



UNIVERSIDAD DE ORIENTE  
NÚCLEO DE SUCRE  
ESCUELA DE CIENCIAS  
DEPARTAMENTO DE QUÍMICA

CROMATOGRAFÍA DE GASES COMO ALTERNATIVA DE DESTILACIÓN  
SIMULADA EN EL ANÁLISIS DE CALIDAD DE ALGUNOS DERIVADOS DEL  
PETRÓLEO EN EL LABORATORIO DE LA REFINERÍA PUERTO LA CRUZ

MARÍA GRACIA GUÉDEZ NÚÑEZ

TRABAJO DE GRADO PRESENTADO COMO REQUISITO  
PARCIAL PARA OPTAR AL TÍTULO DE LICENCIADO EN QUÍMICA

CUMANÁ, 2020



UNIVERSIDAD DE ORIENTE  
NÚCLEO DE SUCRE  
ESCUELA DE CIENCIAS  
DEPARTAMENTO DE QUÍMICA

CROMATOGRAFÍA DE GASES COMO ALTERNATIVA DE DESTILACIÓN  
SIMULADA EN EL ANÁLISIS DE CALIDAD DE ALGUNOS DERIVADOS DEL  
PETRÓLEO EN EL LABORATORIO DE LA REFINERÍA PUERTO LA CRUZ  
(Modalidad: Tesis de grado)

MARÍA GRACIA GUÉDEZ NÚÑEZ

TRABAJO DE GRADO PRESENTADO COMO REQUISITO  
PARCIAL PARA OPTAR AL TÍTULO DE LICENCIADO EN QUÍMICA

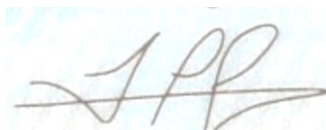
CUMANÁ, 2020

CROMATOGRAFÍA DE GASES COMO ALTERNATIVA DE DESTILACIÓN  
SIMULADA EN EL ANÁLISIS DE CALIDAD DE ALGUNOS DERIVADOS DEL  
PETRÓLEO EN EL LABORATORIO DE LA REFINERÍA PUERTO LA CRUZ

APROBADO POR:

---

Profa. Albertina Ferreira  
Asesora



---

Lcdo. Jorge Madrid  
Co-asesor

---

Jurado Principal

---

Jurado Principal

## DEDICATORIA

A Dios Todopoderoso, ante todo, ya que sin él nada en absoluto sería posible; por darme fuerza cuando he flaqueado y hacerme volver a creer cuando he dudado.

A mí, porque he superado todos los obstáculos que se interpusieron en mi camino hacia la realización profesional, porque me fui enamorando de una carrera que nunca estuvo en mis planes; por perseverar en graduarme, a pesar de todas las dificultades; porque a veces es más fácil pensar en los demás que en uno mismo y culparse por los fracasos que reconocer los logros propios y creerse merecedor de ellos.

A mis padres, Marisela Núñez y Miguel Guédez, por haberme enseñado todo lo que sé y formar parte de mi día a día, a pesar de estar lejos; por haber cultivado tan importantes valores en mi ser y seguir impulsándome cuando he querido tirar la toalla; por haberme dado tanto apoyo a lo largo de mi vida. Los amo inmensamente.

A mis hermanos, Miguel Ángel y Mary Elisa, por haber sido parte de mi crecimiento personal; por haberme cuidado y, sobre todo, consentido tantas veces. En especial a mi hermana, que ha sido mucho más que eso para mí, brindándome su amistad incondicional y regañándome cuando lo he necesitado.

A mis sobrinos, Sergio, Mauricio y Lucía; porque los amo con toda mi alma, porque deseo darles el mejor ejemplo posible y que sepan que podrán contar conmigo siempre.

A mis amigos, los que me ha dado la vida y los que me regaló mi amada casa de estudios: Rosmaira, Ana, Rosángela, María de los Ángeles, Isaías, María José, Greicyskellys, Yojaina, Víctor, Astrid. Y a los que olvidé nombrar, pero que también tienen un pedacito en mi corazón.

