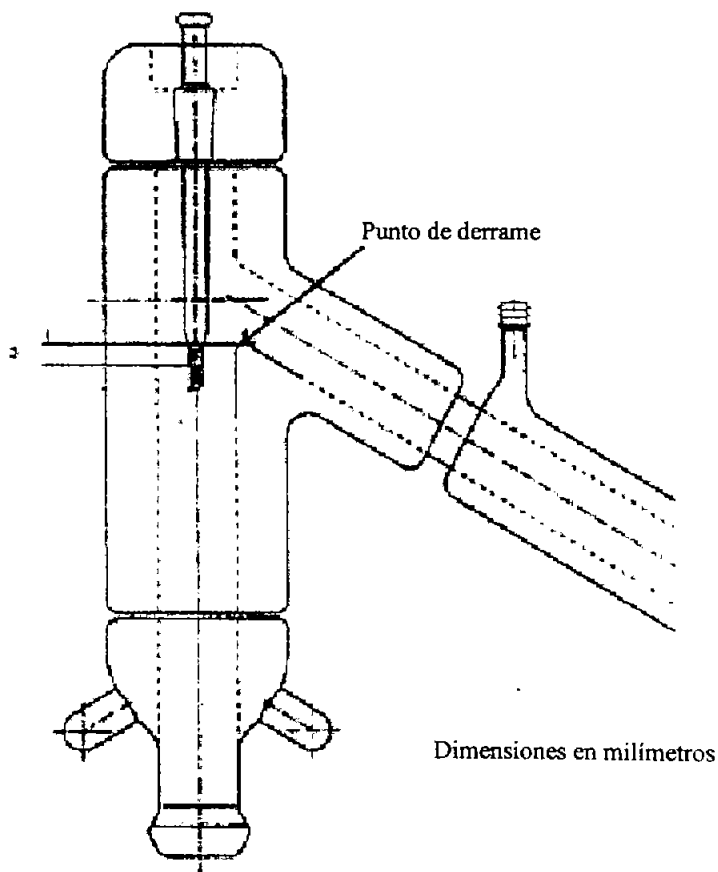


Figura No. 4.7 "Dispositivo de medición de temperatura con resistencia de platino"

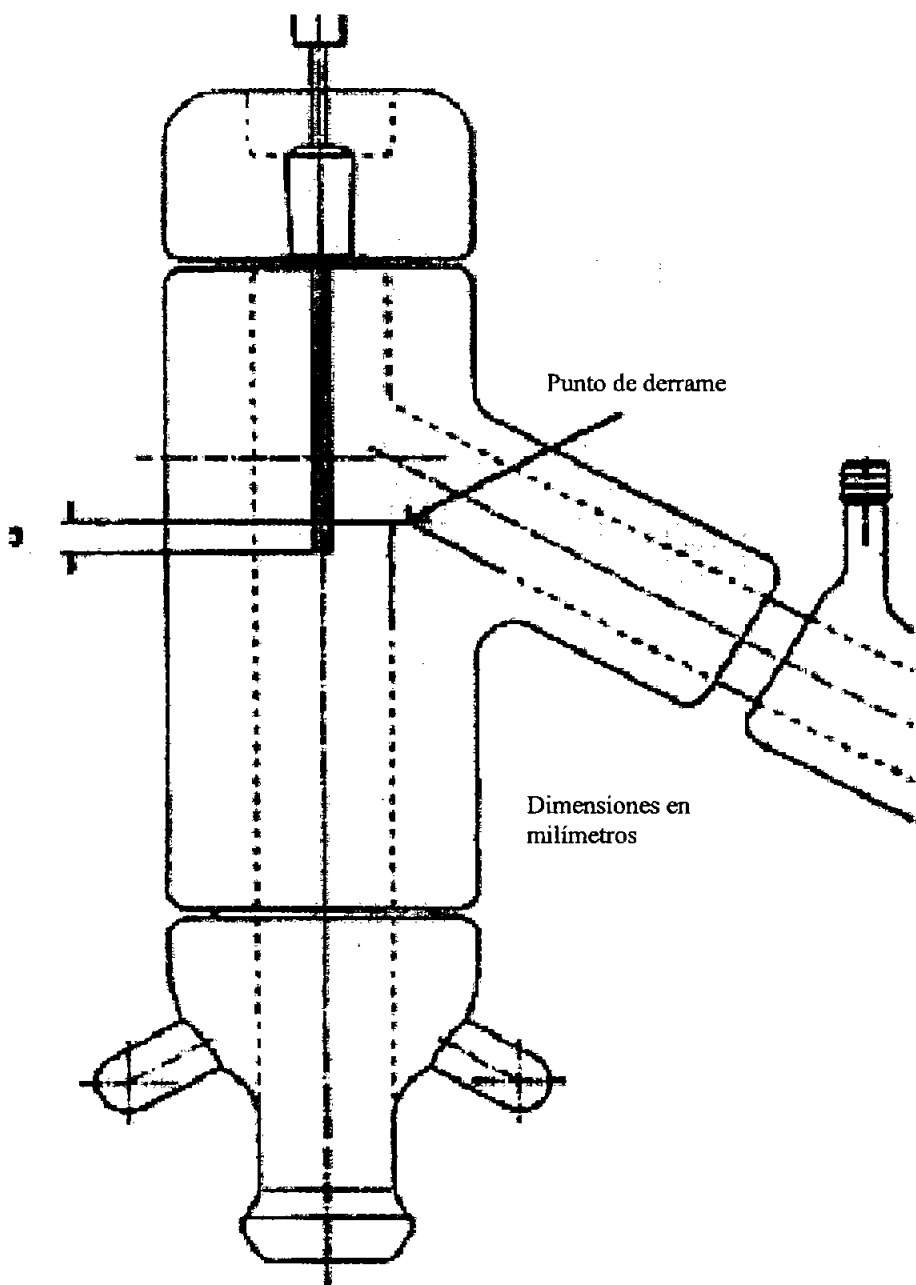
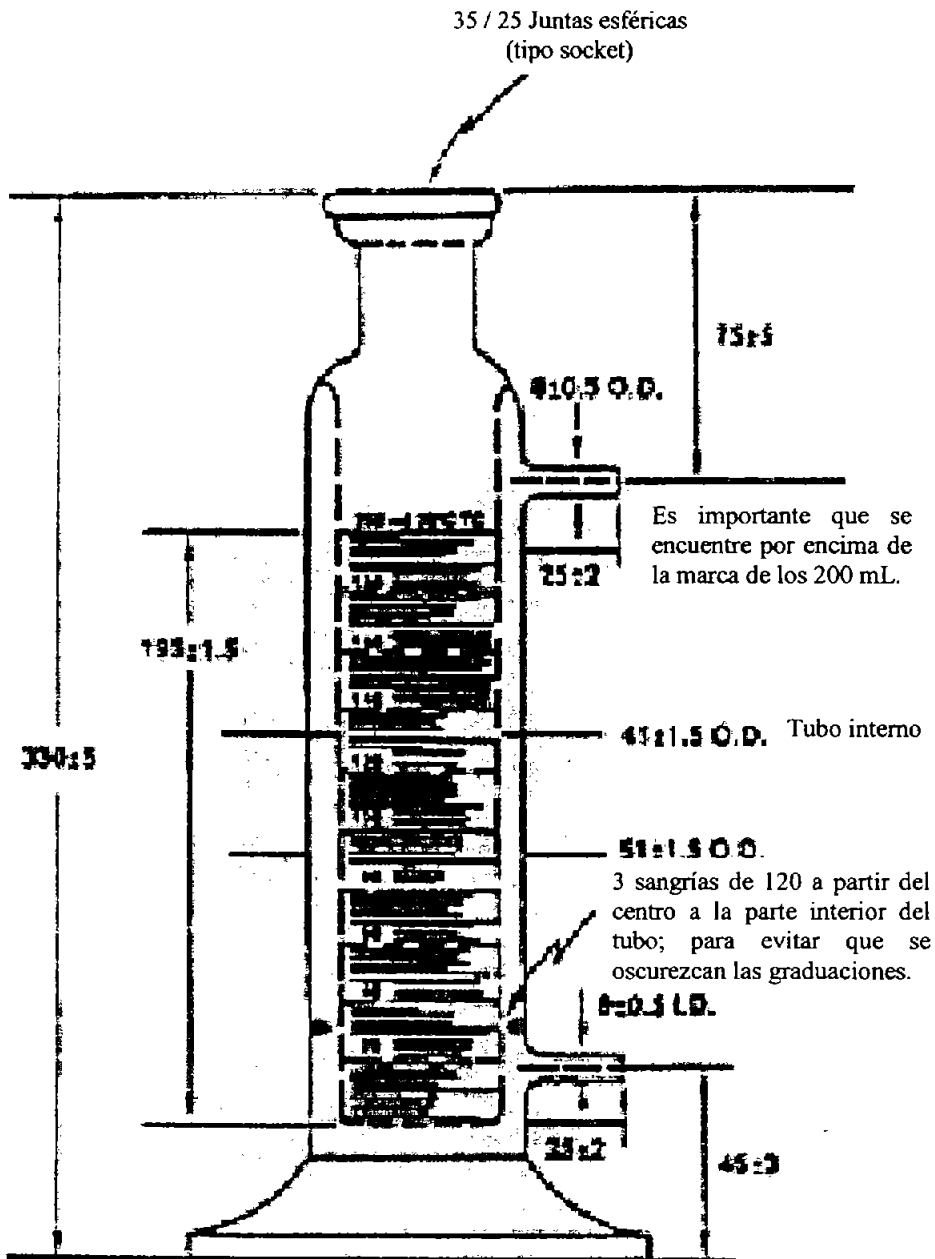


Figura No. 4.8 "Dispositivo de medición de temperatura en la parte superior"



Nota Importante: Para equipos automatizados, no se requiere la chaqueta, siempre y cuando el receptor tenga termostato. Si la chaqueta es empleada, las conexiones no deben interferir en las graduaciones de la lectura.

Figura No. 4.9 "Receptor de destilado"

4.6.1.5 *Medidor de Vacío,*

Debe ser capaz de medir presiones absolutas con una exactitud de 0.01 kPa en el rango debajo de 1 kPa absoluto y con una exactitud de 1 % encima de esta presión. El medidor McLeod puede lograr esta exactitud cuando se usa correctamente, pero un manómetro de mercurio permitirá esta exactitud solo abajo de una presión de más o menos 1 kPa y luego solamente cuando se lee con un buen catetómetro (un instrumento basado en un telescopio montado en un vernier con escala para determinar niveles muy exactos). Un medidor electrónico tal como el Baratron es satisfactorio cuando está calibrado desde un medidor McLeod pero debe ser recalibrado periódicamente como se describe en el Anexo 4.A3. Un setup de calibración de presión apropiado se ilustra en la Fig. 4.A3.1 no se recomiendan medidores de vacío basados en alambres calientes, radiación, o detectores de conductividad.

Nota 2 – Instrumentos apropiados para medir la presión del sistema durante la prueba son el tensímetro o un medidor de presión electrónico, proporcionado si la salida es trazable para una primera medición, tal como el medidor McLeod no inclinable.

4.6.1.5.1 Conectar el medidor de vacío al tubo lateral del sensor de temperatura/adaptador de vacío de la columna de destilación (preferentemente localizado) o a un lado del tubo del sensor de temperatura/adaptador de vacío del condensador cuando se monte el aparato. Las conexiones serán tan cortas en longitud como sea posible y tienen un diámetro interno no menor de 8 mm.

4.6.1.6 *Sistema Regulador de Presión,*

Debe ser capaz de mantener la presión constante del sistema en 0.01 kPa a presión de 1 kPa absoluto o menos y dentro del 1 % de presión absoluta a 1 kPa o más alta. Equipo apropiado para este propósito es descrito en el Anexo 4.A4. Conectar el sistema regulador de presión al tubo en el extremo del condensador cuando se monte el aparato. Las conexiones serán tan cortas en longitud como sea posible y tienen un diámetro interno no menor de 8 mm.

4.6.1.7 *Fuente de Vacío,*

Puede consistir de, por ejemplo, 1 o más bombas de vacío y varios depósitos de oleada, capaz de mantener la presión constante dentro 1 % sobre el rango completo de la presión de operación. Un adaptador de vacío es usado para conectar la fuente al extremo del condensador (Fig. 4.1) con tubo de 8 mm ID o más grande y tan corto como sea práctico. Una bomba de un solo paso de al menos 850 L/min. (30 cfm) de

capacidad a 100 kPa es apropiada como una fuente de vacío, pero una bomba de doble paso similar o mejor capacidad es recomendada si las destilaciones son realizadas abajo de 0.5 kPa. Depósitos de oleada de al menos 5 L capacidad son recomendados para reducir fluctuaciones de presión.

4.6.1.8 *Trampas frías:*

4.6.1.8.1 Trampa fría montada entre el extremo del condensador y la fuente de vacío para recobrar los componentes ligeros ebulviendo en el destilado que no son condensados en la sección de condensación. Esta trampa será enfriada con un refrigerante capaz de mantener la temperatura de la trampa debajo de -40 °C. Nitrógeno líquido es comúnmente usado para este propósito. (**Precaución** - Si hay una fuga grande de aire en el sistema y se emplea nitrógeno líquido como refrigerante, se puede condensar aire (oxígeno) en la trampa. Si los hidrocarburos están también presentes en la trampa, puede resultar riesgoso cuando la trampa sea recalentada, con la posibilidad de que ocurra fuego o una explosión, ver en el paso 4.10.12).

4.6.1.8.2 Montar la Trampa fría entre el sensor de temperatura/adaptador de vacío y el medidor de vacío para proteger el medidor de la contaminación por los componentes de bajo punto de ebullición en el destilado.

4.6.1.9 *Aire de Baja Presión o Fuente de Bióxido de Carbono*

Su función es la de enfriar el matraz y calentarlo al final de la destilación.

4.6.1.10 *Fuente de Nitrógeno de Baja Presión*

Se recomienda para hacer el vacío en el sistema.

4.6.1.11 *Pantalla de Seguridad o Cerca de Seguridad*

Permite proteger al operador y al equipo de destilación en el caso de accidente. Se recomienda Vidrio reforzado, 6 mm grueso claro transparente, o un material claro de fuerza equivalente.

4.6.1.12 *Sistema de Circulación del Refrigerante*

Debe tener la capacidad de suministrar refrigerante al receptor y al sistema de condensación, a una temperatura controlada entre ± 3 °C en el rango entre 30 y 80 °C. Para unidades automáticas donde el receptor es montado en una cámara de temperatura controlada, el sistema de circulación del refrigerante tiene que ser capaz de suministrar refrigerante solamente al sistema de condensación.

4.7 REACTIVOS Y MATERIALES

4.7.1 *n-Tetradecano*

Grado reactivo de acuerdo a las especificaciones del Comité en Reactivos Analíticos de la Sociedad Química Americana^f.

4.7.2 *Combustible de Referencia Cetano ASTM (n-Hexadecano),*

De acuerdo a las especificaciones del Método de Prueba D 613.

4.7.3 *Grasa de Silicón*

Grasa de silicón de alto vacío especialmente fabricada para el uso en aplicaciones de alto vacío.

4.7.4 *Aceite de Silicón*

Debe ser certificado por el fabricante para ser aplicable en usos prolongados a temperaturas arriba de 350 °C.

4.7.5 *Tolueno*

Grado técnico.

4.7.6 *Ciclohexano*

Grado técnico.

4.8 MUESTRA Y REQUISITOS DE MUESTREO

- 4.8.1 El muestreo debe hacerse de acuerdo con las Práctica D 4057 o D 4177. Se asume que una muestra de 4 a 8 L, representativa de un lote o de una operación de planta, es recibida por el laboratorio y que esta muestra es para ser usada en una serie de pruebas y análisis. Una porción alícuota ligeramente en exceso de 200 mL será requerida para este método de prueba.

^f Reactivos Químicos, Especificaciones de la Sociedad Americana de Química, Sociedad Americana de Química, Washington D.C. Por sugerencias en la prueba de reactivos no listados por la Sociedad Americana de Química, ver Estándares para Laboratorio Químico Analar, BDH Ltd, Poole, Dorset, U.K. y el Formulario Nacional y Farmacopea de los Estados Unidos, Convención Farmacéutica de los Estados Unidos, Inc. (USPC), Rockville, MD.

- 4.8.2 La alícuota usada para esta prueba será libre de humedad y agua. Si hay evidencia de humedad y agua (gotas en la pared del recipiente, una capa de líquido en el fondo del recipiente, etc.) use el procedimiento dado en el Anexo 4.A6, párrafo 4.A6.1, para deshidratar una cantidad suficiente de muestra para proporcionar los 200 mL de carga al matraz de destilación.
- 4.8.3 Determinar la densidad de la muestra de aceite a la temperatura del receptor por medio de un hidrómetro por el Método de Prueba D 1298, por medio de un densímetro digital por el Método de Prueba D 4052, y mediante el uso inicial de subrutinas matemáticas o tablas de la Guía D 1250, o una combinación de ambas.
- 4.8.4 Si la muestra no será corrida inmediatamente a su recepción, almacenarla a temperatura ambiente o abajo. Si la muestra es recibida en un recipiente plástico, debe ser transferida a un recipiente manufacturado de vidrio o de preferencia metálico para su almacenaje.
- 4.8.5 La muestra debe ser completamente líquida antes de cargarla. Si tiene cristales visibles, la muestra debe ser calentada a una temperatura que permita disolver los cristales. La muestra necesita entonces ser removida vigorosamente por 5 a 15 min., dependiendo del tamaño de muestra, de la viscosidad, y otros factores, para asegurar uniformidad. Si los sólidos son todavía visibles arriba de los 70°C, estas partículas son probablemente de naturaleza inorgánica y no forman parte de la porción destilable de la muestra. Remover más de estos sólidos filtrando o decantando la muestra.
- 4.8.5.1 Hay varias sustancias, tales como residuos viscosos y ceras de alto punto de escurrimiento, que no serán completamente fluidos a 70°C. Estos sólidos y semi-sólidos no serían removidos entonces si ellos son parte de la alimentación de hidrocarburos.

4.9 PREPARACION, CALIBRACION Y CUANTIFICACION DEL APARATO

- 4.9.1 Calibrar el sensor de temperatura y asociar la señal condicionada y el aparato de procesamiento como una sola unidad de conformidad con el Anexo 4.A1.
- 4.9.2 Comprobar la operación del sistema regulador de presión como se describe en el Anexo 4.A4.

- 4.9.3 Limpie y seque las partes de vidrio y relubrique las juntas. Grasa de silicón para alto vacío puede ser usada pero no más de la necesaria para dar una película uniforme en la base de las superficies de vidrio. Un exceso de grasa puede causar agujeros y pueden contribuir para espumar en el arranque.
- 4.9.4 Ensamble el aparato vacío y efectúe una prueba de agujero como es descrito en el Anexo 4.A3, párrafo 4.A3.3.2.
- 4.9.5 Comprobar totalmente el aparato usando cualquiera de los dos reactivos descritos en 4.7.1 y 4.7.2 y de acuerdo con el Anexo 4.A5.

4.10 PROCEDIMIENTO

- 4.10.1 Determinar cuándo fue la última calibración del sensor de temperatura. Recalibrar según el Anexo 4.A1 si ha pasado más tiempo que el especificado en el Anexo 4.A1.
- 4.10.2 Fijar la temperatura del refrigerante del condensador al menos 30°C debajo de la más baja de la temperatura del vapor observada en la prueba.

NOTA 3 - Una temperatura de refrigerante apropiada para la destilación de muchos materiales es 60°C.

- 4.10.3 A partir de la densidad de la muestra, determine el peso, lo más cerca de 0.1 g, equivalente a 200 mL de la muestra a la temperatura del recipiente. Pesar esta cantidad de aceite dentro del matraz de destilación.
- 4.10.4 Lubricar las juntas esféricas del aparato de destilación con una grasa apropiada (Nota 4). Asegurarse que las superficies de las juntas están limpias antes de aplicar la grasa, y usar solamente la cantidad mínima requerida. Conectar el matraz a la junta esférica más baja del cabezal de destilación, situar el calentador abajo del matraz, poner la mantilla de calentamiento en su lugar y conectar el resto del aparato usando abrazaderas con resorte para asegurar las juntas.

NOTA 4 - Se usa grasa de silicón para alto vacío para este propósito. Un exceso de este lubricante aplicado al matraz y las juntas puede causar que la muestra haga espuma durante la destilación.

- 4.10.5 Poner un par de gotas de aceite de silicón en el fondo del termopozo del matraz e inserte el sensor de temperatura para el fondo. El sensor puede

ser asegurado con un tapón de lana de vidrio en la cubierta del termopozo.

4.10.6 Arranque la bomba de vacío y observe el contenido del matraz para ver señales de espuma. Si la muestra espúmea, permita que la presión en el aparato aumente ligeramente hasta que la espuma se apacigüe. Aplicar calor lentamente para asistir la remoción de gas disuelto. Para indicaciones generales para la supresión de espuma excesiva de la muestra, ver el Anexo 4.A6, Sección 4.A6.2.