A ti, Anthony, por creer en mí y ayudarme a que yo lo haga, por intentar cada día ser mejor, por inspirarme a alcanzar logros más grandes, por ser mi apoyo a diario, por construir junto a mí las bases fuertes para cumplir los sueños que tenemos; por ser más que mi novio: mi mejor amigo y mi compañero. Gracias por todo. Te amo.

## **AGRADECIMIENTOS**

A la Universidad de Oriente, por permitirme el honor de ser egresada de sus instalaciones; a todo el personal que ha contribuido con el logro de este sueño, especialmente a los profesores que hoy, más que nunca, siguen siendo ejemplo de entereza y compromiso, haciendo frente ante tantas adversidades.

A la Refinería Puerto La Cruz, por brindar todo su apoyo y colaboración para llevar a cabo este trabajo de investigación. Gracias a los supervisores, técnicos, personal administrativo y obrero: los ingenieros Luis Bustillos y Criselda González; los supervisores Argenis Ortiz, Jean Cumare, Edgardo Hernández(†), Rohelxie Marín, Carlos Tovar; los técnicos Willian Rodríguez, Aníbal Vallejo, Luis Serrano, Osmary Márquez; a mi co-asesor, el Lic. Jorge Madrid; a Yanalí Rodríguez y a Víctor Lías, por su valiosísima ayuda, y a todos los que contribuyeron, de una u otra manera, en el cumplimiento de este logro.

A mi asesora, la Profa. Albertina Ferreira, y a la Profa. Shailili Moreno les debo un agradecimiento especial por su invaluable apoyo; por brindarme su amistad y su cariño; por convertirse en personas tan significativas para mí. Gracias infinitas.

# ÍNDICE

|  |     |
|--|-----|
| DEDICATORIA .....  | III |
| AGRADECIMIENTOS .....  | IV  |
| ÍNDICE .....   | V   |
| LISTA DE TABLAS .....  | VII |
| LISTA DE FIGURAS .....   | IX  |
| LISTA DE ABREVIATURAS .....  | X   |
| RESUMEN .....  | XI  |
| INTRODUCCIÓN .....   | 1   |
| METODOLOGÍA .....  | 12  |
| Obtención de parámetros de referencia de productos livianos mediante destilación atmosférica .....   | 12  |
| Obtención de parámetros de referencia de productos pesados mediante destilación al vacío .....   | 13  |
| Adecuación del cromatógrafo de gases acoplado a un detector por ionización a la llama, para la aplicación de la norma ASTM D2887 .....         | 14  |
| Correlación de los ensayos por destilación atmosférica y al vacío con los obtenidos en el Cromatógrafo de Gases por destilación simulada ..... | 14  |
| Aplicación de los parámetros optimizados .....   | 16  |
| RESULTADOS Y DISCUSIÓN .....   | 17  |
| Obtención de parámetros de referencia de productos livianos mediante destilación atmosférica .....   | 17  |
| Obtención de parámetros de referencia de productos pesados mediante destilación al vacío .....   | 21  |

|   |    |
|---|----|
| Adecuación del cromatógrafo de gases acoplado a un detector por ionización a la llama, para la aplicación de la norma ASTM D2887 .....        | 23 |
| Correlación de los ensayos por destilación atmosférica y al vacío con los obtenidos en el Cromatógrafo de Gases por destilación simulada..... | 24 |
| Aplicación de los parámetros optimizados .....  | 46 |
| CONCLUSIONES .....  | 59 |
| BIBLIOGRAFÍA .....  | 60 |
| ANEXOS .....  | 61 |
| HOJAS DE METADATOS .....  | 66 |