4.10.7 Evacuar el aparato hasta que la presión alcance el valor prescrito para la destilación (Nota 5). Fallas para alcanzar la presión de destilación, o la presencia de un aumento firme de la presión en el aparato con la bomba fuera de operación, es evidencia de fuga significativa dentro el sistema. Traer el sistema a la condición atmosférica usando una corriente de nitrógeno y relubricar todas las juntas. Si esto no resulta en un sistema compacto de vacío, examinar otras partes del sistema para detectar fugas.

NOTA 5 - La presión más comúnmente prescrita es 1.3 kPa (10 mm Hg). Para productos pesados con una sustancial fracción hirviendo encima de 500°C, una presión de operación de 0.13 kPa (1 mm Hg) o 0.26 kPa (2 mm Hg) es generalmente especificada.

4.10.8 Después de obtener el nivel de presión deseado, encender el calentador y aplicar calor tan rápidamente como sea posible al matraz, sin causar espumado indebido de la muestra. Tan pronto como vapor o reflujo líquido aparece en el cuello del matraz, ajustar la relación de calentamiento porque el destilado es recobrado en una relación uniforme de 6 a 8 mL/min. (Nota 6).

NOTA 6 - Es extremadamente difícil lograr la relación deseada al inicio de la destilación, pero esta relación sería accesible después que del primer 10 % de la destilación ha sido recobrado.

4.10.9 Registre la temperatura del vapor, el tiempo, y la presión de cada uno de los siguientes porcentajes de volumen de la carga recuperada en el receptor: IBP, 5, 10, 20, 30, 40, 50, 60, 70, 80, 90, 95, y el punto final. Si la temperatura de líquido alcanza los 400°C, o si el vapor alcanza una temperatura máxima antes de que observe el punto final, registre la temperatura de vapor leída y el volumen total recuperado al mismo tiempo en que la destilación es finalizada. Cuando un producto es probado para conformidad con una especificación dada, registre todas las observaciones pedidas, en todo caso son listadas arriba.

NOTA 7 - La máxima temperatura de vapor será aquella de la destilación completa del aceite o desde el inicio del craqueo.

4.10.10 Si un aumento repentino de la presión es observado, emparejado con la formación de vapores blancos y una caída en la temperatura del vapor, el material destilado esta mostrando significativo craqueo. Detener la destilación inmediatamente y reportar el hecho en la hoja de reporte de la destilación. Si es necesario, repetir la destilación con una muestra fresca a una más baja presión de operación.

4.10.11 Bajar el calentamiento del matraz 5 a 10 cm. y enfriar el matraz y el calentador con una corriente fuerte de aire o, preferiblemente, con una corriente de bióxido de carbono (Nota 8). Represione el contenido del destilador con nitrógeno seco (**Precaución** - Represionar los contenidos del destilador con aire mientras contiene vapores calientes de aceite puede resultar en fuego o explosión.) si esto es necesario para desmontar el aparato antes de que se haya enfriado debajo de 200°C. Bióxido de carbono puede ser también usado para represionar, proporcionado trampas de nitrógeno líquido que no estén en uso. (**Precaución** - En adición a otras precauciones, es recomendable para finalizar la destilación a una temperatura máxima de vapor de 350°C. Operando el matraz de destilación a una temperatura arriba de 350°C para periodos prolongados a baja presión 1 kPa puede resultar también en deformación térmica del matraz. En este caso, desechar el matraz después de usarlo. Alternativamente, usar un matraz de cuarzo.)

NOTA 8 – Una corriente generosa de bióxido de carbono es preferida para enfriar el matraz para impedir fuego en caso de que el matraz se rompa durante la prueba o durante el ciclo de enfriamiento.

4.10.12 Tomar la temperatura de la trampa fría montada en la fuente de vacío antes de que regrese a la temperatura ambiente. Recobrar, medir, y anotar el volumen de los productos ligeros recogidos en la trampa.

4.10.13 Quitar el receptor y reemplazarlo con otro. Quite el matraz y reemplácelo con otro matraz lleno con un solvente limpio (Nota 9). Correr una destilación a presión atmosférica para limpiar la unidad. Al final de esta corrida de limpieza, quitar el matraz y el receptor y circule una leve corriente de aire o nitrógeno a seco la unidad.

NOTA 9 - Tolueno o ciclohexano pueden ser usados como solventes de limpieza.

4.11 CALCULOS Y REPORTE

4.11.1 Convertir la temperatura de vapor observada leyendo la Temperatura Atmosférica Equivalente (AET) usando las ecuaciones en el Anexo 4.A7.

4.11.2 Reporte la AET al grado Celsius más cercano correspondiendo a los porcentajes volumétricos de líquido recobrado en el receptor. Reporte también la identidad de la muestra, la densidad (medido en 4.8.3), la cantidad total de líquido destilado recuperado en el receptor y en la trampa fría antes de la fuente de vacío, algún suceso inusual tal como espúmeo o proyección, junto con las medidas que fueron tomadas para corregir el problema.

4.12 PRECISION Y DESVIACION⁹

4.12.1 *Precisión*

La precisión de este método de prueba fue generado desde datos obtenidos en un programa cooperativo interlaboratorios en 1983 con la participación de nueve laboratorios y una corrida de ocho muestras. En este programa, un laboratorio usó un analizador automático de destilación a vacío y los resultados obtenidos con este equipo han sido incluidos en los datos para generar esta declaración de precisión. La precisión de este método de prueba es como sigue:

4.12.1.1 *Repetibilidad*

La diferencia entre dos resultados de prueba, en grados Celsius, obtenido por el mismo operador con el mismo aparato bajo condiciones de operación constantes en idéntica prueba de materiales quizás, a la larga carrera, en la normal y correcta operación de este método de prueba, exceda los valores indicados en la Tabla 4.1 en solamente un caso en 20.

4.12.1.2 *Reproducibilidad*

La diferencia entre dos resultados simples e independientes en grados Celsius, obtenido por operadores diferentes trabajando en laboratorios diferentes en idéntica prueba de materiales quizás, a la larga carrera, en la normal y correcta operación de este método de prueba, exceda los valores indicados en la Tabla 4.1 en solamente un caso en 20.

⁹ Los datos de soporte están disponibles en el corporativo ASTM. Solicitud RR:D02-1206.

4.12.1.3 En la Tabla 4.1, la relación de cambio en grados Celsius (AET) por el porcentaje de volumen líquido recuperado es mostrada como C / V %. En algún punto entre el 10 y el 90 % el valor de este punto es asumido para ser igual al valor promedio de C / V % de los dos puntos datos apuntan el dato en cuestión. En caso de que el lapso de estos dos puntos sea más del 20 % recuperado. Una excepción es el punto del 5 % donde el lapso no será más del 10 %. Ver el Anexo 4.A8 para un ejemplo.

4.12.2 Los datos de precisión en la Tabla 4.1 han sido computados desde las ecuaciones siguientes, que pueden ser usadas para calcular los datos de precisión para C / V % valores no listados.

4.12.2.1 Repetibilidad (r) puede ser calculada usando la siguiente ecuación:

$$r = M [e \exp \{ a + b \ln (1.8 S)\}] / 1.8 \quad (1)$$

donde:

r = repetibilidad, °C (AET)

e = función natural de logaritmo base función, aproximadamente 2.718281828,

a, b, y M = constantes desde 4.12.5.1, y

S = relación de cambio de temperatura (°C, AET) por porcentaje de volumen recuperado.

4.12.2.2 Reproducibilidad (R) puede ser calculada usando la siguiente ecuación:

$$R = M' [e \exp \{ a' + b' \ln (1.8 S)\}] / 1.8 \quad (2)$$

donde:

R = reproducibilidad, °C (AET)

a', b', y M' = constantes desde 12.5.1, y

S = relación de cambio de temperatura (°C, AET) por porcentaje de volumen recuperado.

4.12.2.3 Ver Anexo 4.A8 para un ejemplo.

4.12.3 Para calcular datos de precisión para presiones entre 0.13 y 1.3 kPa (1 y 10 mm Hg), usar constantes calculadas por interpolación lineal desde los datos dados en 4.12.5.1 y 4.12.5.2.

4.12.4 Desviación

Hasta el momento no hay referencia aceptada del material apropiado para determinar la desviación en el procedimiento del método de prueba.

Tabla No.4.1 "Tabla de Precisión"

Nota 1.- La temperatura equivalente atmosférica (AET) de la tabla se encuentran en grados Celsius.

Criterio de Presión	REPETIBILIDAD				REPRODUCIBILIDAD			
	0.13 Kpa(1 mmHg)		1.3 Kpa(10 mmHg)		0.13 Kpa(1 mmHg)		1.3 Kpa(10 mmHg)	
IBP, °C	17		15		56		49	
FBP, °C	3.3		7.1		31		27	
VOLUMEN RECUPERADO								
°C / V %	5 - 50 %	60 - 90 %	5 - 50 %	60 - 90 %	5 - 50 %	60 - 90 %	5 - 50 %	60 - 90 %
0.5	2.4	2.5	1.9	2	6.5	3.9	7	5.4
1	2.9	3	2.4	2.5	10	6	9.3	7.2
1.5	3.2	3.3	2.8	2.9	13	7.8	11	8.5
2	3.4	3.5	3.1	3.2	16	9.4	12	9.6
2.5	3.6	3.7	3.3	3.5	18	11	14	11
3	3.8	3.9	3.6	3.7	21	12	15	11
3.5	3.9	4	3.8	3.9	23	13	16	12
4	4	4.2	3.9	4.1	25	15	16	13
4.5	4.1	4.3	4.1	4.3	27	16	17	13
5	4.2	4.4	4.3	4.4	29	17	18	14
5.5	4.3	4.5	4.4	4.6	30	18	19	15
6	4.4	4.6	4.5	4.7	32	19	19	15
6.5	4.5	4.7	4.7	4.8	34	20	20	16
7	4.6	4.8	4.8	5	35	23	21	16
7.5	4.7	4.8	4.9	5.1	37	22	21	16
8	4.8	4.9	5	5.2	38	23	22	17
8.5	4.8	5	5.1	5.3	40	24	22	17
9	4.9	5.1	5.2	5.4	41	25	23	18
9.5	5	5.1	5.3	5.5	43	25	23	18
10	5	5.2	5.4	5.6	44	26	24	19
10.5	5.1	5.2	5.5	5.7	46	27	24	19
11	5.1	5.2	5.6	5.8	47	28	25	19
11.5	5.2	5.4	5.7	5.9	48	29	25	20
12	5.2	5.4	5.8	6	50	30	26	20
12.5	5.3	5.5	5.9	6.1	51	30	26	20
13	5.3	5.5	6	6.2	52	31	27	21
13.5	5.4	5.6	6	6.3	54	32	27	21
14	5.4	5.6	6.1	6.3	55	33	27	21
14.5	5.5	5.7	6.2	6.4	56	33	28	22
15	5.5	5.7	6.3	6.5	57	34	28	22

4.12.5 Constantes para Calcular Tabla 1:

4.12.5.1 Constantes para calcular habilidad de repetición (r):

		Volumen Recuperado			
		IBP	5 - 50 %	60 - 95 %	FBP
A 0.13 kPa (1 mm Hg)	a	2.372	0.439	0.439	0.718
	b	0	0.241	0.241	0
	M	2.9	2.9	3.0	2.9
A 1.3 kPa (10 mm Hg)	a	2.246	0.240	0.240	1.521
	b	0	0.350	0.350	0
	M	2.8	2.8	2.9	2.8

4.12.5.2 Constantes para calcular reproducibilidad (R)

		Volumen Recuperado			
		IBP	5 - 50 %	60 - 95 %	FBP
A 0.13 kPa (1 mm Hg)	a'	3.512	1.338	0.815	2.931
	b'	0	0.639	0.639	0
	M'	3.0	3.3	3.3	3.0
A 1.3 kPa (10 mm Hg)	a'	3.424	1.415	1.190	2.815
	b'	0	0.409	0.409	0
	M'	2.9	3.2	3.1	2.9

4.13 PALABRAS CLAVES

4.13.1 Temperatura atmosférica equivalente (AET); rango de ebullición; destilación; destilación a vacío.

METODO ASTM D-1160 ANEXOS (Información Básica, registrada así por el propio método)

4.A1 PRACTICA PARA CALIBRACION DE SENSORES DE TEMPERATURA

4.A1.1 Principio

Esta sección de los anexos trata con la calibración básica de los sensores de temperatura del vapor contra estándares de temperatura primaria como recomendación del Instituto Nacional para Ciencia y Tecnología (NIST) de acuerdo para evitar los problemas asociados con el uso de referencias secundarias de temperatura. Este también puede ser usado para la calibración de otros sensores de temperatura.

4.A1.2 Los sensores pueden ser calibrados sobre el rango completo de temperaturas antes de usarlo por primera vez y siempre que el sensor o su instrumento asociado sea atendido o reparado. Los sensores usados en servicio de temperatura de vapor deben ser verificados mensualmente a una o más temperaturas.

4.A1.3 Calibrar los sensores con sus instrumentos asociados registrando las temperaturas del punto de congelamiento de agua y de metales puros seleccionados y mezclas metálicas listadas en 4.A1.6 bajo el nombre de Reactivos y Materiales.

4.A1.4 Aparato

Un aparato apropiado es mostrado en la Fig. 4A1. Para el punto de congelamiento de agua, un matraz Dewar llenado al menos al 50 % con hielo molido en agua puede ser un sustituto.

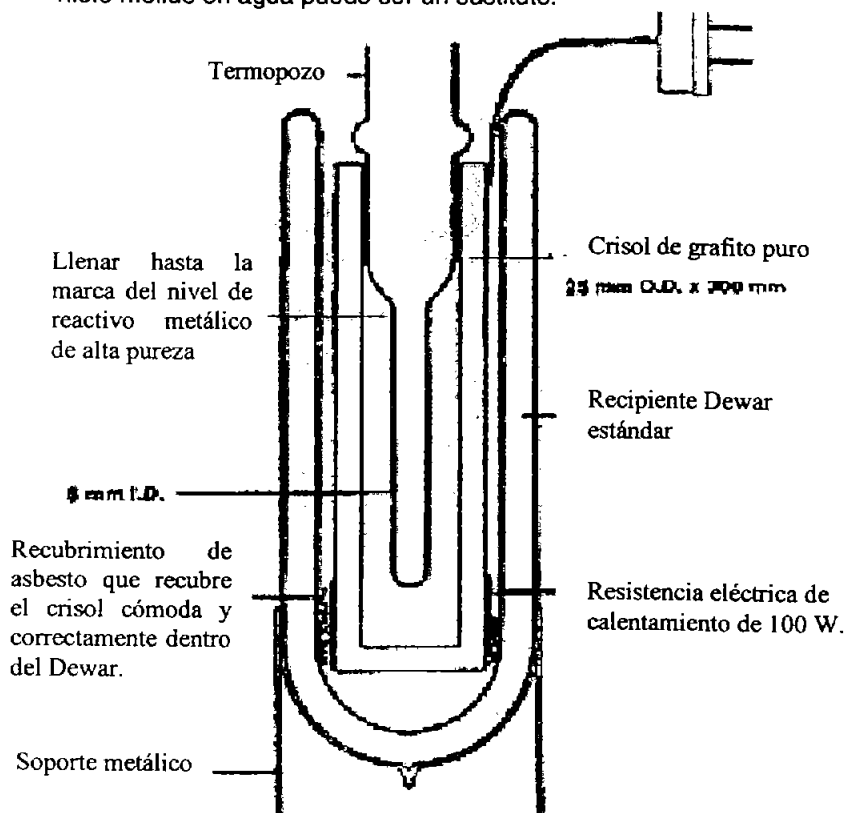


Figura No. 4.A1 "Estándar de temperatura del baño"

4.A1.5 *Procedimiento:*

- 4.A1.5.1 Para sensores que son montados flojamente en un termopozo, situar suficiente aceite de silicona o otro líquido inerte en el fondo del recipiente así como para hacer buen contacto físico entre el sensor y el extremo del recipiente. Esos sensores que son fundidos al contacto con el extremo pueden ser calibrados así.
- 4.A1.5.2 Poner aproximadamente 0.3 mL de aceite de silicón en el fondo del termopozo del baño del punto de fusión e insertar el sensor para ser calibrado. El aceite puede cubrir el extremo.
- 4.A1.5.3 Calentando el baño del punto de fusión a una temperatura 5 a 10°C encima del punto de fusión del metal puesto adentro y sujeto a esta temperatura por 5 min. para asegurar que todo el metal de adentro es fundido.
- 4.A1.5.4 Eliminar el calor al baño del punto de fusión y observar y elaborar la curva de enfriamiento. Se recomienda un papel en forma de carta para grabar la temperatura. Cuando la curva de enfriamiento muestra una meseta de temperatura constante por al menos 1 min., la temperatura de calibración es aceptada.
- 4.A1.5.5 Aplicar una corrección para ser sumada a la lectura, si es necesario, dar la temperatura correcta. Una tabla de corrección puede ser dibujada contra la temperatura de interpolación. En el caso de instrumentos automáticos, la corrección puede ser hecha dentro del registro y debe ser ajustable.
- 4.A1.5.6 Si la meseta de enfriamiento es demasiado corta, puede ser aumentada aplicando algún calor durante el ciclo de enfriamiento. Sea consciente de la posibilidad que el baño metálico puede ser contaminado o demasiado oxidado. En este caso, reemplace el metal.

4.A1.6 *Reactivos y Materiales:*

4.A1.6.1 *Agua Destilada*

Grado reactivo definido como Tipo III de Especificación D 1193, punto de congelamiento 0.0°C.

4.A1.6.2 *Mezcla de Metales de Sn 50 wt %, Pb 32 wt %, Cd 18 wt % -*

Punto de congelamiento 145.0°C.

4.A1.6.3 *Sn* - 100 %,

Punto de congelamiento 231.9°C.

4.A1.6.4 *Pb* - 100 %,

Punto de congelamiento 327.4°C.

4.A2. PRACTICA PARA DETERMINACION DE TIEMPO DE RESPUESTA DE TEMPERATURA

4.A2.1 Alcances

Esta práctica es para la determinación del tiempo de respuesta de temperatura basada en la relación de enfriamiento del sensor bajo condiciones prescritas.

4.A2.2 Significado y Uso

Esta práctica se realiza para asegurar que el sensor es capaz de responder suficientemente y rápidamente a cambios en la temperatura que no signifique un error esperado para un retraso y es introducido en un ascenso rápido de la curva de temperatura.

4.A2.2.1 La importancia de esta prueba es mayor bajo las condiciones de baja presión cuando el contenido de calor del vapor es mínimo.

4.A2.3 Procedimiento:

4.A2.3.1 Prepare un recipiente de 1 L en un plato caliente con un termopar de vidrio soportado verticalmente en el agua. Mantener la temperatura del agua en $90 \pm 5^\circ\text{C}$.

4.A2.3.2 Conectar el sensor a un instrumento apropiado preferiblemente teniendo un indicador digital con una precisión de 0.1°C . Alternativamente, conectar el sensor a un registrador de papel de un rango apropiado que permita la interpolación a 0.1°C . Fijar la velocidad de la carta registradora en al menos 30 cm./h para facilidad de lectura.

4.A2.3.3 Insertar el sensor dentro del orificio en el centro de uno de los lados de una caja de cartón en forma de cubo con 30 cm. en cada lado. El sensor sería sujetado en el sitio fijándolo por un extremo o en la junta del orificio. Registrar la temperatura en la caja cuando se vuelva estable.

- 4.A2.3.4 Quitar el sensor e insertarlo dentro el termopozo en el recipiente de agua. Después que el sensor ha alcanzado una temperatura de 80°C, quítelo e inmediatamente insértelo dentro el agujero en la caja.
- 4.A2.3.5 Observar con un cronómetro, o registro en el papel del registrador, el intervalo de tiempo requerido por el sensor para enfriar de 30°C a 5°C por arriba de la temperatura registrada en 4.A2.3.3.
- 4.A2.3.6 Un intervalo de tiempo en exceso de 200 s. no es aceptable.

4.A3 PRACTICA PARA CALIBRACION DE MEDIDORES DE VACIO

4.A3.1 Principio

La calibración de sensores de vacío está basada en el uso del medidor McLeod, que es el único medidor primario práctico apropiado para este rango de presión.

NOTA 4.A3.1 Los principios generales de construcción del medidor McLeod están bien establecidos. Las dimensiones y tolerancias de un medidor que, cuando es correctamente usado, llena completamente los requisitos de 4.6.1.5 para el rango de presión que va de 0.1 a 5 kPa y que son: longitud de capilar de 200 ± 5 mm, diámetro de capilar de 2.7 mm (conocido a 0.002 mm), con volumen de corpulencia + volumen de capilar, 10.5 ± 0.5 mL (conocido a 0.05 mL). Este medidor es mejor usarlo ajustando el nivel de mercurio en el brazo del sistema de presión a un punto opuesto cercano al extremo del tubo de capilar. La presión del sistema es calculada por medio de la siguiente ecuación:

$$P = K b h^2 / (V - bh) \quad (4.A3.1)$$

Donde:

K = 133.32. Este es un factor de conversión dimensionado para convertir mm a N/m^2 ,

P = presión del sistema, Pa,

b = volumen del capilar por unidad de longitud expresada en mL/mm,

h = longitud del capilar izquierdo vacío de mercurio, mm, y

V = volumen combinado del bulbo y del capilar, mL.