## LISTA DE TABLAS

|    |  | Pág. |
|----|--|------|
| 1  | Clasificación de los derivados del petróleo de acuerdo con la ASTM D86.....  | 12   |
| 2  | Volumen recobrado en función de la temperatura para la muestra de Nafta Pesada mediante destilación atmosférica.....   | 17   |
| 3  | Volumen recobrado en función de la temperatura para la muestra de Diesel mediante destilación atmosférica.....   | 19   |
| 4  | Volumen recobrado en función de la temperatura para la muestra de Jet A-1 mediante destilación atmosférica .....   | 20   |
| 5  | Volumen recobrado en función de la temperatura para la muestra de Gasóleo tipo 1 mediante destilación atmosférica .....  | 21   |
| 6  | Volumen recobrado en función de la temperatura para la muestra de Gasóleo tipo 2 mediante destilación atmosférica.....   | 22   |
| 7  | Condiciones experimentales del cromatógrafo de gases para destilación simulada según los lineamientos de la norma ASTM D2887.....  | 23   |
| 8  | Parafinas contenidas en el patrón de tiempo de retención, algunas de las cuales se encuentran en las muestras, acompañadas de sus fórmulas estructurales y puntos de ebullición..... | 26   |
| 9  | Volumen recobrado en función de la temperatura para la muestra de Nafta Pesada mediante destilación simulada.....  | 27   |
| 10 | Destilación atmosférica (D86) vs destilación simulada (D2887) para una muestra de Nafta Pesada.....  | 28   |
| 11 | Volumen recobrado en función de la temperatura para la muestra de Jet A-1 mediante destilación simulada .....  | 31   |
| 12 | Destilación al vacío (D1160) vs destilación simulada (D2887) para una muestra de Jet A-1.....  | 32   |
| 13 | Volumen recobrado en función de la temperatura para la muestra de Diesel mediante destilación simulada.....  | 35   |
| 14 | Destilación atmosférica (D86) vs destilación simulada (D2887) para una muestra de Diesel.....  | 36   |
| 15 | Volumen recobrado en función de la temperatura para la muestra de Gasóleo tipo 1 mediante destilación simulada.....  | 39   |
| 16 | Correlación de destilación atmosférica (D86) vs destilación simulada (D2887) para una muestra de Gasóleo tipo 1.....   | 40   |
| 17 | Volumen recobrado en función de la temperatura para la muestra de Gasóleo tipo 2 mediante destilación simulada.....  | 43   |
| 18 | Destilación al vacío (D1160) vs destilación simulada (D2887) para una muestra de Gasóleo tipo 2.....   | 44   |
| 19 | Determinación de la reproducibilidad para una muestra de Nafta Pesada de acuerdo con la norma ASTM   | 47   |
| 20 | D86.....   |      |



|    |  |          |
|----|--|----------|
| 21 | Determinación de la reproducibilidad para una muestra de Jet A-1 de acuerdo con la norma ASTM D86.....   | 48<br>49 |
| 22 | Determinación de la reproducibilidad para una muestra de Diesel de acuerdo con la norma ASTM D86.....  | 50       |
| 23 | Determinación de la reproducibilidad para una muestra de Gasóleo tipo 1 de acuerdo con la norma ASTM D1160.....  | 51       |
| 24 | Determinación de la reproducibilidad para una muestra de Gasóleo tipo 2 de acuerdo con la norma ASTM D1160.....  | 52       |
| 25 | Prueba de hipótesis para la varianza poblacional entre la destilación atmosférica (D86) y la destilación simulada (D2887) para las muestras de Nafta Pesada.....   | 53       |
| 26 | Prueba de hipótesis para la varianza poblacional entre la destilación atmosférica (D86) y la destilación simulada (D2887) para las muestras de Diesel.....         | 54       |
| 27 | Prueba de hipótesis para la varianza poblacional entre la destilación atmosférica (D86) y la destilación simulada (D2887) para las muestras de Jet A-1.....        | 55       |
| 28 | Prueba de hipótesis para la varianza poblacional entre la destilación atmosférica (D86) y la destilación simulada (D2887) para las muestras de Gasóleo tipo 1..... | 55       |
|    | Prueba de hipótesis para la varianza poblacional entre la destilación atmosférica (D86) y la destilación simulada (D2887) para las muestras de Gasóleo tipo 2..... |          |