Esta ecuación incluye el factor de corrección requerido cuando la presión del sistema es una fracción apreciable de la longitud del capilar izquierdo vacío de mercurio. Un requisito para la operación exitosa de este medidor de presiones de sistema en el rango de 100 Pa a 200 Pa (0.75 mm Hg a 1.5 mm Hg) es la

determinación de la longitud del capilar izquierdo vacío de mercurio con una exactitud de 0.2 mm. En presiones desde 0.2 a 2 kPa (1.5 a 15 mm Hg), una precisión en esta medida de 0.5 mm es suficiente.

4.A3.2 Aparato

Un setup de prueba apropiado es mostrado en la Fig. 4.A2. El debe ser capaz de mantener presiones que son constantes en un 1 % de la presión requerida a presiones de 1 kPa y más altas y en 0.01 kPa a presiones debajo de 1 kPa.

Prueba de calibración

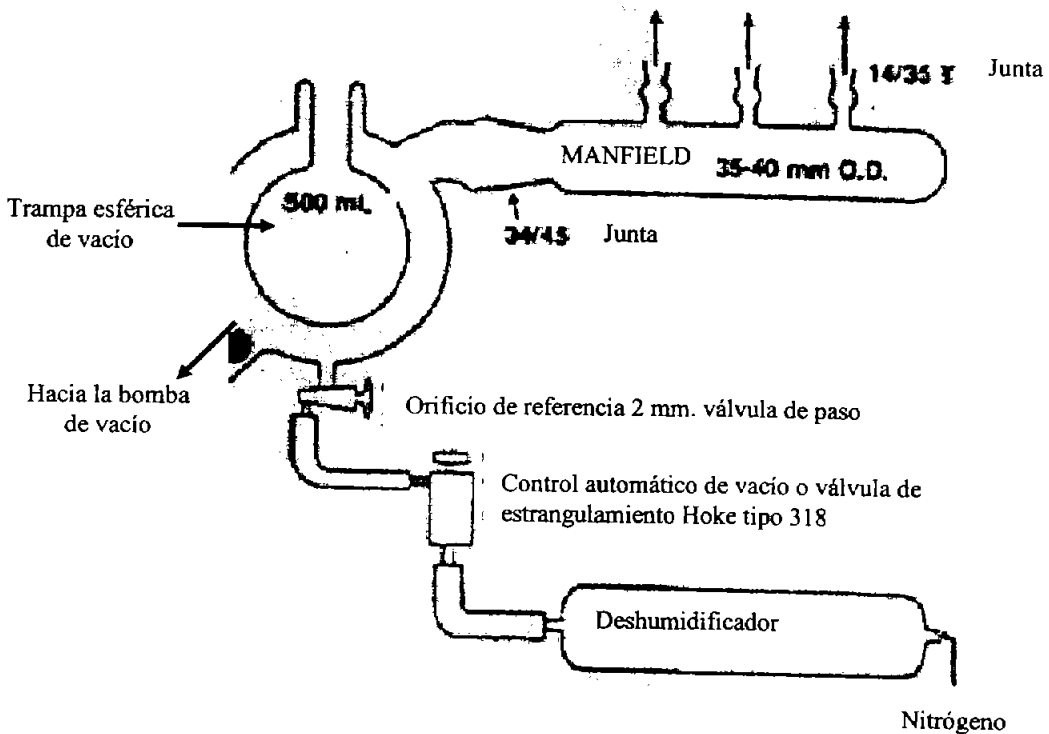


Figura No. 4.A2 "Calibración del medidor de vacío"

4.A3.2.1 El medidor McLeod, cuando usado como el estándar, deber haber sido horneado fuera en vacío y caliente a una presión debajo de 0.01 kPa antes relleno con mercurio limpio y después es protegido de la exposición a la humedad tal como el aire atmosférico. El uso de dos medidores McLeod de rangos de presión diferente es recomendado como una precaución. Si ellos acuerdan a la presión de prueba, esto es

un indicio que el sistema está libre de humedad y otros condensables.
(Precaución – El mercurio (Hg) es un veneno. Fatal o perjudicial si es ingerido o aspirado.

4.A3.3 - *Procedimiento:*

- 4.A3.3.1 Colocar un manifold de prueba tal como es mostrado en la Fig. 4A3.1.
- 4.A3.3.2 Asegurar que el manifold de prueba está libre de agujeros y pueda ser mantenido a una presión fija en el nivel requerido. Una prueba de fugas apropiada es bombear a una presión abajo de 0.1 kPa y aislar la bomba. Observar la presión interna por al menos 1 min. Si la presión sube no más de 0.01 kPa en ese período, el aparato es considerado aceptable.
- 4.A3.3.3 Conectar el (los)medidor(es) primario(s) de vacío y el(los) medidor(es) para ser calibrado(s). Ajustar la presión al nivel requerido para la prueba y correr una prueba final de fugas.
- 4.A3.3.4 Leer y registrar las presiones indicadas por todos los medidores tan simultáneamente como sea posible.
- 4.A3.3.5 Repetir el procedimiento indicado en los niveles de presión de 0.13, 1.3, y 6.7 kPa (1, 10 y 50 mm Hg).
- 4.A3.3.6 Elaborar una tabla de correcciones para ser sumadas en cada nivel de presión para cada medidor probado. Esta puede ser usada para interpolación cuando sea necesaria.

4.A4. SISTEMA REGULADOR DE PRESION

- 4.A4.1 Lo siguiente es sugerido como un ejemplo satisfactorio de un sistema regulador de presión: Una baja eficiencia, bomba de vacío de alta capacidad es conectada a 1 de dos tanques de oleada, cada uno teniendo una capacidad de 10 a 20 L e instaladas en serie. Una válvula solenoide u otro tipo de regulador es instalado en la conexión entre los tanques porque el primero es mantenido a la presión de la bomba y el segundo a la presión del aparato de destilación.
 - 4.A4.1.1 Con algún aparato esto es deseable para tener un ligero sangrado al segundo tanque que causara operar los controles a intervalos regulares en orden para proporcionar una operación suave. Sin embargo, la experiencia ha mostrado que el sangrado será sujeto a un mínimo absoluto en orden para impedir pérdida de vapores a través de la conexión del manómetro arriba de la columna.

4.A4.1.2 Conectando líneas desde el segundo depósito al aparato de destilación a vacío será tan corta en longitud tan grande en diámetro como sea posible. Un diámetro interno mínimo de 12 mm es sugerido.

4.A4.1.3 Todavía, para múltiples arreglos, esto es posible para usar una bomba grande y una gran baja de presión en el tanque de oleada. Varios tanques más pequeños operando a las presiones de las diversas destilaciones pueden ser pegadas al tanque grande de oleada de baja presión con reguladores individuales de presión. Otro arreglo puede ser usado, manteniendo constante la presión proporcionada dentro de los límites especificados en 4.6.1.7.

NOTA 4.A4.1 - Si una válvula solenoide u otro regulador operado eléctricamente es usado, un manostato apropiado es requerido para la activación del dispositivo regulador. Muchas partes del manostato es descrito en la literatura o está disponible en casas proveedoras de laboratorios. Como una alternativa para separar el manostato y la solenoide, un Manostato Cartesiano puede ser usado. Este artefacto es capaz de mantener la presión del sistema dentro de los límites especificados bajo a una presión de cerca de 1 kPa.

4.A5. APARATO VERIFICADOR CON COMBUSTIBLE REACTIVO

4.A5.1 Comprobar el aparato montado, incluyendo el medidor de presión y el sensor de temperatura previamente calibrados e instrumentación asociada, para indicar montaje apropiado y el control de la operación. Dirigir el procedimiento de prueba como el descrito a la presión de prueba en conexión con una muestra específica o a dos o más presiones en conexión con la comprobación general del equipo, usando n-hexadecano o n-tetradecano.

4.A5.1.1 Si el n-hexadecano es usado, el promedio de temperaturas de destilación obtenidas en el rango de 10 % a 90 %, inclusive, estaría de acuerdo con los datos de la Tabla 4.A5.1.

4.A5.1.2 Para presiones arriba de 0.1 kPa no dados en la Tabla 4.A5.1, el rango de promedio de temperaturas no se desviará por más de 1.5 °C desde una temperatura, t , dada por:

$$t = [1831.316 / (6.14438 - \log P)] - 154.53 \quad (4.A5.1)$$

donde P está en kPa, y t está en °C, o

$$t = [1831.316 / (7.01944 - \log P)] - 154.53 \quad (4.A5.2)$$

Donde P está en mm Hg, y t está en °C.

TABLA 4.A5.1 – Temperatura de Destilación de Compuestos de Referencia

Presión		Rango de Temperatura, °C	
KPa	mm Hg	<i>n</i> -tetradecano	<i>n</i> -hexadecano
0.13	1.0	78.9 a 81.9	104.3 a 107.6
0.67	5.0	106.4 a 109.4	133.1 a 136.4
1.34	10.0	120.2 a 123.2	147.5 a 150.8
2.7	20.0	135.5 a 138.5	163.3 a 166.7
5.3	40.0	152.5 a 155.5	181.1 a 184.4
6.7	50.0	158.3 a 161.3	187.2 a 190.6

4.A5.1.3 Si *n*-tetradecano es usado, el promedio de temperaturas de destilación obtenidas en el rango de 10 % a 90 %, inclusive, estaría de acuerdo con los datos de la Tabla 4.A5.1.

4.A5.1.4 Para presiones arriba de 0.1 kPa no dadas en la Tabla 4.A5.1, y si *n*-tetradecano es usado, el rango de promedio de temperaturas no se desviará por más de 1.5 °C desde una temperatura, t_{14} , dada por:

$$t_{14} = [1747.452 / (6.1471 - \log P)] - 168.44 \quad (4.A5.3)$$

Donde P está en kPa, y t está en °C, o

$$t_{14} = [1747.452 / (7.02216 - \log P)] - 168.44 \quad (4.A5.4)$$

Donde P está en mm Hg, y t esta en °C.

4.A6 DESHIDRATACION DE LA MUESTRA Y SUPRESION DE ESPUMA

4.A6.1 Deshidratación de la Muestra

Lo siguiente es sugerido como un medio conveniente de deshidratar muestras para ser sometidas a esta prueba de destilación. Calentar 300 mL de la muestra a 80°C, adicionar de 10 a 15 g de cloruro de calcio (CaCl₂) fundido de malla de 8 a 12, y agitar vigorosamente por 10 a 15 min. Permitir enfriar la mezcla sin remover y quitar la capa de aceite por decantación.

4.A6.2 *Supresión de Espuma y Proyección de la Muestra:*

4.A6.2.1 La tendencia de las muestras a proyectarse o formar espuma excesivamente es frecuentemente un serio obstáculo para la destilación exitosa de productos de petróleo a vacío. En algunos casos, este es debido a la presencia de agua o gases disueltos, pero muchas muestras espuman incluso cuando aparentemente están libres de estos contaminantes. No hay unanimidad de opinión en lo concerniente a la mejor forma para reducir espuma excesiva a proporciones manejables. Los métodos siguientes son proporcionados solamente como ejemplo del medio que ha sido empleado con éxito para este propósito.

4.A6.2.2 *Eliminación de Gas*

El procedimiento descrito en 4.10.6 es propuesto para promover la eliminación de gas. Proporciones bajas de reducción de presión o aumento de temperatura, o ambos, para el aceite en el matraz son factores importantes para tener éxito por este medio. Otra técnica para eliminar el gas es filtrar la muestra a vacío antes de pesarla.

4.A6.2.3 *Aplicación de Lana Acerada*

Separar aproximadamente 10 g de una almohadilla doblada de lana de acero de grado medio. Desdoblar, y separar internamente de 8 a 10 hebras largas flojas. Empujar cada hebra separadamente dentro de la parte ancha del matraz. Evitar empacar apretadamente o la formación de grandes espacios vacíos. Llenar la parte media superior del bulbo con lana acerada, pero no permita que alguna hebra para sobresalga más de 6 mm dentro del cuello del matraz. Alternativamente, tome 0.5 a 0.6 g de lana de acero de Grado 2, enrolle dentro de ella cinco balines, cada uno de aproximadamente 8 a 10 mm en diámetro, y póngalos dentro del matraz.

4.A6.2.4 *Hirviendo Astillas*

Esto consiste en pedazos rotos y secos de cápsulas de porcelana o astillas de dedales metálicos que son soltados dentro del matraz antes de iniciar una destilación. Gránulos claros del tipo Hengar, como los usados en determinaciones de nitrógeno Kjeldahl, son también usados de la misma forma (Nota A6.1).

NOTA A6.1 - El uso de auxiliares antiproyecciones puede afectar la curva de destilación. Su uso por lo tanto sería limitado a casos donde son absolutamente necesarios para realizar la destilación.

4.A6.2.5. *Fluidos de Silicón*

La adición de una o dos gotas de fluido de silicón^h (350 cSt) a la muestra en el matraz es eficaz en la supresión de espuma en muchos casos. Sin embargo, pruebas analíticas corridas en los productos por este método de prueba pueden ser desviados por la presencia de estos fluidos, por lo que el reporte hará notar su uso.

4.A6.2.6 *Preparación del Matraz*

Algunos laboratorios han tratado los internos del matraz, en forma prioritaria para usarlos en destilación, y proporcionar una superficie de ebullición activa. Los métodos usados para este propósito incluyen: hirviendo 100 mL de solución de hidróxido de sodio al 33 % por 15 a 20 min., marcando internamente el fondo del matraz con ácido fluorhídrico fumante, y la infusión de finos abrasivos o calcinar el vidrio dentro del fondo del matraz.

4.A7 PRACTICA PARA CONVERTIR TEMPERATURAS DE VAPOR OBSERVADAS A TEMPERATURAS ATMOSFERICAS EQUIVALENTES (AET)

4.A7.1 Alcance

4.A7.1.1 Esta práctica es para la conversión de la temperatura actual de destilación obtenida a presión reducida a temperatura atmosférica equivalente (AET) correspondiente al punto de ebullición equivalente a presión atmosférica, 101.3 kPa (760 mm Hg), por medio de ecuaciones deducidas por Maxwell y Bonnell.ⁱ

4.A7.2 Significado y Uso

4.A7.2.1 El valor final de la temperatura atmosférica equivalente puede ser obtenida por computación.

^h Fluido Dow Corning de Silicón No. 200, disponible por Dow Corning ha sido encontrado satisfactorio para este propósito.

ⁱ Maxwell y Bonnell, Industrial Engineering Chemistry, Vol. 49, 1957, pag. 1187.

4.A7.3 Cálculos

4.A7.3.1 La conversión de la temperatura de vapor observada a temperatura atmosférica equivalente es mediante el uso de la ecuación 4.A7.1:

$$AET = \{(748.1 \times A) / [1 / (VT, K)] + [(0.3861 \times A) - 0.00051606]\} - 273.1 \quad (4.A7.1)$$

Donde:

AET = temperatura atmosférica equivalente, °C, y
T = temperatura de vapor observada, °C.

4.A7.3.1.1 Calcular A usando las ecuaciones 4.A7.2 o 4.A7.3

$$A = \{5.143836 - (0.9774472 \times \log P)\} / \{2579.33 - (95.76 \times \log P)\} \quad (4.A7.2)$$

Donde:

P = presión de operación, kPa, (presión de operación = 0.266 kPa),

o:

$$A = \{5.994295 - (0.972546 \times \log P)\} / \{2663.129 - (95.76 \times \log P)\} \quad (4.A7.3)$$

Donde:

P = presión de operación, mm Hg, (presión de operación = 2 mm Hg).

4.A7.3.1.2 Si la presión de operación < 0.266 kPa (< 2 mm Hg), calcular A usando la ecuación 4.A7.4 o la ecuación 4.A7.5:

$$A = \{5.897249 - (0.987672 \times \log P)\} / \{2962.909 - (43.00 \times \log P)\} \quad (4.A7.4)$$

Donde:

P = presión de operación, kPa,

o:

$$A = \{6.761559 - (0.987672 \times \log P)\} / \{3000 - (43.00 \times \log P)\} \quad (4.A7.5)$$

Donde: P = presión de operación, mm Hg.

4.A7.3.2 Las ecuaciones son correctas solamente para muestras que tienen un factor de Watson (K) de 12 ± 0.2 . El factor K deberá asumirse que es 12 y cualquier efecto del factor debe ser ignorado bajo un mutuo entendimiento y contemplarlo en el análisis del proceso.

4.A7.3.3 Si se requiere alguna corrección, se puede usar la ecuación 4.A7.6 para calcular el factor de Watson (K):

$$K = (1.8 (B + 273.1))^{1/3} / D \quad (4.A7.6)$$

Donde:

B = promedio de temperaturas de punto de ebullición, °C, y
D = densidad a 15 °C

4.A7.3.3.1 Por costumbre, tampoco la media de la temperatura de vapor del espécimen puede ser usada para el promedio del punto de ebullición. En ningún caso el método debe ser especificado.

4.A7.3.3.2 Un estimado del factor de Watson (K) puede determinarse usando la Figura 4.A7.1.

4.A7.3.4 Para el cálculo de la corrección deberá aplicarse el AET usando la ecuación 4.A7.7

$$t = -1.4 [K - 12] [\log (P_a / P_o)] \quad (4.A7.7)$$

Donde:

t = corrección, °C,
P_a = presión atmosférica, kPa (mm Hg), y
P_o = presión observada, kPa (mm Hg).

4.A7.3.4.1 Un estimado de la corrección puede hacerse usando la Figura 4.A7.2.

4.A8. EJEMPLO DE CALCULOS DE PRECISION

4.A8.1 *Procedimiento:*

4.A8.1.1 Para un porcentaje recuperado dado desde una destilación a una presión dada (0.13 o 1.3 kPa), calcular el cambio de temperatura en por ciento de volumen recuperado {°C(AET) / V %}

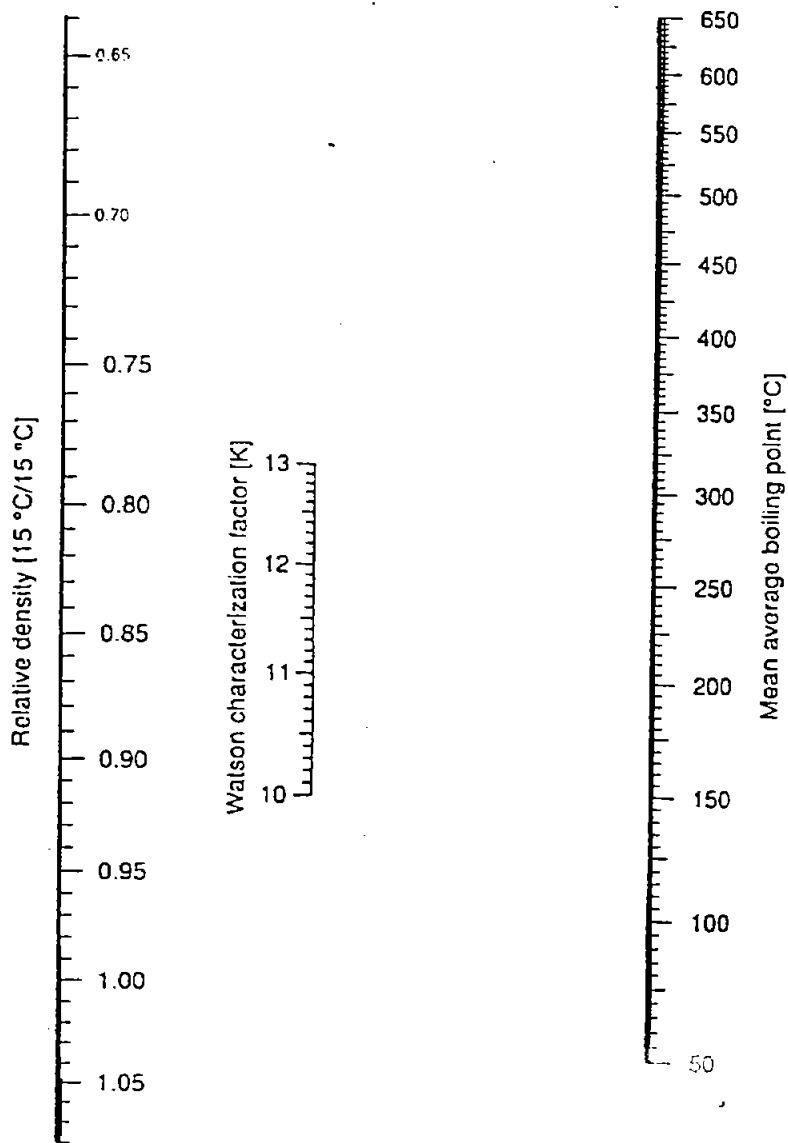


Figura 4A.7.1 Caracterización de fracciones del petróleo de acuerdo al Factor Watson (K)

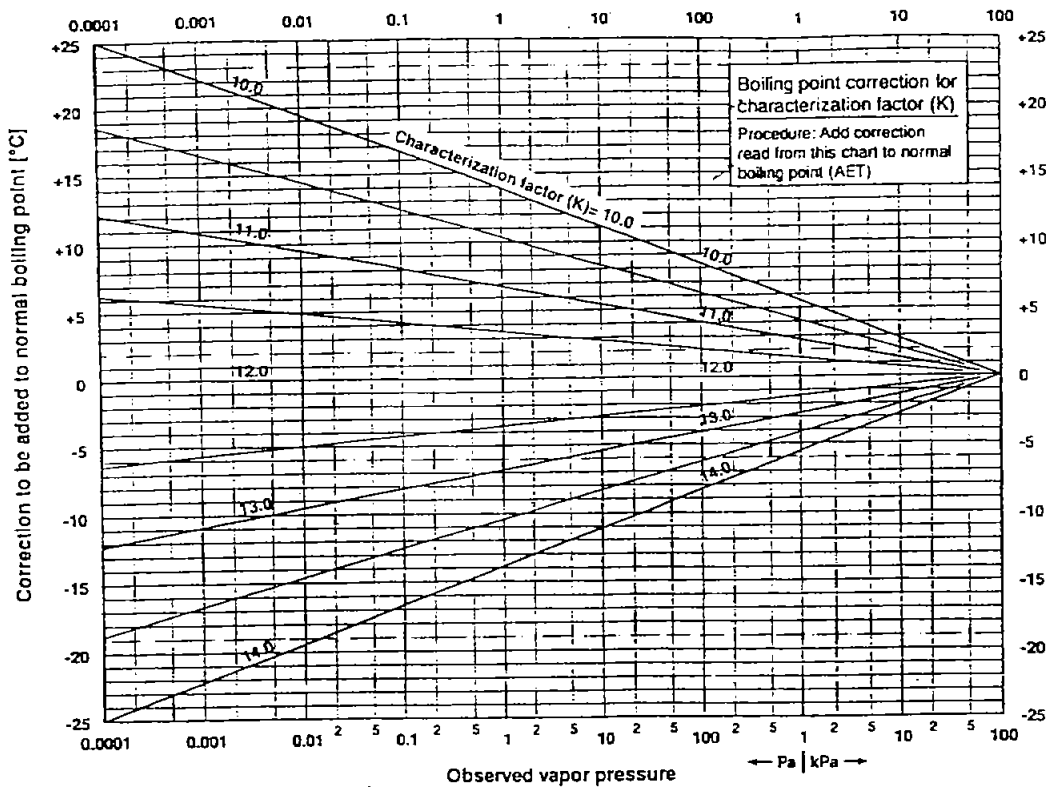


Figura 4A7.2.- Factor K de corrección de punto de ebullición, de acuerdo a la presión.

4.A8.1.2 Observar la precisión deseada (repetibilidad o reproducibilidad) de la Tabla 2. Usar interpolación lineal para encontrar la precisión cuando °C (AET) / V % no es un número completo.

4.A8.2 Ejemplo

Resultado deseado: reproducibilidad de 30% recuperado, 0.13 kPa(1 mm Hg), °C:

AET (°C) 40 % 443

AET (°C) 30 % 427

AET (°C) 20 % 409

$$^{\circ}\text{C} / \text{V} \% = (443 - 409) / (40 - 20) = 34 / 20 = 1.7$$

De la Tabla 2, Reproducibilidad, 0.13 kPa (1 mm Hg); recuperación entre 5 y 50 % (inclusive):

°C / V % de 1.5 = 13

°C / V % de 2.0 = 16

Por lo tanto: $13 + (0.2 / 0.5)(16 - 13) = 14.2$,
Redondeado = 14 °C.

4.A9. DESTILACION DE PRODUCTOS DE PETROLEO A PRESION REDUCIDA (AUTOMATICO)

4.A9.1 Alcance

Este método de prueba cubre la determinación por equipo automático, a presiones reducidas, del rango de puntos de ebullición para productos de petróleo que pueden ser parcial o completamente vaporizados a una temperatura máxima de líquido de 400 °C.

4.A9.2 Resumen del Método de Prueba

La muestra es destilada en un aparato automático de destilación que duplica las condiciones de destilación descritas en el procedimiento manual. Los datos son obtenidos desde el punto inicial de ebullición (IBP), el punto final de ebullición (FBP), y una curva de destilación de temperatura atmosférica equivalente (AET) contra el volumen que puede ser obtenido.

4.A9.3 Aparato

El aparato automático sería diseñado para incluir los componentes como se describió en 4.6.1. Las partes adicionales no especificadas pueden ser incluidas por el fabricante pero no son esenciales para obtener resultados satisfactorios pero son componentes deseables para el montaje con el propósito de proporcionar un eficaz uso del aparato y facilidad en su operación.

4.A9.3.1 Seguidor de Nivel / Mecanismo de Registro

Para la medida del volumen de líquido recuperado en el receptor. El sistema tendrá una resolución de 0.1 mL con una exactitud de ± 1 mL. La calibración del montaje sería confirmada según las instrucciones de fabricante.

4.A9.3.2 Medidor de Vacío

Debe ser capaz de medir la presión absoluta con una exactitud de ± 10 Pa (± 0.08 mm Hg) a 1 kPa (7.5 mm) y menos. El medidor de vacío es normalmente un sistema de medición electrónico de vacío. Una exactitud

de ± 1 % de la lectura observada se requiere en el rango por encima de 1 kPa. Un medidor electrónico de diafragma es capaz de lograr este nivel de exactitud, pero deben ser correctamente calibrados y re comprobados periódicamente, como se describe en el Anexo 4.A3.

4.A9.3.3 *Sistema de Control de Temperatura de la Cámara del Receptor*

Debe controlar la temperatura del receptor entre 32 °C y 78 °C.

4.A9.4 *Muestra y Requisitos de la Muestra*

La muestra y sus requisitos son descritos en la Sección 4.8.

4.A9.5 *Preparación del Aparato*

El instrumento es preparado de acuerdo con las instrucciones del fabricante.

4.A9.6 *Procedimiento:*

4.A9.6.1 Fijar la temperatura del refrigerante en el condensador al menos 30 °C debajo de la temperatura de vapor más baja observada en la prueba. Una temperatura cercana a 60°C ha sido encontrada satisfactoria para más cargas.

4.A9.6.2 Determinar la densidad de la muestra a la temperatura del receptor por medio de un hidrómetro por Método de Prueba D 1298, por medio de un densímetro digital usando el Método de Prueba D 4052, o mediante el uso de subrutinas matemáticas o tablas de Guía D 1250, o una combinación de ambas.

4.A9.6.3 A partir de la densidad de la muestra, determinar el peso, lo más cercano a 0.1 g, equivalente a 200 mL de la muestra a la temperatura del receptor. Pesar esta cantidad de aceite (muestra) dentro el matraz de destilación.

4.A9.6.4 Lubricar la junta esférica del aparato de destilación con una grasa apropiada. Conectar el matraz a la junta esférica inferior del cabezal de destilación, situar el calentador abajo del matraz, poner la mantilla

superior en su lugar, y conectar el resto del aparato usando abrazaderas de resorte para asegurar las juntas.

- 4.A9.6.5 Insertar el sensor de temperatura sensor dentro del termopozo.
 - 4.A9.6.6 Establecer la presión de operación en el valor establecido para la destilación (ver Nota 3). La presión sería reducida automáticamente en partes para impedir espúmeo de la muestra.
 - 4.A9.6.7 Fijar la proporción de calor inicial al valor deseado. El aparato tendría la capacidad para ajustar la entrada de calor porque el destilado recuperado está en una proporción uniforme de 6 a 8 mL/min.
 - 4.A9.6.8 Después de asegurarse que los controles del aparato están colocados según las instrucciones de fabricante, iniciar la destilación.
 - 4.A9.6.9 El aparato automáticamente registrará el punto inicial de ebullición, por ciento de volúmenes recuperados correspondiendo a las temperaturas actuales, y relaciones de destilación. Temperaturas actuales registradas son convertidas automáticamente a Temperaturas Automáticas Equivalentes (AET) usando un programa suministrado por el fabricante. Esta conversión estaría basada en la (Ecuación 4.A7.1).
 - 4.A9.6.10 Si la temperatura del líquido alcanza 400 °C, o si la temperatura del vapor alcanza un valor máximo antes del punto final de ebullición observado, el equipo de destilación se apagará y terminará la destilación. El aparato automáticamente registrará la temperatura del vapor y el por ciento de volumen total recuperado en el tiempo en que la destilación es detenida.
 - 4.A9.6.11 Al término de la destilación, el aparato entrará automáticamente a un ciclo de enfriamiento. Después la temperatura descenderá a un límite seguro, normalmente 100 °C, la presión en el equipo de destilación aumentará gradualmente a presión atmosférica. El Matraz y el receptor pueden entonces ser retirados para su limpieza. Si es necesario, desmontar el aparato después de que los contenidos han enfriado debajo de 100 °C, usar nitrógeno seco para regresar el sistema de presión a presión atmosférica.
 - 4.A9.6.12 La unidad se limpia como se describe en 4.10.13.
 - 4.A9.6.13 Cualquier material en la trampa fría es recuperada como se describe en 4.10.12.
- 4.A9.7 *Precisión y Desviación:*
- 4.A9.7.1 La precisión del método de prueba usando equipo automático D 1160 se ha determinado.

4.A9.7.2 La desviación entre el método de prueba manual y automático se ha determinado.

METODO ASTM D – 1160 APENDICE

(Información no obligatoria, marcada así por el propio método)

4.X1. PROCEDIMIENTO DE ALINEACION DEL APARATO MEDIDOR DE LA TEMPERATURA DE VAPOR

- 4.X1.1 Una herramienta de ayuda en la determinación del punto de derrame fue hecha fuera de una barra de aproximadamente 3 mm de ancho por aproximadamente 300 mm de longitud. Una inclinación de 90° fue hecha aproximadamente 25 mm desde un extremo. Entonces un tubing flexible de plástico de 2 mm de diámetro interno (ID) fue colocado sobre el extremo a una distancia total de cerca de 30 mm. El tubing flexible de plástico es usado para impedir el rayado del cristal. La longitud de la banda depende del diámetro interno de columna de destilación.
- 4.X1.2 Esta herramienta es entonces cuidadosamente movida hacia desde la parte inferior de la columna de destilación hasta el extremo y puede sobresalir dentro del brazo de condensación. El extremo de la banda curvada de la herramienta quizás entonces es descansada en el punto más alto de la unión interna mas baja de la columna de destilación y la sección de condensando del ensamble del vacío-chaqueta de la columna. Este es el punto de derrame. Entonces con el punto de una pluma hacer una marca en un lado del vidrio exterior de la columna de destilación en línea con el fondo de la herramienta. Repetir este paso en el lado opuesto de la columna de destilación. Con dos reglas de borde derecho confirmar que la distancia desde el tope de la columna de destilación abajo de cada una de las dos marcas son iguales. Si ellos son iguales, entonces este es el punto de derrame. Si ellos no son iguales, repetir los pasos descritos arriba.
- 4.X1.3 Una vez que el punto de derrame ha sido determinado, entonces hacer una marca en ambos lados exteriores del vidrio 3 mm ± 1 mm debajo de las marcas determinadas arriba. Este es donde el extremo del sensor sería alineado. (Si es posible, estos dos juegos de marcas serian hechos permanentemente en la columna de destilación donde no se cambiarían a menos que se hagan reparaciones al cristal).
- 4.X1.4 Mientras se tenga la columna de destilación usted puede ver a través de la columna de destilación, insertar el termopar que ha sido situado en la tuerca del tornillo dentro de la columna de destilación. Con la tuerca del

accesorio colocado en su posición normal de operación ajustar el termopar (arriba o abajo) para que el extremo sea alineado con la más baja de las dos marcas hechas en la parte externa del vidrio. Una vez en la posición apropiada apretar la tuerca del tornillo. Entonces marcar el punto donde el termopar se alinea con el extremo del tornillo con la marca permanente. Esta marcación será exacta para esta columna particular de destilación, tuerca y tornillo apretados, y el termopar solamente y puede ser usado para comprobar la alineación apropiada.

RESUMEN DE CAMBIOS VERSION ACTUALIZADA DEL METODO ASTM D-1160

Subcomité D02.08 ha identificado la localización de cambios seleccionados para este estándar desde el último tomo (D 1160-99) que puede impactar el uso de este estándar.

(4.1) Párrafo 4.6.1.1 ha sido revisado para mostrar diseños alternos del matraz que puede ser usado en el programa interlaboratorios.

(4.2) Párrafo 4.6.1.3 es revisado para clarificar el posicionamiento del sensor de la temperatura del vapor y los diseños son hechos de acuerdo a su uso. Algunas figuras han sido adicionadas para clarificar el posicionamiento y el punto de derrame.

(4.3) La definición del punto de derrame como 4.3.1.4. Párrafo 4.3.1.3 clarifica la definición del punto inicial de ebullición (IBP).

(4.4) Anexo 4.A7 es reemplazado con un corregido y nuevo Anexo 4.A7. Las tablas de conversión de temperatura son quitadas desde el texto. Párrafos 4.3.1.1 y 4.11.1 haber sido revisado para quitar las referencias a las tablas de conversión de temperatura.

(4.5) Apéndice 4.X1 describe la alineación del instrumento de medición de la temperatura del vapor mediante el procedimiento que ha sido adicionado.

La sociedad Americana de Pruebas y Materiales no toma posición con respecto a la validez de algunos derechos de patentes afirmadas en conexión con algún objeto mencionado en este estándar. Los Usuarios de este estándar son expresamente avisados de esa determinación y de la validez de algunos derechos de patente, y el riesgo de violación de tales derechos, son enteramente bajo su propia responsabilidad.

Este estándar es tema de revisión en cualquier tiempo por el comité técnico responsable y debe ser examinado cada cinco años y si no es revisado, serán retirados o reprimidos. Sus comentarios son invitados

para la revisión de este estándar o para estándares adicionales y serían dirigidos al Corporativo ASTM. Sus comentarios tendrán cuidadosa consideración en una reunión del comité técnico responsable, y que usted puede asistir. Si usted siente que sus comentarios no han sido bien escuchados puede dar su punto de vista al Comité de Estándares ASTM, 1916 Race St., Philadelphia, PA 19103.

Este estándar está registrado por ASTM Internacional, 100 Barr Harbor Drive, P.O. Box C700, West Conshohocken, PA 19428-2959, Estados Unidos. Reimpresiones individuales (múltiple o simple copia) de este estándar puede ser obtenido contactando ASTM en la dirección arriba indicada o al 610-832-9585 (teléfono), 610-832-9555 (fax), o a service@astm.org (e-mail); o a través del sitio de web (www.astm.org).

COPYRIGHT ASTM Internacional
Licenciado por Manejo de Servicios de Información

CAPITULO V

ANALISIS DEL PROCESO O ANALISIS DEL SISTEMA

5.1 DESCRIPCION DEL PROCESO

El proceso para realizar una destilación bajo el método ASTM-D1160, está constituido por diversas secciones:

- Sección de Carga
- Sección de Calentamiento.
- Sección de Destilación
- Sección de Condensación
- Sección de Recuperación de Producto.
- Sección de Recuperación de de Compuestos Ligeros.
- Sección de Vacío.

5.1.1 SECCION DE CARGA

En esta parte, se coloca la muestra a la cual se realizara la destilación, el método menciona que la carga debe tener una temperatura aproximada de 60°C, pero hay muestras que a temperatura ambiente se encuentran en estado sólido y no fluyen, lo cual dificulta la etapa de cargado; para estos casos el método recomienda que las muestras sean sometidas a calentamiento, de manera que se el mínimo para que fluyan y sea posible el cargado de la muestra.

5.1.2 SECCION DE CALENTAMIENTO

En esta sección, se observa el dispositivo mediante el cual se realizara el calentamiento de la muestra, este calentamiento debe ser gradual, y ya en la destilación, el calentamiento se vuelve un factor importante para conservar la velocidad de destilación que requiere el método.

5.1.3 SECCION DE DESTILACION

En esta parte se encuentra la columna en donde los vapores calientes ascienden y los cuales posteriormente pasaran al condensador.

5.1.4 SECCION DE CONDENSACION

La parte de condensación, se encarga de enfriar los vapores calientes y condensarlos hasta el estado líquido, este condensador, está recubierto de un baño a 60°C, es importante mantener una temperatura con la cual el destilado no se solidifique y este se mantenga fluido para mantener la velocidad del destilado y que el producto sea recuperado.

5.1.5 SECCION DE RECUPERACION DE PRODUCTO

En esta parte, se encuentra una probeta donde se va a ir acumulando el destilado, en la parte de la boquilla, va acompañada una de metal o puede ser una cadena a través de la cual el destilado irá descendiendo, por la manera de contabilizar el destilado, es de suma importancia estos dispositivos antes mencionados. Al igual que en la parte de condensación, la probeta de recuperación de producto está recubierta de un baño, el cual está a la temperatura de 60°C, al producto recuperado se le denomina Destilado. A través del porcentaje que se destila, se hace la referencia al porcentaje de rendimiento o conversión a productos ligeros, de suma importancia para los investigadores. No hay que olvidar que el procesamiento de productos pesados, las tecnologías y las conversiones a productos ligeros, es el reto que afronta PEMEX, para lo cual la caracterización del destilado, residuo y obtención de ligeros es muy importante.

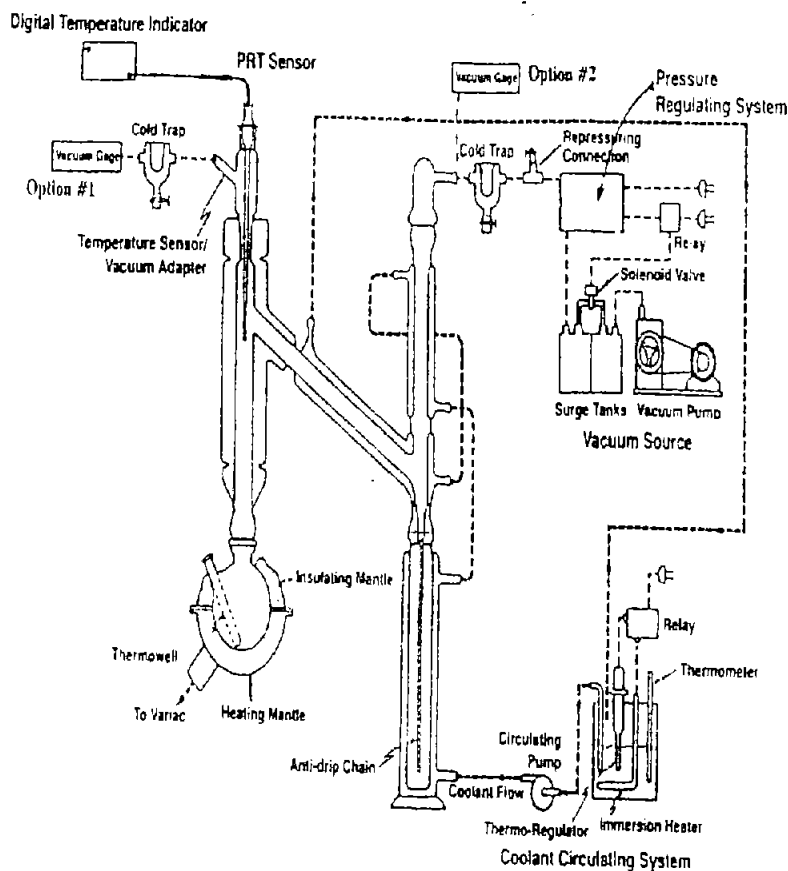
5.1.6 SECCION DE RECUPERACION DE COMPUESTOS LIGEROS.

Esta sección de suma importancia, pues junto con el destilado y realizando los cálculos correspondientes, definen el porcentaje de conversión del crudo residuo pesado a fracciones ligeras.

5.1.7 SECCION DE VACIO

La sección de vacío es indispensable, pues sin ella, no se podría llevar a cabo la destilación, de entrada porque el método así lo establece y

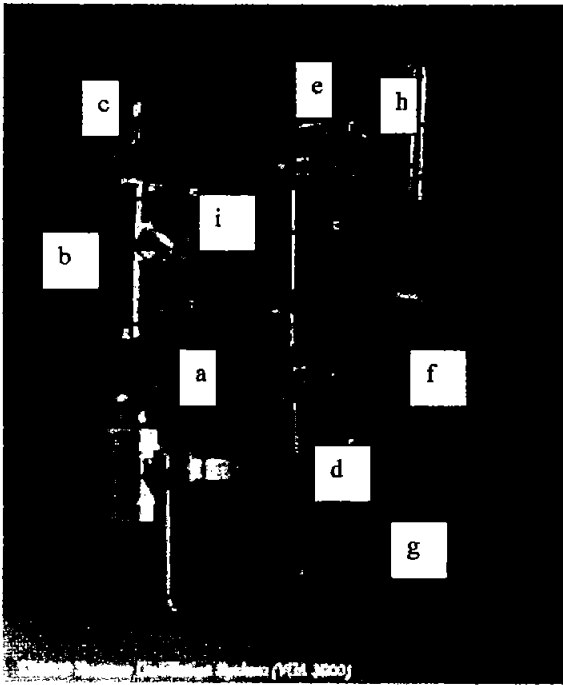
seguido porque la muestra se descompondría con la elevada temperatura. La acción que permite desplazar el aire y generar vacío en el sistema o presión negativa, es una bomba de vacío, esta debe tener la capacidad de mantener el vacío durante el desarrollo de la prueba, esta acción debe iniciarse antes de que se active el calentamiento a la muestra.



Note 1—A cold trap can be inserted before the pressure transducer in Option No. 2, if desired, or if the design of the transducer, such as a mercury McCleod gage, would require vapor protection.

Figura No. 5.1 "Diagrama del Proceso del Equipo ASTM D-1160", esta figura muestra el diagrama de proceso, donde se observa las secciones antes mencionadas.

5.2 DESCRIPCION DEL EQUIPO



Secciones que conforman el equipo automatizado de destilación ASTM-D1160

- 5.2.a) Matraz de Bola
- 5.2.b) Columna de Destilación
- 5.2.c) Medidor de Temperatura de Vapor
- 5.2.d) Receptor de Vidrio
- 5.2.e) Medidor de Vacío
- 5.2.f) Regulador de Presión
- 5.2.g) Fuente de Vacío
- 5.2.h) Trampa de Vapor
- 5.2.i) Sistema de Recirculación

Fig. 5.2 – Descripción de las partes que conforman el equipo automático ASTM D-1160

a) Matraz de Destilación

Este matraz debe ser de un volumen de 500 mL de capacidad, hecho de vidrio o de borosilicato o de cuarzo. El matraz debe permitir introducir un termopar a manera de poder monitorear la temperatura de la carga a lo largo de la prueba, la colocación del termopar a las medidas especificadas debe ser tomado en cuenta, pues la mala colocación de este puede provocar la descomposición térmica de la carga o en su defecto dañar el matraz hasta llegar a fracturarlo y con esto la prueba no se puede realizar. Para evitar pérdidas de calor, se recomienda que el matraz sea cubierto por una chaqueta o mantilla de calentamiento con buen aislamiento.

b) Columna de Destilación

La columna es ensamblada con chaqueta de vacío, de vidrio de borosilicato, la columna está constituida por un cabezal de destilación y un condensador. El cabezal está dentro de una chaqueta de vacío de vidrio completamente

plateada, para evitar la perdidas de calor, la sección del condensador, se encuentra encerrada en una chaqueta de agua, con la finalidad de que el condensado fluya de manera correcta, el condensador conecta hasta la parte del receptor del producto y la parte de recuperación de ligeros y el sistema de vacío.

c) Instrumento Medidor de la Temperatura del Vapor

El instrumento medidor de temperatura del vapor puede ser de configuraciones diferentes dependiendo si es una resistencia de platino en vidrio o metal, o si es un termopar en vidrio o metal. La localización del sensor de temperatura del vapor debe ser extremadamente exacta, es decir, debe ser colocado y centrado en el cuello con su extremo sensor a 3 ± 1 mm abajo del punto de derrame, como se observa en la figura.

El instrumento medidor de la temperatura de vapor deberá ser montado a través de un anillo de compresión tipo sello que se encuentra en el extremo de la junta de vidrio del adaptador vacío sensor o unido en una junta a la columna de destilación.

d) Receptor de Vidrio

Esta constituido por borosilicato, este receptor debe encerrarse en una chaqueta de agua, para mantener fluido el producto obtenido. Muchas veces este receptor es una probeta graduada (para el caso de operación manual) y no cuando el equipo es automatizado y toma la señal directamente.

e) Medidor de Vacío

El medidor de vacío debe ser capaz de medir presiones absolutas con una exactitud de 0.01 kPa en el rango de un 1 kPa absoluto y con una exactitud de 1 % encima de esta presión. El medidor de "maroma" o McLeod puede lograr esa exactitud siempre y cuando este bien calibrado y su uso sea el adecuado. Un medidor electrónico, como el empleado en equipos automatizados, es un medidor muy confiable, siempre y cuando este calibrado desde un medidor McLeod, pero debe de ser recalibrado periódicamente.

f) Sistema Regulador de Presión

El sistema debe ser capaz de mantener la presión constante del sistema en 0.01kPa a presión de 1 kPa absoluto o menos y dentro del 1 % de presión absoluta a 1 kPa o mas alta.

g) Fuente de Vacío

La fuente de vacío puede provenir de una bomba de vacío, la cual debe mantener la presión constante dentro del 1% sobre el rango de la presión de operación.

Un adaptador de vacío es usado para conectar la fuente al extremo del condensador con tubo de 8 mm ID (diámetro interior).

h) Trampa Fría

La trampa fría es montada en el extremo del condensador y la fuente de vacío para recobrar los componentes ligeros ebulviendo en el destilado que no son condensados en la sección de condensación. Esta trampa será enfriada con un refrigerante capaz de mantener la temperatura de la trampa debajo de -40°C , el nitrógeno líquido, es comúnmente empleado para este propósito.

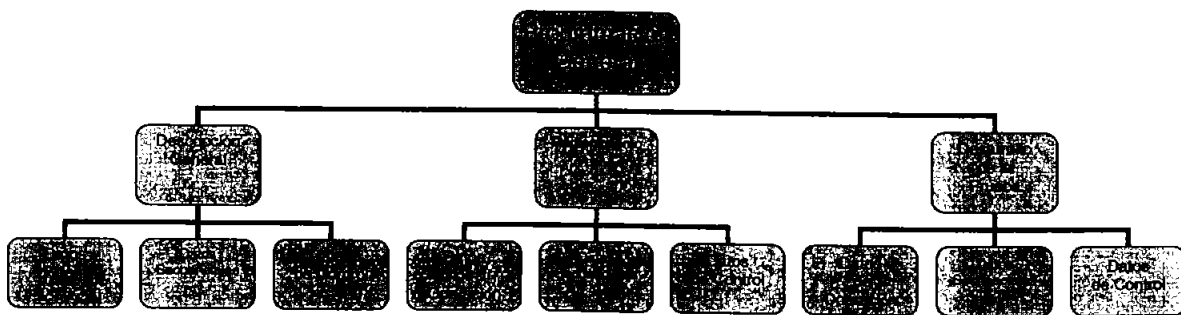
La ubicación de la trampa debe ser entre el sensor de temperatura o adaptador de vacío y el medidor de vacío, con la finalidad de proteger el medidor de la contaminación por los componentes de bajo punto de ebullición del destilado.

i) Sistema de Circulación del Refrigerante

Debe ser capaz de suministrar refrigerante al sistema de condensación y al receptor de producto, a una temperatura controlada entre $\pm 3^{\circ}\text{C}$ en el rango de $30 - 80^{\circ}\text{C}$. Para unidades automáticas donde el receptor es montado en una cámara de temperatura controlada, el sistema de circulación del refrigerante tiene que ser capaz de suministrar solamente al sistema de condensación.

5.3 DESCRIPCIÓN DEL SOFTWARE "GECIL" DEL EQUIPO

Antes de entrar a la descripción de del software "Gecil", se ejemplifica el procedimiento que presento para cada etapa de la programación, es decir, primero una descripción general del software, segundo la programación del mantenimiento y por último, la programación para el desarrollo de una prueba experimental con el siguiente diagrama de flujo:



5.3.1 Preparación y Procedimiento del Equipo

REFERENCIAS PARA LA PREPARACION Y PROCEDIMIENTO DEL EQUIPO

- Método ASTM-D1160-02^a
- Operating Manual. Minidist D1160. Versión NBR: V3.1 Gecil Process
- PS-LA-IT-1803-LI15115-02. Mantenimiento Mecánico del equipo ASTM D-1160
- PS-LA-IT-1803-LI15115-03. Mantenimiento Eléctrico del Equipo ASTM D-1160

5.3.2 DEFINICIONES DEL SOFTWARE "GECIL"

5.3.2.1 Unidad de Control.

Computadora personal esclava al equipo, por medio de la cual, se controla la operación de la prueba ASTM-D1160. Contiene el software de control desarrollado por el fabricante y es capaz de almacenar los resultados de hasta 50 pruebas.

5.3.2.2 Direccionador de destilado (uña).

Parte metálica colocada en la boca del receptor de destilado, cuya función es dirigir el destilado hacia la pared del receptor y de esta forma evitar una lectura errónea del sensor de nivel.

5.3.2.3 Programación del Equipo.

Secuencia de actividades mediante las cuales se suministra la información necesaria al software de control, para ejecutar la destilación de una muestra.

5.3.2.4 Evento.

Etapas secuenciales durante las cuales transcurre la destilación de la muestra.

5.3.2.5 Electro-válvula (EV).

Instrumento electro-mecánico que consta de 2 posiciones; abierto y cerrado, y por medio del cual se controla el paso de alguna corriente.

5.3.3 PROCEDIMIENTO O SECUENCIA DE ARRANQUE DEL EQUIPO

5.3.3.1 Energizar el equipo.

Para energizar el equipo se debe girar el interruptor de encendido situado en el costado derecho, a la posición de "control unit", de este modo, quedará energizada la unidad de control.

Después de ejecutar su prueba de arranque de la unidad de control desplegará una pantalla donde aparece una ventana con tres opciones; de las cuales, la única que es posible de seleccionar es "Unit D-1160", dar enter. El sistema inicializará presentando en la pantalla "Controlling Data" del archivo "Default".

Girar el interruptor de encendido a la posición "Process"; en este momento, el baño del equipo iniciará a recircular el fluido de calentamiento a través del equipo y regulando la temperatura a la cual fue programado por el fabricante, en este archivo. (La temperatura programada es de 60°C, de acuerdo al método ASTM-D-1160-02 sección 4.10.2)

Para energizar el enfriador de inmersión ubicado en el costado izquierdo del equipo, se coloca el interruptor de encendido en la posición "on".

5.3.3.2 Cargado de la Muestra

En base a la densidad de la muestra, se determina el peso equivalente a 200 mL, referido a la temperatura del receptor del destilado (60°C) y se deposita dentro del matraz de destilación.

5.3.3.3 Lubricación del Equipo

Limpie y lubrique las juntas del equipo de destilación, aplicando grasa de silicón para alto vacío. Acople el matraz a la columna de destilación y ajuste la altura de la canastilla de calentamiento. Coloque la manta de calentamiento superior. Acople el matraz colector a la trampa de ligeros ubicada en el costado izquierdo del equipo. Asegure las conexiones utilizando pinzas de sujeción.

5.3.3.4 Ubicación de los sensores de temperatura

Verificar la correcta ubicación de los sensores de temperatura (Método ASTM-D-1160-02, secciones 4.6.1.3 y 4.6.1.12).

5.3.3.5 Ubicación del Direccionador de Destilado (uña)

Asegurarse de que el direccionador del destilado (uña) mantenga la posición que se indica en la figura.

5.3.3.6 Programación del Equipo

La programación del equipo se realiza proporcionando datos a los archivos "Operating Data", "Sequence Data" y "Controlling Data", según se indica a continuación.

5.3.3.6.1 PANTALLA DE DATOS DE OPERACIÓN (OPERATING DATA; OD)

Este archivo incluye los datos específicos para la muestra en cuestión.

(OD1).- Fecha (Date)

Posicionarse en el renglón correspondiente ↑↓ y oprimir la tecla TAB, la fecha se actualizará automáticamente.

(OD2).- Nombre del Operador (Name)

Posicionarse en el renglón correspondiente ↑↓ e introducirlo haciendo uso del teclado.

(OD3).- Nombre de la Muestra (Product)

Posicionarse en el renglón correspondiente ↑↓ e introducirlo haciendo uso del teclado, este nombre será asignado de acuerdo con el procedimiento para la codificación de la muestra, ejemplo: PPD03001.

(OD4).- Peso de la Muestra (Weight of Charge)

Posicionarse en el renglón correspondiente ↑↓ y alimentar el peso cargado de la muestra, correspondiente a 200 mL, e introducirlo haciendo uso del teclado.

(OD5).- Densidad (Density of Charge at 60°C)

Posicionarse en el renglón correspondiente ↑↓ y alimentar el peso específico de la muestra referida a la temperatura del receptor del destilado. Generalmente 60/4°C. Introducirlo haciendo uso del teclado.

(CD1).- Factor de Caracterización (Watson Factor)

Se mantendrá según lo sugiere el fabricante en 12 (sin cambios).

(OD7).- Nombre de la Secuencia (Sequence Filename)

Esta será la secuencia que utilizara el programa para desarrollar la destilación, será indicada por el coordinador de operación y estará en función del tipo de muestra a procesar. Posicionar el cursor en el espacio destinado para este nombre, oprimir la tecla TAB y mostrara una ventana con nombres de secuencias preestablecidas, seleccionar la secuencia apropiada mediante las teclas ↑↓ y dar doble enter. En este renglón aparecerá el nombre seleccionado, ejemplo: "RED1"

Una vez proporcionada esta información salvar el archivo dando el nombre correspondiente según la codificación de muestras, mediante los siguientes pasos:

Oprimir la tecla F1 y usando las teclas ←→ posicionarse en "FILES", se desplegara un menú y usando las teclas ↑↓ posicionarse en "SAVE AS ...", y dar enter, aparecerá un recuadro en donde haciendo uso del teclado se introducirá el nombre del archivo, el cual deberá corresponder a la codificación de la muestra, ejemplo: PPD03001. Dar enter y aparecerá un recuadro solicitando el "PASSWORD", dar enter. En la pantalla de Operating data aparecerá el nombre asignado al archivo en vez de "DEFAULT", ejemplo: "Filename PPD03001". De esta forma concluye la programación de la pantalla "Operating Data"

5.3.3.6.2 PANTALLA DE DATOS SECUENCIALES (SEQUENCE DATA; SD)

Oprimir la tecla F1 y usando las teclas ←→, ubicarse en el menú "DATA". Empleando ↑↓ seleccionar "SEQUENCE DATA" y dar enter, se desplegara la pantalla "SEQUENCE DATA" con nombre de archivo "FILE NAME DEFAULT".

Oprimir la tecla F1 y usando las teclas ←→, ubicarse en el menú "FILES". Empleando ↑↓ seleccionar "LOAD" y dar enter, aparecerá un recuadro donde solicita el nombre del archivo a cargar, oprimir "TAB " y empleando ↑↓ seleccionar en nombre del "SEQUENCE DATA" que fue indicado en la pantalla de "OPERATING DATA" para el punto OD7, ejemplo "RED1", dar doble enter. La pantalla de "SEQUENCE DATA" aparecerá con el nombre del archivo seleccionado en vez de "DEFAULT", ejemplo: "FILE NAME RED1". De esta forma concluye el cargado de la pantalla "SEQUENCE DATA".

5.3.4 PANTALLA DE DATOS DE CONTROL (CONTROLLING DATA; CD)

Este archivo incluye un grupo de parámetros para controlar la destilación de acuerdo a lo establecido en la "SEQUENCE DATA" como por ejemplo la regulación del vacío, alarmas, velocidades de calentamiento, etc.

Oprimir la tecla F1 y usando las teclas ←→, ubicarse en el menú "DATA". Empleando ↑↓ seleccionar "CONTROLLING DATA" y dar enter, se desplegara la pantalla "CONTROLLING DATA" con nombre de archivo "FILE NAME DEFAULT".

Oprimir la tecla F1 y usando las teclas ←→, ubicarse en el menú "FILES". Empleando ↑↓ seleccionar "LOAD" y dar enter, aparecerá un recuadro donde solicita el nombre del archivo a cargar, oprimir "TAB " y empleando ↑↓ seleccionar en nombre del "CONTROLLING DATA" que fue indicado en la pantalla de "SEQUENCE DATA" para el punto SD2,

ejemplo "RED1", dar doble enter. La pantalla de "CONTROLLING DATA" aparecerá con el nombre del archivo seleccionado en vez de "DEFAULT", ejemplo: "FILE NAME RED1". De esta forma concluye el cargado de la pantalla "CONTROLLING DATA".

Los archivos SEQUENCE DATA Y CONTROLLING DATA, por ser codependientes tienen el mismo nombre de archivo.

5.4 SECUELA DE ARRANQUE O DESARROLLO DE LA PRUEBA

Verificar que los archivos "OPERATING DATA", "SEQUENCE DATA" y "CONTROLLING DATA" correspondan a los que se desean emplear para ejecutar la destilación de la muestra.

Oprimir la tecla F1 y usando las teclas ←→, ubicarse en el menú "DATA". Empleando ↑↓ seleccionar "OPERATING DATA" y dar enter, se desplegará la pantalla "OPERATING DATA" verificar que el nombre del archivo corresponda con la codificación de la muestra en cuestión, ejemplo: "FILE NAME PPD03001". De no ser así, repetir el paso Programación del Equipo en lo referente al (OD) Operating Data.

Oprimir la tecla F1 y usando las teclas ←→, ubicarse en el menú "DATA". Empleando ↑↓ seleccionar "SEQUENCE DATA" y dar enter, se desplegará la pantalla "SEQUENCE DATA" verificar que el nombre del archivo corresponda a la secuencia deseada, ejemplo: "FILE NAME RED1". De no ser así, repetir el paso Programación del Equipo en lo referente al (SD) Sequence Data.

Oprimir la tecla F1 y usando las teclas ←→, ubicarse en el menú "DATA". Empleando ↑↓ seleccionar "CONTROLLING DATA" y dar enter, se desplegará la pantalla "CONTROLLING DATA" verificar que el nombre del archivo corresponda con el controlling deseado, ejemplo: "FILE NAME RED1". De no ser así, repetir el paso Programación del Equipo en lo referente al (CD) Controlling Data.

Para iniciar con la destilación de la muestra oprimir F1 y usando ←→, ubicarse en el menú "DISTILLATION". Empleando ↑↓ seleccionar "Start Distillation" y dar enter, se desplegará un recuadro para confirmar el inicio de la destilación oprimir la tecla "Y", después de unos segundos iniciaran una serie de 8 (ocho) eventos en el siguiente orden (la pantalla mas usada para monitorear la destilación es la denominada, "SYNOPTIC". F1, "DISPLAY", ↑↓ seleccionar Synoptic y enter):

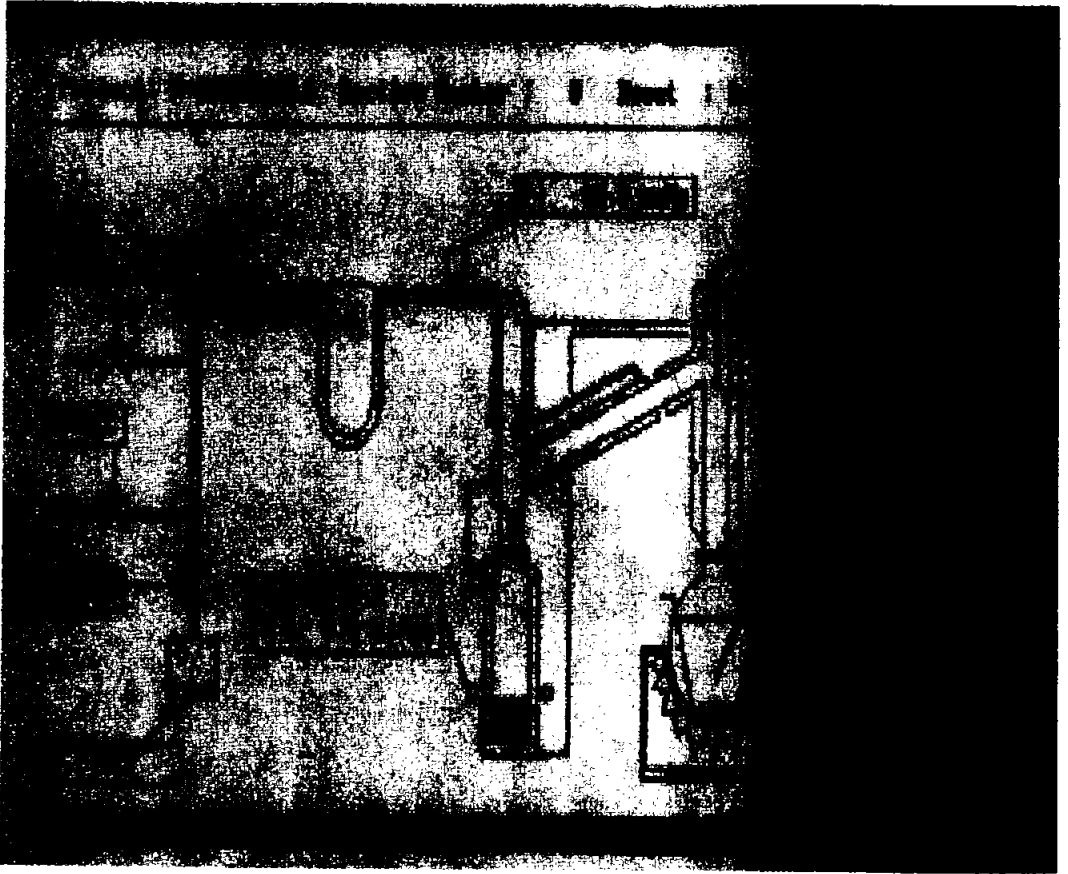


Figura 5.4.- Pantalla más empleada en el desarrollo de la prueba de destilación, permite dar seguimiento puntualmente a la variable, dicha pantalla se denomina "Synoptic". En esta pantalla, podemos seguir los 8 eventos, como se observa en la parte superior derecha. También este esquema permite visualizar el proceso y el equipo de destilación, se observa claramente la sección de calentamiento, la columna de destilación, la sección de condensación, podemos observar la velocidad de destilado, así como el porcentaje de volumen acumulado, el sensor de presión, y no podía falta la bomba de vacío.

Y por ultimo el control de temperatura que sensa la temperatura del vapor y es la que se registra, este termopozo es un dispositivo RTP,

En la pantalla aparecen dos claves T1 y T1t.

T1, se encarga de registrar la temperatura a la presión a la cual se va a realizar la prueba.

T1t, se encarga de registrar la temperatura real, es decir, la temperatura a presión atmosférica.

El equipo iniciará a incrementar la temperatura en T2, de acuerdo al porcentaje establecido en SD13, hasta alcanzar la temperatura fijada en T2.

➤ Ajuste de Presión (Low Pressure)

Al iniciar este evento, la bomba de vacío realiza la evacuación del sistema en un tiempo establecido por el software, hasta alcanzar la presión fijada en SD6.

➤ Degasificación (Degasing)

Tiempo establecido en CD45, durante el cual, se elimina el gas disuelto en la muestra.

➤ Detección de la Temperatura Inicial de Ebullición (IBP Detection)

Inicia el incremento de temperatura en T2, de acuerdo al porcentaje establecido en SD3, hasta detectar la variación fijada en CD13 para T1, la velocidad de calentamiento es ajustada al valor establecido en SD4 y la primera gota es detectada por el sensor infrarrojo.

➤ Destilación (Distillation)

La destilación transcurre bajo el criterio de mantener la velocidad de destilado controlada de acuerdo a lo establecido en SD10. (Velocidad de destilado = 6.8 mL/min. ASTM-D-1160-02. Sección 4.10.8).

➤ Fin de la Destilación (End Distillation)

Los criterios para finalizar una destilación son: que la temperatura de T2 supere lo establecido en SD16, que el volumen de destilado supere lo establecido en SD17 o que la temperatura de T1 supere lo establecido en SD15.

➤ Enfriamiento (Cooling)

Al cumplirse cualquiera de las condiciones anteriores, se interrumpirá el calentamiento al matraz, la EV4 cerrará y se suministrará una corriente de aire para enfriamiento del matraz hasta que la T2 sea igual a lo establecido en SD14.

➤ Igualación de Presión (Return Atmospheric)

La válvula EV5 abrirá hasta alcanzar la presión atmosférica, unos segundos después se podrá visualizar en la pantalla el evento "inicialization", lo cual, será indicativo que la destilación a terminado.

5.5 IMPRESIÓN DEL REPORTE

Una vez finalizada la destilación, proceder a obtener al reporte de la destilación. Oprimir la tecla F1 y usando ←→ ubicarse en el menú "RESULTS". Empleando ↑↓ seleccionar "Print" y dar enter, se desplegará en la pantalla el mensaje "printing", esperar a que concluya la impresión.

5.6 BASES DEL MANTENIMIENTO DEL EQUIPO

Para limpieza del equipo, referirse al instructivo de trabajo PS-LA-IT-1803-LI15115-1-02.

5.6.1 REFERENCIAS BASADAS PARA EL MANTENIMIENTO DEL EQUIPO AUTOMATIZADO DE DESTILACION ASTM-D-1160, TOMANDO COMO BASE MANUALES

- Método ASTM-D1160-02^a.
- Operating Manual. Minidst D1160. Versión NBR: V3.1. Cecil Process.
- PS-LA-IT-1803-LI15115-01. Operación del equipo ASTM-D-1160
- PS-LA-IT-1803-LI15115-03. Mantenimiento Eléctrico del Equipo ASTM-D-1160.

5.6.2 DEFINICIONES:

5.6.3 Unidad de Control

Computadora personal esclava al equipo, por medio de la cual, se controla la operación de la prueba ASTM-D-1160. Contiene el software de control desarrollado por el fabricante y es capaz de almacenar los resultados de hasta 50 (cincuenta) pruebas.

5.6.4 Direccionador de destilado (uña)

Parte metálica colocada en la boca del receptor de destilado, cuya función es dirigir el destilado hacia la pared del receptor y de esta forma evitar una lectura errónea del sensor de nivel.

5.6.5 Programación del Equipo

Secuencia de actividades mediante las cuales se suministra la información necesaria al software de control, para ejecutar la destilación de una muestra.

5.6.6 Evento

Etapas secuenciadas durante las cuales transcurre la destilación de la muestra.

5.6.7 Electro-válvula.- (EV)

Instrumento electro-mecánico que consta de 2 posiciones; abierto/cerrado y pc; medio del cual se controla el paso de alguna corriente.

5.7 DESCRIPCION DEL MANTENIMIENTO

5.7.1 CARGADO DEL TOLUENO

Al finalizar cualquier destilación, efectuar la limpieza rutinaria del equipo desacoplando y desechando el contenido del receptor de destilado, del matraz colector de ligeros y del matraz de destilación; posteriormente cargue 200 mL de Tolueno, referido a la temperatura del recipiente de destilado (60C) y deposítelo dentro del matraz de destilación.

5.7.2 LUBRICACION DEL EQUIPO

Limpie y lubrique las juntas del equipo de destilación, aplicando grasa de silicón para alto vacío. Acople el matraz a la columna de destilación y ajuste la altura de la canastilla de calentamiento. Coloque la manta de calentamiento superior. Acople el matraz colector a la trampa de ligeros ubicada en el costado izquierdo del equipo. Asegure las conexiones utilizando pinzas de sujeción.

5.7.3 UBICACIÓN DE LOS SENSORES DE TEMPERATURA

Verificar la correcta ubicación de los sensores de temperatura (Método ASTM-D-1160-02. Secciones 4.6.1.3. y 4.6.1.12):

T1 domo de la columna

T2 fondo del matraz de destilación

T4 baño de recirculación

5.7.4 UBICACIÓN DEL DIRECCIONADOR DE DESTILADO (uña)

Asegurarse de que el direccionador de destilado (uña) mantenga la posición que se indica en PS-LA-1803-LI15115-5-01, sección 4.3.

5.8 PROGRAMACION DEL EQUIPO PARA EL MANTENIMIENTO

La programación del equipo se realiza proporcionando datos a los archivos "OPERATING DATA" (operación), "SEQUENCE DATA" (secuencia) y "CONTROLLING DATA" (control) según se indica a continuación:

5.8.1 PANTALLA DE OPERACIÓN DE DATOS (OPERATING DATA; OD) PARA EL MANTENIMIENTO DEL EQUIPO

Este archivo incluye los datos específicos para la muestra en cuestión:

(OD1).- Fecha (Date)

Posicionarse en el renglón correspondiente ↑↓ y oprimir la tecla TAB, la fecha se actualizará automáticamente.

(OD2).- Nombre del Operador (Name)

Posicionarse en el renglón correspondiente ↑↓ e introducirlo haciendo uso del teclado.

(OD3).- Nombre de la Muestra (Product)

Posicionarse en el renglón correspondiente ↑↓ e introducirlo haciendo uso del teclado, ejemplo: Tolueno.

(OD4).- Peso de la Muestra (Weight of Charge)

Posicionarse en el renglón correspondiente ↑↓ y alimentar el peso cargado de la muestra, correspondiente a 200 mL, e introducirlo haciendo uso del teclado.

(OD5).- Densidad (Density of Charge at 60°C)

Posicionarse en el renglón correspondiente ↑↓ y alimentar el peso específico de la muestra referida a la temperatura del receptor del destilado. Generalmente 60/4°C. Introducirlo haciendo uso del teclado.

(CD1).- Factor de Caracterización (Watson Factor)

Se mantendrá según lo sugiere el fabricante en 12 (sin cambios).

(OD7).- Nombre de la Secuencia (Sequence Filename)

Esta será la secuencia que utilizara el programa para desarrollar la destilación, en este caso la secuencia es "CLEANING" (limpieza). Posicionar el cursor en el espacio destinado para este nombre, oprimir la tecla TAB y mostrara una ventana con nombres de secuencias preestablecidas, seleccionar la secuencia apropiada mediante las teclas ↑↓ y dar doble enter. En este renglón aparecerá el nombre seleccionado, ejemplo: "CLEANING"

Una vez proporcionada esta información salvar el archivo, mediante los siguientes pasos: Oprimir la tecla F1 y usando las teclas ←→ posicionarse en "FILES", se desplegara un menú y usando las teclas ↑↓ posicionarse en "SAVE AS ..." y dar enter, aparecerá un recuadro en donde haciendo uso del teclado se introducirá el nombre "CLEANING". Dar enter y aparecerá un recuadro solicitando el "PASSWORD", dar enter. En la pantalla de Operating data aparecerá el nombre asignado al archivo en vez de "DEFAULT", ejemplo: "Filename CLEANING". De esta forma concluye la programación de la pantalla "Operating Data"

5.8.2 PANTALLA DE DATOS SECUENCIALES (SEQUENCE DATA; SD) PARA EL MANTENIMIENTO DEL EQUIPO

Este archivo incluye varios parámetros previamente establecidos que serán usados para ejecutar la destilación.

- Oprimir la tecla F1 y usando las teclas ←→, ubicarse en el menú "DATA". Empleando ↑↓ seleccionar "SEQUENCE DATA" y dar enter, se desplegara la pantalla "SEQUENCE DATA" con nombre de archivo "FILE NAME DEFAULT".
- Oprimir la tecla F1 y usando las teclas ←→, ubicarse en el menú "FILES". Empleando ↑↓ seleccionar "LOAD" y dar enter, aparecerá un recuadro donde solicita el nombre del archivo a cargar, oprimir "TAB " y empleando ↑↓ seleccionar en nombre del "SEQUENCE DATA" que fue indicado en la pantalla de "OPERATING DATA" para el punto OD7, ejemplo "CLEANING", dar doble enter. La pantalla de "SEQUENCE DATA" aparecerá con el nombre del archivo seleccionado en vez de "DEFAULT", ejemplo: "FILE NAME CLEANING". De esta forma concluye el cargado de la pantalla "SEQUENCE DATA".

5.8.3 PANTALLA DE DATOS DE CONTROL (CONTROLLING DATA; CD) PARA EL MANTENIMIENTO DEL EQUIPO

Este archivo incluye un grupo de parámetros para controlar la destilación de acuerdo a lo establecido en la "SEQUENCE DATA" como por ejemplo la regulación del vacío, alarmas, velocidades de calentamiento, etc.

- Oprimir la tecla F1 y usando las teclas ←→, ubicarse en el menú "DATA". Empleando ↑↓ seleccionar "CONTROLLING DATA" y dar enter, se desplegara la pantalla "CONTROLLING DATA" con nombre de archivo "FILE NAME DEFAULT".
- Oprimir la tecla F1 y usando las teclas ←→, ubicarse en el menú "FILES". Empleando ↑↓ seleccionar "LOAD" y dar enter, aparecerá un recuadro donde solicita el nombre del archivo a cargar, oprimir "TAB " y empleando ↑↓

seleccionar en nombre del "CONTROLLING DATA" que fue indicado en la pantalla de "SEQUENCE DATA" para el punto SD2, ejemplo "CLEANING", dar doble enter. La pantalla de "CONTROLLING DATA" aparecerá con el nombre del archivo seleccionado en vez de "DEFAULT", ejemplo: "FILE NAME CLEANING". De esta forma concluye el cargado de la pantalla "CONTROLLING DATA".

Los archivos SEQUENCE DATA Y CONTROLLING DATA, por ser codependientes tienen el mismo nombre de archivo.

5.9 PROGRAMACION Y DESCRIPCION DE PANTALLAS DURANTE EL DESARROLLO EXPERIMENTAL

Verificar que los archivos "OPERATING DATA", "SEQUENCE DATA" y "CONTROLLING DATA" correspondan a los que se desean emplear para ejecutar la destilación de la muestra.

- Oprimir la tecla F1 y usando las teclas ←→, ubicarse en el menú "DATA". Empleando ↑↓ seleccionar "OPERATING DATA" y dar enter, se desplegara la pantalla "OPERATING DATA" verificar que el nombre del archivo corresponda con la codificación de la muestra en cuestión, ejemplo: "FILE NAME CLEANING". De no ser así, repetir el paso Programación del Equipo en lo referente al (OD) Operating Data.
- Oprimir la tecla F1 y usando las teclas ←→, ubicarse en el menú "DATA". Empleando ↑↓ seleccionar "SEQUENCE DATA" y dar enter, se desplegara la pantalla "SEQUENCE DATA" verificar que el nombre del archivo corresponda a la secuencia deseada, ejemplo: "FILE NAME CLEANING". De no ser así, repetir el paso Programación del Equipo en lo referente al (SD) Sequence Data.
- Oprimir la tecla F1 y usando las teclas ←→, ubicarse en el menú "DATA". Empleando ↑↓ seleccionar "CONTROLLING DATA" y dar enter, se desplegara la pantalla "CONTROLLING DATA" verificar que el nombre del archivo corresponda con el controlling deseado, ejemplo: "FILE NAME CLEANING". De no ser así, repetir el paso Programación del Equipo en lo referente al (CD) Controlling Data.
- Para iniciar con la destilación de la muestra oprimir F1 y usando ←→, ubicarse en el menú "DISTILLATION". Empleando ↑↓ seleccionar "Start Distillation" y dar enter, se desplegara un recuadro para confirmar el inicio de la destilación oprimir la tecla "Y", después de unos segundos iniciaran una serie de 8 (ocho) eventos en el siguiente orden (la pantalla mas usada para monitorear la destilación es la denominada, "SYNOPTIC". F1, "DISPLAY", ↑↓ seleccionar Synoptic y enter):

- **Pre calentamiento (Preheating)**
El equipo iniciara a incrementar la temperatura en T2, de acuerdo al porcentaje establecido en SD13, hasta alcanzar la temperatura fijada en T2.
- **Sistema de Vacío (Low Pressure)**
Al iniciar este evento, la bomba de vacío realiza la evacuación del sistema en un tiempo establecido por el software, hasta alcanzar la presión fijada en SD6.
- **Degasificación (Degasing)**
Tiempo establecido en CD45, durante el cual, se elimina el gas disuelto en la muestra.
- **Detección de la Temperatura Inicial de Ebullición (IBP Detection)**
Inicia el incremento de temperatura en T2, de acuerdo al porcentaje establecido en SD3, hasta detectar la variación fijada en CD13 para T1, la velocidad de calentamiento es ajustada al valor establecido en SD4 y la primera gota es detectada por el sensor infrarrojo.
- **Destilación (Distillation)**
La destilación transcurre bajo el criterio de mantener la velocidad de destilado controlada de acuerdo a lo establecido en SD10. (Velocidad de destilado = 6.8 mL/min. ASTM-D-1160-02. Sección 4.10.8).
- **Fin de la Destilación (End Distillation)**
Los criterios para finalizar una destilación son: que la temperatura de T2 supere lo establecido en SD16, que el volumen de destilado supere lo establecido en SD17 o que la temperatura de T1 supere lo establecido en SD15.
- **Enfriamiento (Cooling)**
Al cumplirse cualquiera de las condiciones anteriores, se interrumpirá el calentamiento al matraz, la EV4 cerrara y se suministrara una corriente de aire para enfriamiento del matraz hasta que la T2 sea igual a lo establecido en SD14.
- **Igualación de Presión (Return Atmospheric)**
La válvula EV5 abrirá hasta alcanzar la presión atmosférica, unos segundos después se podrá visualizar en la pantalla el evento "inicialization", lo cual, será indicativo que la destilación a terminado.

5.10 MANTENIMIENTO CORRECTIVO DEL EQUIPO

Adicionalmente cada seis meses se contempla desmontar las partes principales del equipo para ser sometidas a un lavado complementario.

CAPITULO VI

PLANTEAMIENTO Y DISEÑO EXPERIMENTAL, DESTILACION ASTM-D-1160

6.1 IMPORTANCIA DE LA DESTILACION ASTM-D-1160

El petróleo es la principal fuente de energía que se tiene en México, México es un país de suma importancia en la producción de hidrocarburos, actualmente ocupa el 5to. Lugar de producción de petróleo en el mundo y el 2do. en el continente Americano. La importancia de transformar el crudo pesado en México ya se mencionó en párrafos anteriores, haciendo hincapié en el crudo mas abundante y pesado, Crudo Maya, las tecnologías actuales están enfocadas en el procesamiento de estos crudos, pues el valor agregado en el mercado, de origen es muy bajo, por lo que las estrategias van encaminadas a diseñar procesos económicamente factibles, ecológicos e innovadores.

La caracterización y procesamiento del Crudo Maya, es un actividad necesaria y cotidiana que realiza Petróleos Mexicanos, el estudio tiene gran importancia, ya que proporciona información que puede ser utilizada para el mejor aprovechamiento de la materia prima, así como el monitoreo de las reservas petroleras del país, y realizar estudios de nuevas tecnologías encaminadas a un mayor procesamiento del Crudo Maya. Con el estudio anterior Petróleos Mexicanos establece criterios acerca del volumen y características de los productos a obtener de estos crudos y así prever las necesidades de creación, modificación y aplicación de tecnología apropiada teniendo como objetivo suministrar productos terminados o cargas a procesos posteriores en condiciones óptimas.

Durante el desarrollo del fraccionamiento de un aceite crudo, se ha observado que el tiempo y el costo son directamente proporcionales al número de fracciones requeridas, sin olvidar el tipo de base al que pertenezca el crudo (parafínica, olefínica, nafténica y aromática).

Al realizar una evaluación en plantas piloto, lo que se obtiene es una serie de datos con propiedades promedio, que caracterizan al crudo en particular, es decir, al realizar una destilación bajo el método ASTM - D - 1160, una de las propiedades que caracterizan a un crudo es su porcentaje de volumen destilado, en este caso, se obtiene el rendimiento promedio del crudo analizado, lo que permite tomar decisiones del procesamiento y de acuerdo al rendimiento se realizan estudios económicos sobre la factibilidad de procesar crudos pesados, realizando un análisis de la rentabilidad del proceso; por lo que dichos estudios

determinan la economía de una evaluación, esto se realiza a través de una serie de corridas o evaluaciones experimentales. Debido a esto, la mayor parte de los investigadores prefieren un tipo de análisis mas general, entre la mas empleada para la identificación de fracciones, la destilación ASTM-D-1160, a través de la curvas de punto de ebullición verdadero, comúnmente llamadas "curvas TBP (del ingles, True Boiling Point").

Como se ha mencionado, la prueba de destilación ASTM-D-1160, aplica a fracciones de petróleo cuyo punto de ebullición inicia a temperaturas de 400 C, por lo que se realizan a una presión reducida, permitiendo la obtención de fracciones. Las cargas o materia prima empleada por lo general en esta prueba son: Gasóleos de Vacío, Residuos de Atmosférico y Residuo de Vacío, así como diversos crudos que se emplean directamente, todos familiarizados bajo el común de Crudo Maya.

La destilación TBP es realizada en columnas de 15 a 100 platos teóricos con relaciones de reflujo relativamente altas (20 a 1)

Para el caso en específico, del método ASTM-D-1160, la columna que se emplea es de 1 plato teórico, a partir de la cual se pone en contacto el crudo y se lleva a cabo la destilación, la importancia del presente trabajo, es establecer cuales son la fuentes de ruido o de incertidumbre que pueden ocasionar una desviación no natural en los resultados obtenidos de la destilación, como pueden ser una variación en la presión de la operación, la posición del sensor de temperatura no es la correcta, o el equipo no esta calibrado, por lo tanto, el establecer la(s) variable(s) que agregan incertidumbre en el resultado, permite poner mayor énfasis en el desarrollo de una prueba.

6.2 METODOLOGIA DE CALIBRACION DEL EQUIPO DE DESTILACION AUTOMATIZADO ASTM-D-1160

6.2.1 Preparación, Calibración y Cuantificación del Aparato

6.2.1.1 Calibrar el sensor de temperatura y asociar la señal condicionada y el aparato de procesamiento como una sola unidad de conformidad con el Anexo 4.A1.

6.2.1.2 Comprobar la operación del sistema regulador de presión como se describe en el Anexo 4.A4.

- 6.2.1.3 Limpiar y secar las partes de vidrio y relubricar las juntas. Grasa de silicón para alto vacío puede ser usada pero no más de la necesaria para dar una película uniforme en la base de las superficies de vidrio. Un exceso de grasa puede causar agujeros y pueden contribuir para espumar en el arranque.
- 6.2.1.4 Ensamblar el aparato vacío y efectuar una prueba de agujero como es descrito en el Anexo 4.A3, párrafo 4.A3.3.2.
- 6.2.1.5 Comprobar totalmente el aparato usando cualquiera de los dos reactivos descritos en 4.7.1 y 4.7.2 y de acuerdo con el Anexo 4.A5.

6.3 PROCEDIMIENTO PARA LA REALIZACION DE LA CALIBRACION

- 6.3.1 Determinar cuando fue la última calibración del sensor de temperatura. Recalibrar según el Anexo 4.A1 si ha pasado más tiempo que el especificado en el Anexo 4.A1.
- 6.3.2 Fijar la temperatura del refrigerante del condensador al menos 30°C debajo de la más baja de la temperatura del vapor observada en la prueba.

NOTA 3 - Una temperatura de refrigerante apropiada para la destilación de muchos materiales es 60°C.

- 6.3.3 A partir de la densidad de la muestra determine el peso, lo más cerca de 0.1 g, equivalente a 200 mL de la muestra a la temperatura del recipiente. Pesar esta cantidad de aceite dentro del matraz de destilación.
- 6.3.4 Lubricar las juntas esféricas del aparato de destilación con una grasa apropiada (Nota 4). Asegurarse que las superficies de las juntas están limpias antes de aplicar la grasa, y usar solamente la cantidad mínima requerida. Conectar el matraz a la junta esférica más baja del cabezal de destilación, situar el calentador abajo del matraz, poner la mantilla de calentamiento en su lugar y conectar el resto del aparato usando abrazaderas con resorte para asegurar las juntas.

NOTA 4 - Grasa de silicón para alto vacío ha sido usada para este propósito. Un exceso de este lubricante aplicado al matraz y las juntas puede causar que la muestra haga espuma durante la destilación.

- 6.3.5 Poner un par de gotas de aceite de silicón en el fondo del termopozo del matraz e inserte el sensor de temperatura para el fondo. El sensor puede

ser asegurado con un tapón de lana de vidrio en la cubierta del termopozo.

6.3.6 Arranque la bomba de vacío y observe el contenido del matraz para ver señales de espuma. Si la muestra espúmea, permita que la presión en el aparato aumente ligeramente hasta que la espuma se apacigüe. Aplicar calor lentamente para asistir la remoción de gas disuelto. Para indicaciones generales para la supresión de espuma excesiva de la muestra, ver el Anexo 4.A6, Sección 4.A6.2.

6.3.7 Evacuar el aparato hasta que la presión alcance el valor prescrito para la destilación (Nota 5). Fallas para alcanzar la presión de destilación, o la presencia de un aumento firme de la presión en el aparato con la bomba fuera de operación, es evidencia de fuga significativa dentro el sistema. Traer el sistema a la condición atmosférica usando una corriente de nitrógeno y relubricar todas las juntas. Si esto no resulta en un sistema compacto de vacío, examinar otras partes del sistema para detectar fugas.

NOTA 5 - La presión más comúnmente prescrita es 1.3 kPa (10 mm Hg). Para productos pesados con una sustancial fracción hirviendo encima de 500°C, una presión de operación de 0.13 kPa (1 mm Hg) o 0.26 kPa (2 mm Hg) es generalmente especificada.

6.3.8 Después de obtener el nivel de presión deseado, encender el calentador y aplicar calor tan rápidamente como sea posible al matraz, sin causar espumado indebido de la muestra. Tan pronto como vapor o refluo líquido aparece en el cuello del matraz, ajustar la relación de calentamiento porque el destilado es recobrado en una relación uniforme de 6 a 8 mL/min. (Nota 6).

NOTA 6 - Es extremadamente difícil lograr la relación deseada al inicio de la destilación, pero esta relación sería accesible después que del primer 10 % de la destilación ha sido recobrado.

6.3.9 Registre la temperatura del vapor, el tiempo, y la presión de cada uno de los siguientes porcentajes de volumen de la carga recuperada en el receptor: IBP, 5, 10, 20, 30, 40, 50, 60, 70, 80, 90, 95, y el punto final. Si la temperatura de líquido alcanza los 400°C, o si el vapor alcanza una temperatura máxima antes de que observe el punto final, registre la temperatura de vapor leída y el volumen total recuperado al mismo tiempo en que la destilación es finalizada. Cuando un producto es probado para conformidad con una especificación dada, registre todas las observaciones pedidas, en todo caso son listadas arriba.

NOTA 7 - La máxima temperatura de vapor será aquella de la destilación completa del aceite o desde el inicio del craqueo.

6.3.10 Si un aumento repentino de la presión es observado, emparejado con la formación de vapores blancos y una caída en la temperatura del vapor, el material destilado esta mostrando significativo craqueo. Detener la destilación inmediatamente y reportar el hecho en la hoja de reporte de la destilación. Si es necesario, repetir la destilación con una muestra fresca a una más baja presión de operación.

6.3.11 Bajar el calentamiento del matraz 5 a 10 cm. y enfriar el matraz y el calentador con una corriente fuerte de aire o, preferiblemente, con una corriente de bióxido de carbono (Nota 8). Represione el contenido del destilador con nitrógeno seco (**Precaución** - Represionar los contenidos del destilador con aire mientras contiene vapores calientes de aceite puede resultar en fuego o explosión.) si esto es necesario para desmontar el aparato antes de que se haya enfriado debajo de 200 °C. Bióxido de carbono puede ser también usado para represionar, proporcionado trampas de nitrógeno líquido que no estén en uso. (**Precaución** - En adición a otras precauciones, es recomendable para finalizar la destilación a una temperatura máxima de vapor de 350 °C. Operando el matraz de destilación a una temperatura arriba de 350 °C para periodos prolongados a baja presión 1 kPa puede resultar también en deformación térmica del matraz. En este caso, desechar el matraz después de usarlo. Alternativamente, usar un matraz de cuarzo.)

NOTA 8 – Una corriente generosa de bióxido de carbono es preferida para enfriar el matraz para impedir fuego en caso de que el matraz se rompa durante la prueba o durante el ciclo de enfriamiento.

6.3.12 Tomar la temperatura de la trampa fría montada en la fuente de vacío antes de que regrese a la temperatura ambiente. Recobrar, medir, y anotar el volumen de los productos ligeros recogidos en la trampa.

6.3.13 Quitar el receptor y reemplazarlo con otro. Quite el matraz y reemplácelo con otro matraz lleno con un solvente limpio (Nota 9). Correr una destilación a presión atmosférica para limpiar la unidad. Al final de esta corrida de limpieza, quitar el matraz y el receptor y circule una leve corriente de aire o nitrógeno a seco la unidad.

NOTA 9 - Tolueno o ciclohexano pueden ser usados como solventes de limpieza.

6.4 CÁLCULOS Y REPORTE

6.4.1 Convertir la temperatura de vapor observada leyendo la Temperatura Atmosférica Equivalente (AET) usando las ecuaciones en el Anexo 4.A7.

6.4.2 Reporte la AET al grado Celsius más cercano correspondiendo a los porcentajes volumétricos de líquido recobrado en el receptor. Reporte también la identidad de la muestra, la densidad (medido en 4.8.3), la cantidad total de líquido destilado recuperado en el receptor y en la trampa fría antes de la fuente de vacío, algún suceso inusual tal como espúmeo o proyección, junto con las medidas que fueron tomadas para corregir el problema.

TABLA 6.4 "Temperatura de Destilación de Compuestos de Referencia para Realizar la Calibración"

Presión		Rango de Temperatura, °C	
KPa	mmHg	n-tetradecano	n-hexadecano (cetano)
0.13	1.0	78.9 – 81.9	104.3 – 107.6

Fuente, obtenida del método ASTM D-1160 02

Nota: El desarrollo experimental se realizó únicamente a la presión de 1 mmHg, por eso es que solo se muestra el rango de especificaciones a esta condición, dentro del método se tienen otros rangos de presiones de operación, distintos a 1 mmHg; es importante mencionar que el reactivo empleado fue cetano, que tiene las mismas características que el reactivo n-hexadecano, por lo tanto el rango de especificación a cumplir, está definido por las condiciones: Presión de Operación = 1 mmHg y el reactivo empleado será el cetano(n-hexadecano).

6.5 DEFINICION DEL PROBLEMA

Verificar el funcionamiento correcto del equipo de destilación ASTM-D-1160, realizando una calibración, así como determinar los factores preponderantes, que influyen en la variabilidad de la temperatura de ebullición de la muestra patrón.

6.6 SELECCION DE LA VARIABLE DE RESPUESTA

La selección de la variable de respuesta, se basa en la respuesta de la temperatura de ebullición del compuesto puro, cetano, esta temperatura es monitoreada por el sensor T1, el cual nos permite registrar la temperatura en dos condiciones, a condiciones atmosféricas y a la presión a la cual se haya realizado la prueba.

6.7 DETERMINACION DE LOS FACTORES, QUE REPERCUTEN EN LA VARIABLE DE RESPUESTA AL REALIZAR LA DESTILACION ASTM – D – 1160.

Después de haber realizado el estudio y análisis del proceso, y del equipo, llegamos a la conclusión de tres factores primordiales que

afectan a la destilación, de acuerdo con la metodología de Diseño de experimentos y mediante el análisis de regresión. Para esto un aspecto esencial, del análisis de regresión es la recolección, recopilación o adquisición de datos. Todo análisis de regresión es tan bueno como lo son los datos sobre los que se basa.

Hay tres métodos esenciales para la recopilación de datos:

➤ Un estudio retrospectivo basado en datos históricos.

Se podría hacer un estudio retrospectivo en donde se utilice todos los datos históricos del proceso, o una muestra de ellos, dentro de algún periodo, para determinar las relaciones entre los factores que afectan a la variable de respuesta. Al hacerlo se aprovecha la ventaja de contar con datos previamente reunidos y minimizar el costo del estudio, pero dentro de los inconvenientes que presenta están, con frecuencia faltan algunos de los datos mas importantes, la calidad y la fiabilidad de los datos suelen ser muy dudosas, la naturaleza de los datos con frecuencia pueden no permitir atacar el problema a la mano, entre otros.

➤ Un estudio observacional

En el caso de un estudio observacional para recolectar datos, como su nombre lo indica, es un estudio en el que solo se observa el proceso o la población y si interacciona o perturba el proceso, lo necesario para recabar datos relevantes. Planteándolo adecuadamente, estos estudios pueden asegurar datos exactos, completos, fiables, a la vez que suelen proporcionar información muy limitada acerca de las relaciones específicas entre los datos. Con ese procedimiento se aseguraría una recopilación exacta y fiable de los datos. Este método reduce al mínimo las probabilidades de observar un dato atípico relacionado con algún error en los datos. Desafortunadamente, no brinda información con respecto al impacto entre los factores, así como, el problema de colinealidad o multicolinealidad.

Los modelos de regresión se usan en una gran diversidad de aplicaciones. Un problema serio que puede influir mucho sobre la utilidad de un modelo de regresión es la multicolinealidad, o dependencia casi lineal entre las variables de la regresión, es decir, que existe mayor dependencia entre las variables, que una variable hacia la variable de respuesta.

➤ Un experimento diseñado

La mejor estrategia de recolección de datos es hacer un experimento diseñado, en donde se puedan manipular distintas variables y las condiciones de cada uno, a los cuales denominaremos factores, de

acuerdo a una estrategia bien diseñada, llamada Diseño de Experimentos. Esta estrategia asegura la separación de los efectos de cada factor sobre la variable de respuesta. Los valores especificados de los factores, que se ajustan en el experimento, se llaman niveles. Comúnmente se usa una pequeña cantidad (dos o tres) de niveles para cada factor.

Para el caso del presente trabajo experimental, se estableció una estrategia, Diseño de Experimentos, a partir de la cual se seleccionaron los factores y los niveles a los cuales se trabajaría. De este modo se utilizaron dos niveles para cada uno de los tres factores. Como se puede observar en la siguiente tabla:

Tabla No. 6.7.- "Matriz de Factores y Niveles a Experimentar

FACTORES	NIVELES	
	BAJO (-1)	ALTO (+1)
Distancia del Termopar	83 mm	87 mm
Tipo de Sensor	5XX1	10XX0
No. De Lote de Cetano	B21	P15

6.8.- ELABORACION EL DISEÑO EXPERIMENTAL.

Una combinación de tratamientos es una combinación específica de los niveles de cada factor. Cada vez que se lleva acabo un tratamiento se tiene una corrida experimental. El plan o diseño del experimento consiste en una serie de corridas.

El diseño factorial tiene como finalidad el estudio de dos o mas efectos con respecto a la variable de respuesta.

Para realizar el análisis, tomamos en cuenta:

Factores:

- a) Distancia del Termopar
- b) Tipo de Sensor
- c) Tipo de Lote de Cetano

Niveles:

- a) Nivel Bajo (- 1)
- b) Nivel Alto (+ 1)

CAPITULO VII

ANALISIS DE LOS RESULTADOS Y CONCLUSIONES

7.1 RESULTADOS

Los resultados obtenidos de la calibración con tres factores a dos niveles, permitieron determinar con precisión el factor preponderante en la operación del equipo de destilación. Otro aspecto importante, permitió establecer si la relación o interacción entre los factores era una fuente de ruido con respecto a la variable de respuesta, es decir, se estableció la interacción de cada factor con respecto a otro, así mismo, como la triple interacción, que generalmente no influye en la mayoría de los casos. A continuación se muestra en la tabla:

Tabla No. 7.1.- "Matriz en Forma Estándar con Unidades Codificadas y el Comportamiento de la Variable de Respuesta"

Corridas Experimentales	A	B	C	A*B	A*C	B*C	A*B*C	Respuesta	Etiquetas
	Distancia, mm	Tipo de Sensor	Lote					Temperatura, °C	
1	-1	-1	-1	+1	+1	+1	-1	104.1	(-1)
2	+1	-1	-1	-1	-1	+1	+1	106.9	a
3	-1	+1	-1	-1	+1	-1	+1	104.9	b
4	+1	+1	-1	+1	-1	-1	-1	105.3	ab
5	-1	-1	+1	+1	-1	-1	+1	104.7	c
6	+1	-1	+1	-1	+1	-1	-1	106.9	ac
7	-1	+1	+1	-1	-1	+1	-1	103.5	bc
8	+1	+1	+1	+1	+1	+1	+1	107.8	abc
9	-1	-1	-1	+1	+1	+1	-1	105.6	(-1)
10	+1	-1	-1	-1	-1	+1	+1	108.3	a
11	-1	+1	-1	-1	+1	-1	+1	104.8	b
12	+1	+1	-1	+1	-1	-1	-1	106.7	ab
13	-1	-1	+1	+1	-1	-1	+1	105.1	c
14	+1	-1	+1	-1	+1	-1	-1	107.1	ac
15	-1	+1	+1	-1	-1	+1	-1	104.6	bc
16	+1	+1	+1	+1	+1	+1	+1	105.9	abc
CONTRASTE	17.6	-5.2	-1	-1.8	2	1.2	4.6		
EFECTO =	2.2	-0.65	-0.125	-0.225	0.25	0.15	0.575		

Suma de Cuadrados de Efecto =	19.36	1.69	0.0625	0.2025	0.25	0.09	1.3225
Variación	Factor de Corrección = 178971.303						
Total	Suma de Cuadrados = 178999.88						
	Suma de Cuadrados Total = 28.5775						

En la tabla 7.1, se observa el efecto de los factores y como responde la variable a la diferente combinación de tratamientos.

Existen 15 grados de libertad entre las 16 combinaciones de tratamientos del diseño experimental 2^3 . Tres grados de libertad se refieren al efecto de los factores principales (Distancia de Termopar, Sensor de presión y Tipo de cetano), hay cuatro grados de libertad para cada una de las interacciones de los factores principales y la interacción triple, y por diferencia se calculan los grados de libertad de error.

La definición de contraste, es una combinación lineal de parámetros, en este caso es la combinación lineal de tratamientos: a continuación se describe el cálculo de los contrastes con ayuda de las etiquetas mencionadas en la tabla anterior

✓ Contraste de A = $a-(1)+ab-b+ac-c+abc-bc$

$$\text{Contraste de A} = (106.9+108.3)-(104.1+105.6)+(105.3+106.7)-(104.9+104.8)+(106.9+107.1)-(104.7+105.1)+(107.8+105.9)-(103.5+104.6) = 17.6$$

✓ Contraste de B = $b+ab+bc+abc-(1)-a-c-ac$

$$\text{Contraste de B} = (104.9+104.8)+(105.3+106.7)+(103.5+104.6)+(107.8+105.9)-(104.1+105.6)-(106.9+108.3)-(104.7+105.1)-(106.9+107.1) = -5.2$$

✓ Contraste de C = $c+ac+bc+abc-(1)-a-b-ab$

$$\text{Contraste de C} = (104.7+105.1)+(106.9+107.1)+(103.5+104.6)+(107.8+105.9)-(104.1+105.6)-(106.9+108.3)-(104.9+104.8)-(105.3+106.7) = -1.0$$

✓ Contraste de AB = $abc-bc+ab-b-ac+c-a+(1)$

$$\text{Contraste de AB} = (104.1+105.3+104.7+107.8+105.6+106.7+105.1+105.9)-(106.9+104.9+106.9+103.5+108.3+104.8+107.1+104.6) = 1.8$$

✓ Contraste de AC = $(1)-a+b-ab-c+ac-bc+abc$

$$\text{Contraste de AC} = (104.1+104.9+106.9+107.8+105.6+104.8+107.1+105.9)-(106.9+105.3+104.7+103.5+108.3+106.7+105.1+104.6) = 2.0$$

✓ Contraste de BC = $(1)+a-b-ab-c-ac+bc+abc$

$$\text{Contraste de BC} = (104.1+106.9+103.5+107.8+105.6+108.3+104.6+105.9)-(104.9+105.3+104.7+106.9+104.8+106.7+105.1+107.1) = 1.2$$

✓ Contraste de ABC = abc-bc-ac+c-ab+b+a-(1)

$$\text{Contraste de ABC} = (106.9+104.9+104.7+107.8+108.3+104.8+105.1+105.9) - (104.1+105.3+106.9+103.5+105.6+106.7+107.1+104.6) = 4.6$$

Mientras tanto, el efecto de un factor se define como el cambio en la respuesta producido por un cambio en el nivel del factor. Con frecuencia se le llama efecto principal, porque se refiere a los factores de interés primario en el experimento.

Para estimar el efecto de A (Distancia del Termopar), se dice, el efecto de A es solo el promedio de las 8 corridas en donde A esta en nivel alto (+1) menos el promedio de las 8 corridas donde A esta a nivel bajo (-1).

$$\oplus \text{ Efecto de A} = \text{Promedio de A(+1)} - \text{Promedio de A(-1)}$$

Efecto de A = $\frac{((abc - bc)+(ab - b))}{4n} - \frac{((ac - c)+(a - (1)))}{4n}$, en donde n representa en numero de repeticiones; a,b,c,ab,ac,bc, abc y (1), son las etiquetas que se muestran en la tabla 7.1.

$$\text{Efecto de A} = \frac{((106.9+105.3+106.9+107.8+108.3+106.7+107.1+105.9) \div 8) - ((104.1+104.9+104.7+103.5+105.6+104.8+105.1+104.6) \div 8)}{1} = 2.2$$

De la misma forma es para los otros dos factores:

$$\oplus \text{ Efecto de B} = \text{Promedio de B(+1)} - \text{Promedio de B(-1)}$$

$$\text{Efecto de B} = \frac{((104.9+105.3+103.5+107.8+104.8+106.7+104.6+105.9) \div 8) - ((104.1+106.9+104.7+106.9+105.6+108.3+105.1+107.1) \div 8)}{1} = -0.65$$

$$\oplus \text{ Efecto de C} = \text{Promedio de C(+1)} - \text{Promedio de C(-1)}$$

$$\text{Efecto de C} = \frac{((104.7+106.9+103.5+107.8+105.1+107.1+104.6+105.9) \div 8) - ((104.1+106.9+104.9+105.3+105.6+108.3+104.8+106.7) \div 8)}{1} = -0.125$$

Para estimar el efecto de las interacciones, iniciamos con la interacción AB, una medida de la interacción AB, es la diferencia entre los efectos promedio de A con los dos niveles de B, es decir, B(+1) alto y B(-1) bajo.

$$\oplus \text{ Efecto de la Interacción AB} = \text{Promedio de A con B(+1)} - \text{Promedio de A con B(-1)}$$

$$\text{Efecto de la Interacción AB} = \frac{(((107.8+105.9)-(103.5+104.6)+(105.3+106.7)-(104.9+104.8)) \div 8) - (((106.9+107.1)-(104.7+105.1)+(106.9+108.3)-(104.1+105.6)) \div 8)}{1} = -0.225$$

- ⊕ Efecto de la Interacción AC = Promedio de A con C(+1) – Promedio de A con C(-1)

$$\text{Efecto de la Interacción AC} = (((107.8+105.9)-(103.5+104.6)+(106.9+107.1)-(104.7+105.1))\div 8) - (((105.3+106.7)-(104.9+104.8)+(106.9+108.3)-(104.1+105.6))\div 8) = 0.25$$

- ⊕ Efecto de la Interacción BC = Promedio de B con C(+1) – Promedio de B con C(-1)

$$\text{Efecto de la Interacción BC} = (((107.8+105.9)-(106.9+107.1)+(103.5+104.6)-(104.7+105.1))\div 8) - (((105.3+106.7)-(106.9+108.3)+(104.9+104.8)-(104.1+105.6))\div 8) = 0.15$$

Para la estimación de la triple interacción ABC, se define como la diferencia del promedio entre la interacción de AB para los diferentes niveles de C, es decir, C(+1) alto y C(-1) bajo.

- ⊕ Efecto de la Interacción ABC = Promedio de AB con C(+1) – Promedio de AB con C(-1)

$$\text{Efecto de la Interacción ABC} = \text{Promedio de AB con C(+1)} - \text{Promedio de AB con C(-1)} = (((107.8+105.9)-(103.5+104.6)-(106.9+107.1)+(104.7+105.1)-(105.3+106.7)+(104.9+104.8)+(106.9+108.3)-(104.1+105.6))\div 8) = 0.575$$

La suma de cuadrados de cualquier contraste, establece que la suma de los cuadrados del contraste es igual al contraste dividido por el número de tratamientos o corridas experimentales en cada total del contraste multiplicado por la suma de cuadrados de los coeficientes del contraste:

- Suma de Cuadrados de A = (Contraste de A)² ÷ No. Total de Tratamientos

$$\text{Suma de Cuadrados de A} = (17.6)^2 \div 16 = 19.36$$

De la misma forma se realizarían para todos los efectos e interacciones:

- Suma de Cuadrados de B = (Contraste de B)² ÷ No. Total de Tratamientos

$$\text{Suma de Cuadrados de B} = (-5.2)^2 \div 16 = 1.69$$

- Suma de Cuadrados de C = (Contraste de C)² ÷ No. Total de Tratamientos

Suma de Cuadrados de C = $(-1)^2 \div 16 = 0.0625$

- Suma de Cuadrados de AB = $(\text{Contraste de AB})^2 \div \text{No. Total de Tratamientos}$

Suma de Cuadrados de AB = $(-1.8)^2 \div 16 = 0.2025$

- Suma de Cuadrados de AC = $(\text{Contraste de AC})^2 \div \text{No. Total de Tratamientos}$

Suma de Cuadrados de AC = $(2)^2 \div 16 = 0.25$

- Suma de Cuadrados de BC = $(\text{Contraste de BC})^2 \div \text{No. Total de Tratamientos}$

Suma de Cuadrados de BC = $(1.2)^2 \div 16 = 0.09$

- Suma de Cuadrados de ABC = $(\text{Contraste de ABC})^2 \div \text{No. Total de Tratamientos}$

Suma de Cuadrados de ABC = $(4.6)^2 \div 16 = 1.3225$

Con respecto a la variación, se tiene que calcular el factor de corrección, lo cual es:

- Factor de Corrección = $((\text{Sumaproducto(Respuesta)})^2) \div \text{No. de Tratamientos}$

Factor de Corrección = $((1692.2)^2) \div 16 = 178971.303$

- Se calcula la variación debido a tratamientos = Suma de Cuadrados(Respuesta)

Suma de Cuadrados Tratamiento = 178999.88

- Finalmente calculamos, la Suma de Cuadrados Totales, es la diferencia de la suma de cuadrados de tratamientos y el factor de corrección, y esto es:

Suma de Cuadrados Totales = $178999.88 - 178971.303 = 28.5775$

Para saber que tratamientos son los correctos, o los que cumplieron con la especificación de calibración para el sistema de presión @ 1 mmHg, se compararon los resultados, con la tabla 6.1, a continuación se muestran en la tabla 7.2:

Tabla 7.2.- "Comparación de Resultados Experimentales con Respecto a la Especificación de Rango de Temperatura"

Corrida Experimental	Presión		Especificación del Rango de Temperatura, °C		Conclusión	
	KPa	mmHg	n-tetradecano	n-hexadecano (cetano)	Resultado Experimental	Cumple o No la Especificación
1	0.13	1.0	78.9 – 81.9	104.3 – 107.6	104.1	No Cumple
2	0.13	1.0	78.9 – 81.9	104.3 – 107.6	106.9	Si Cumple
3	0.13	1.0	78.9 – 81.9	104.3 – 107.6	104.9	Si Cumple
4	0.13	1.0	78.9 – 81.9	104.3 – 107.6	105.3	Si Cumple
5	0.13	1.0	78.9 – 81.9	104.3 – 107.6	104.7	Si Cumple
6	0.13	1.0	78.9 – 81.9	104.3 – 107.6	106.9	Si Cumple
7	0.13	1.0	78.9 – 81.9	104.3 – 107.6	103.5	No Cumple
8	0.13	1.0	78.9 – 81.9	104.3 – 107.6	107.8	No Cumple
9	0.13	1.0	78.9 – 81.9	104.3 – 107.6	105.6	Si Cumple
10	0.13	1.0	78.9 – 81.9	104.3 – 107.6	108.3	No Cumple
11	0.13	1.0	78.9 – 81.9	104.3 – 107.6	104.8	Si Cumple
12	0.13	1.0	78.9 – 81.9	104.3 – 107.6	106.7	Si Cumple
13	0.13	1.0	78.9 – 81.9	104.3 – 107.6	105.1	Si Cumple
14	0.13	1.0	78.9 – 81.9	104.3 – 107.6	107.1	Si Cumple
15	0.13	1.0	78.9 – 81.9	104.3 – 107.6	104.6	Si Cumple
16	0.13	1.0	78.9 – 81.9	104.3 – 107.6	105.9	Si Cumple

Se observa claramente, en la tabla 7.2, que de los 16 tratamientos experimentales, 4 tratamientos no cumplen con la especificación. Es decir, que los factores a ciertos niveles influyen directamente en la Temperatura de Ebullición del cetano.

7.2 ANALISIS DE LOS RESULTADOS

El análisis de la varianza es una técnica que se usa con frecuencia para analizar los datos de experimentos planeados o diseñados. Aunque se suelen usar procedimientos especiales de cómputo para el análisis de la varianza, cualquier problema de análisis de la varianza también se puede manejar como un problema de regresión lineal.

Para casos ordinarios, no se recomienda usar métodos de regresión para el análisis de la varianza, porque las técnicas de cómputo especializadas suelen ser muy eficientes, sin embargo, hay ciertos casos de análisis de varianza, en especial los que implican diseños no balanceados.

A continuación se observa la Tabla 7.3 de Análisis de Varianza, donde se realizan las pruebas de hipótesis, que definen el factor que afecta a la variable de respuesta:

Tabla No. 7.3.- Tabla de Análisis de Varianza

TABLA DE ANALISIS DE VARIANZA					
FUENTE	SUMA DE CUADRADOS	GRADOS DE LIBERTAD	CUADRADOS MEDIOS	F	F tablas
Factor Distancia	19.36	1	19.36	27.6571429	5.317644991
Factor Tipo de Sensor	1.69	1	1.69	2.41428571	5.317644991
Factor Tipo de Lote	0.0625	1	0.0625	0.08928571	5.317644991
Interacción A*B	0.2025	1	0.2025	0.28928571	5.317644991
Interacción A*C	0.25	1	0.25	0.35714286	5.317644991
Interacción B*C	0.09	1	0.09	0.12857143	5.317644991
Interacción A*B*C	1.3225	1	1.3225	1.88928571	5.317644991
Error	5.6	8	0.7		
Total	28.5775	15			

Realizaremos un estudio de la tabla Análisis de Varianza (Tabla ANOVA):

Tabla 7.4.- Análisis de la Tabla ANOVA

TABLA DE ANALISIS DE VARIANZA					
Fuente de Variación	Suma de Cuadrados (SC)	Grados de Libertad (g.l.)	Cuadrados Medios (CM)	Estadístico de Prueba F Calculado (Fcalc)	Estadístico de Prueba F Teórico (F)
Factor A Distancia	SC de A	1	CM de A = (SC de A) ÷ g.l. de A	Fcalc de A = (CM de A ÷ CM de Error)	Es constante, es decir, aplica a todos los factores e interacciones, y se necesitamos: g.l. del Factor (numerador) y g.l. de Error (denominador), y con una significancia de $\alpha = 0.05$, nos vamos a la tabla de Puntos porcentuales de la Distribución F, y buscamos: F(0.05, 1, 8) = 5.32 Con este valor comparamos Fcalc y F teórico.
Factor B Tipo de Sensor	SC de B	1	CM de B = (SC de B) ÷ g.l. de B	Fcalc de B = (CM de B ÷ CM de Error)	
Factor C Tipo de Lote	SC de C	1	CM de C = (SC de C) ÷ g.l. de C	Fcalc de C = (CM de C ÷ CM de Error)	
Factor AB Interacción AB	SC de AB	1	CM de AB = (SC de AB) ÷ g.l. de AB	Fcalc de AB = (CM de AB ÷ CM de Error)	
Factor AC Interacción AC	SC de AC	1	CM de AC = (SC de AC) ÷ g.l. de AC	Fcalc de AC = (CM de AC ÷ CM de Error)	
Factor BC Interacción BC	SC de BC	1	CM de BC = (SC de BC) ÷ g.l. de A	Fcalc de BC = (CM de BC ÷ CM de Error)	
Factor ABC Interacción ABC	SC de ABC	1	CM de ABC = (SC de ABC) ÷ g.l. de ABC	Fcalc de ABC = (CM de ABC ÷ CM de Error)	
Factor de Error	SC de Error = SC Total - Σ SC (A+B+C+AB+AC+BC+ABC)	g.l. de Error = g.l. Total - Σ g.l. (A+B+C+AB+AC+BC+ABC)	CM de Error = (SC de Error) ÷ g.l. de Error		
Suma de Factores Total	SC Totales	g.l Total = No. de Tratamientos - 1			

Por lo general, para definir si un factor tiene repercusión en la variable de respuesta, se aplica la prueba F del análisis de varianza para probar la hipótesis, siguiente:

H_0 : Si $F_{\text{calc}} > F_{\text{teórico}}$, es decir, si el promedio de la media del factor es mayor que el promedio de la variable de respuesta (Temperatura de Ebullición de Cetano), se acepta H_0 .

H_a : Si $F_{\text{calc}} \leq F_{\text{teórico}}$, es decir, si el promedio de la media del factor es menor o igual que el promedio de la variable de respuesta (Temperatura de Ebullición de Cetano), se rechaza H_0 .

De acuerdo con lo anterior y los resultados de la tabla 7.3, tenemos:

H_0 : $F_{\text{calc}} > F_{\text{teórico}}$, lo que significa, se acepta H_0 , y se rechaza a favor de H_a , con lo cual, tenemos que el factor si influye en la variable de respuesta.

H_a : $F_{\text{calc}} < F_{\text{teórico}}$, lo que significa, se rechaza H_0 , y se acepta a favor de H_a , con lo cual, se dice que el factor no influye en la variable de respuesta.

Para nuestro caso, el único factor en el cual se acepta la hipótesis nula, es con el factor Distancia del Termopar, lo que nos indica, que hay que tener en cuenta la distancia correcta del termopar la realizar la destilación, pues este factor afecta directamente a la Temperatura del vapor.

Esto significa, que cualquiera de los otros factores "no importan", es decir, el cambio de un nivel a otro para el Tipo de sensor de presión, al igual que el No. de lote de cetano, no afecta a la temperatura de vapor.

En seguida, se muestra las graficas de efectos principales y de interacciones.

Claramente, se observa, que en el factor, Distancia del Termopar, el cambiar de un nivel alto a uno bajo, afecta significativamente la respuesta, es decir, colocar el termopar a 87 mm. nos da temperatura de ebullición al límite superior de la especificación (107.6°C) y trabajando a 83 mm. de distancia caemos dentro de la especificación (104.6 °C).

El tipo de sensor, no gravita significativamente en la temperatura de ebullición del cetano, puesto que el cambiar de nivel, no refleja variaciones de importancia en la respuesta.

El No. de Lote con que se trabajo la prueba, no es un factor relevante, casi podríamos decir, que da igual trabajar con el Lote B21 y el Lote P15.

De acuerdo a lo anterior se concluye, el factor de importancia resulto ser, la Distancia del Termopar, corroborando que si se cumple con la especificación requerida de temperatura de ebullición para la prueba de 1 mmHg.

De entrada se puede mencionar r, con base en la tabla ANOVA, que ninguna interacción resulto significativa, de acuerdo al criterio de la prueba de significancia F.

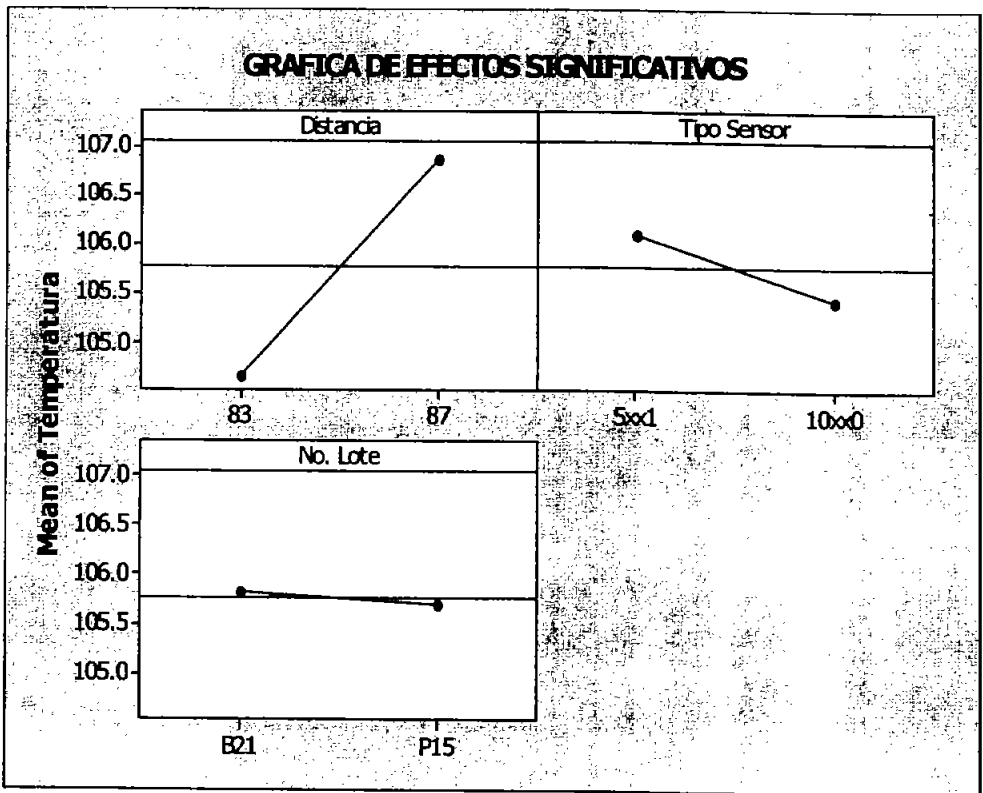


Figura 7.1.- "Gráfica de Efectos Principales o Significativos"

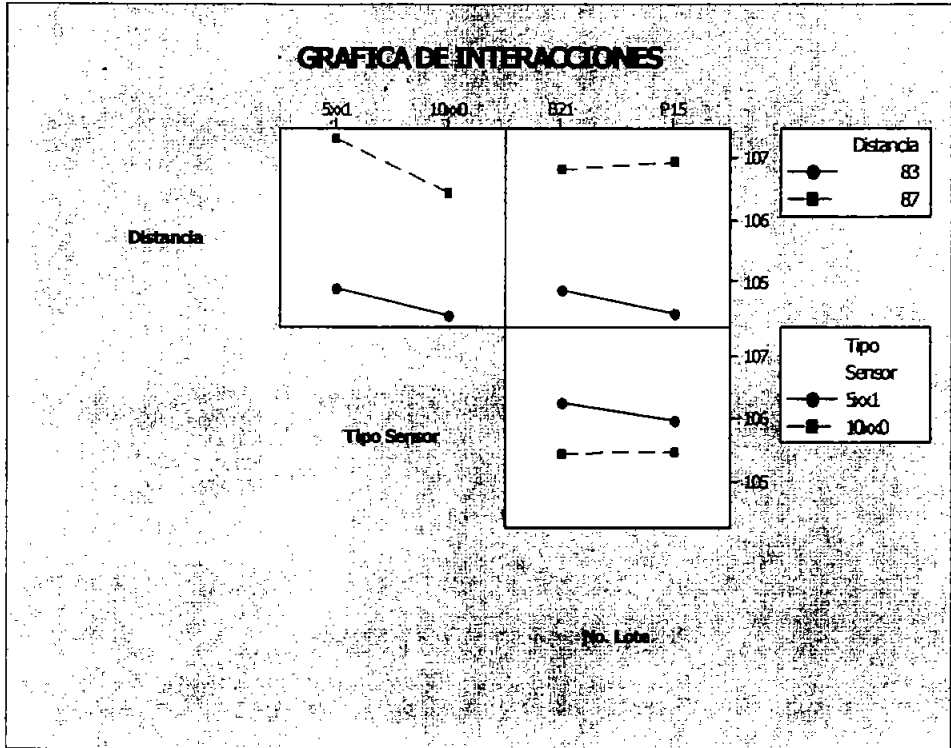


Figura 7.2.- "Gráfica de interacciones o de Efectos Secundarios"

Realizando un análisis de los factores entre si:

1. La Distancia del Termopar versus Tipo de Sensor.

Se observa que, para cumplir con el rango de especificación de temperatura de ebullición, se cumplen bajo las siguientes condiciones: Distancia a nivel alto con tipo de sensor a ambos niveles y para Distancia a nivel bajo con tipo de sensor a nivel bajo.

La combinación de Distancia a nivel bajo y tipo de sensor a nivel alto, no es recomendable, puesto que no cumple con la especificación que requiere el método.

2. La Distancia del Termopar versus No. de Lote

Se observa que, las condiciones para cumplir con la especificación del método ASTM D-1160, las combinaciones de factores son: Distancia a nivel

alto con No. de Lote en ambos niveles, y Distancia a nivel bajo con No. de Lote a nivel bajo.

La combinación que no cumple con las especificación, es Distancia a nivel bajo con No. de Lote a nivel alto.

3. El Tipo de Sensor versus No. de Lote

Par cumplir la especificación requerida, las combinaciones serían: las cuatro combinaciones posibles entre estos dos factores y sus niveles cumplen con la especificación.

7.3 CONCLUSIONES

Para cumplir con el requerimiento de la especificación del método ASTM-D-1160, el efecto significativo resultó ser, la Distancia del Termopar, esto se traduce, en que cualquier cambio de nivel en la distancia del termopar afecta significativamente a la temperatura de vapor.

La versión actualizada del método ASTM – D – 1160, permite establecer la importancia de la colocación correcta del termopar, esto concuerda con el resultado experimental. Esta aportación es relevante de acuerdo a la versión anterior en donde este término no toma el realce que significa.

El desarrollo experimental se llevó a cabo de manera correcta gracias a la planeación y elección de una buena estrategia, como es el diseño de experimentos, dentro de la ventajas que se observaron en la prueba al aplicar este diseño, se puede mencionar el costo de la prueba, que sin invertir grandes cantidades de dinero, se encontró el factor relevante; otro punto a tomar en cuenta, es el tiempo para cada prueba, pues cada tratamiento o corrida experimental se diseñó de manera tal que se pudieron medir o dar seguimiento a los efectos de los factores seleccionados, en el menor tiempo. Cabe mencionar, el diseño de experimentos es un metodología interesante y basada en le método científico; que puede aplicar de manera eficiente en cualquier actividad experimental, reduciendo costos y tiempo, factores relevantes en la actualidad, que las empresas buscan para incrementar la rentabilidad de procesos.

El hecho de contar con equipos que midan correctamente y personal capacitado para realizar la prueba es muy importante, de tal manera, que el estudio indica el área de mayor cuidado al desarrollar la calibración.

Los resultados que arroja el equipo son fundamentales en el monitoreo de los pozos petroleros del país, así como definir si es rentable procesar la carga o no, también define los rendimientos de los diversos crudos.

BIBLIOGRAFIA

REFERENCIAS BIBLIOGRAFICAS

1. Nelson, W. L.
PETROLEUM REFINERY PROCESSING
4ta. Edición
Editorial Wiley
Nueva York, 1958
2. Gold, Thomas
POWER FROM THE EARTH
Editorial McGraw Hill
Massachussets, 1986
3. Tissot y Welte
PETROLEUM FORMATION AND OCCURENCE
Editorial Springer-Verlag
Berlin 1978
4. Carman, Ruth
Trans. Institute Chemical Engineering
Año 1938, Vol. 16, Pág. 174
5. Nord, Robert
Chemical Engineering
Año 1951, Vol. 58, Pág. 157
6. CD-TECH
EUROREPORT REFINERY, MTBE UNIT
Róterdam, 1991-1993
7. NESTE OY REFINERY
CATALISYS RESEARCH, PROCESS NO_x-TAME
Oil & Gas Journal
Año 1997, Vol. 6
8. Doherty, M.f., Mark Glanz
CONCEPTUAL DESIGN OF DISTILLATION
Editorial McGraw Hill
Nueva York, 2001
9. Secretaria de Energía
Publicaciones Electrónicas
Energía/Hidrocarburos/Estadísticas
2004

- 10 Instituto Mexicano del Petróleo
Publicaciones Electrónicas
Esquema de Refinación
- 11 Montgomery, Douglas C. , Elizabeth A. Peck, G. Geoffrey Vinnig
INTRODUCCION AL ANALISIS DE REGRESION LINEAL
3ra. Edición
Editorial CECSA
México, D.F., 2002
- 12 Douglas C. Montgomery
DISEÑOS Y ANALISIS DE EXPERIMENTOS
3ra. Edición
Editorial Limusa
México, D.F., 2001
- 13 Perry, Robert H. , Don W. Green, James O. Maloney
MANUAL DEL INGENIERO QUIMICO
6ta. Edición,
Editorial McGraw Hill
México, D.F., 1994
- 14 ASTM Internacional
METODO ASTM D – 1160
Edición D – 1160 – 02
Editorial Comité de Estándares ASTM
Philadelphia, 2002
- 15 Alejandro Purón de la Borbolla
PRINCIPIOS DE LOS PROCESOS DE INGENIERIA
1ra. Edición,
Editorial Limusa
México, D.F., 1974
- 16 Hines, W. Williams, Douglas C. Montgomery
PROBABILIDAD Y ESTADISTICA PARA INGENIERIA
2da. Edición
Editorial CECSA
México D.F., 2000
- 7 Treybal, Robert E.
MASS TRANSFER OPERATIONS
4ta. Edición
Editorial McGraw Hill
México, D.F., 1977

18 Bravo, Juan, José Espinosa
UNIDADES DE TRANSFORMACION MULTIFUNCIONAL
Ingeniería e Investigación
Año 1997, Vol. 36, Art. 4