## LISTA DE FIGURAS

|   | Pág. |
|---|------|
| 1 Esquema de una torre de destilación atmosférica.....  | 5    |
| 2 Cromatograma de una muestra de Nafta Pesada mediante CG-DIL.....  | 25   |
| 3 Destilación atmosférica (D86) vs destilación simulada (D2887) para una muestra de Nafta Pesada.....                                     | 29   |
| 4 Cromatograma de una muestra de Jet A-1 mediante CG-DIL.....   | 30   |
| 5 Destilación atmosférica (D86) vs destilación simulada (D2887) para una muestra Jet A-1.....   | 33   |
| 6 Cromatograma de una muestra de Diesel mediante CG-DIL.....  | 34   |
| 7 Destilación atmosférica (D86) vs destilación simulada (D2887) para una muestra de Diesel.....   | 37   |
| 8 Cromatograma de una muestra de Gasóleo tipo 1 mediante CG-DIL.....  | 38   |
| 9 Destilación al vacío (D1160) vs destilación simulada (D2887) para una muestra de Gasóleo tipo 1.....                                    | 41   |
| 10 Cromatograma de una muestra de Gasóleo tipo 2 mediante CG-DIL.....   | 42   |
| 11 Destilación al vacío (D1160) vs destilación simulada (D2887) para una muestra de Gasóleo tipo 2.....                                   | 45   |
| 12 Prueba de hipótesis para la varianza poblacional, mediante una prueba de dos extremos, con un nivel de significación igual a 0,01..... | 53   |

## LISTA DE ABREVIATURAS

RPLC: Refinería Puerto La Cruz.  
CG-DIL: Cromatografo de Gases acoplado a un Detector de Ionización a la Llama.  
d.i.: diámetro interno.  
ASTM: Sociedad Americana para Ensayos y Materiales.  
DA-1: Unidad de Destilación Atmosférica 1.  
API: *American Petroleum Institute* (Instituto Americano de Petróleo).  
CG: Cromatografía de Gases.  
CG-S: Cromatografía Gas-Sólido.  
CG-L: Cromatografía Gas-Líquido.  
 $t_r$ : Tiempo de retención.  
ASTM D86: Método de Ensayo Estándar para la Destilación de Productos de Petróleo y Combustibles Líquidos a Presión Atmosférica.  
ASTM D1160: Método de Ensayo Estándar para la Destilación de Productos de Petróleo a Presiones Reducidas.  
ASTM D2887: Método de Ensayo Estándar para la Distribución del Rango de Ebullición de Fracciones de Petróleo mediante Cromatografía de Gases.  
PIE: Punto Inicial de Ebullición.  
PFE: Punto Final de Ebullición.  
n: número de muestras.  
 $r^2$ : coeficiente de correlación.  
%V Rec: Porcentaje de volumen recobrado de la muestra inicial.  
 $T$  (°C)  $m_i$ : Temperatura, en grados centígrados, de la muestra  $i$ .  
FCC: Unidad de Craqueo Catalítico en lecho Fluidizado.  
FID: Siglas en inglés para “Detector de Ionización a la llama”.  
U. A. P.: Ultra Alta Pureza.  
PE (°C): Punto de ebullición del compuesto en estado puro en condiciones estándar de presión y temperatura (1 atm, 25 °C).  
CRP: Centro de Refinación Paraguaná.  
RR: Región de Rechazo en la prueba de hipótesis.  
RA: Región de Aceptación en la prueba de hipótesis.

## RESUMEN

En la Refinería Puerto La Cruz (RPLC) se llevan a cabo los procesos de destilación atmosférica y al vacío con la finalidad de obtener las diferentes fracciones del petróleo y estudiar algunos de estos productos, como Nafta Pesada, Diesel, Jet A-1 y Gasóleos tipo 1 y 2. Estos análisis involucran desventajas tales como: elevados tiempos de análisis, generación de pasivos ambientales, pérdidas económicas, entre otras; que conducen a la búsqueda de alternativas tecnológicas que ayuden a solventar este problema. Es por ello que se hace absolutamente necesario evaluar el desempeño de la Cromatografía de Gases como alternativa de destilación simulada de productos derivados del petróleo, procesados en el laboratorio RPLC. Para esto, se utilizó un cromatógrafo de gases acoplado a un detector de ionización a la llama (CG-DIL), en el cual los componentes individuales de cada muestra de hidrocarburos eluyeron a través de una columna de tipo capilar (1,75 m x 0,1 mm d.i. x 0,4  $\mu\text{m}$  film) en función de su rango de ebullición. Después de medir diversos parámetros de calidad (% de volumen recobrado, puntos de ebullición inicial y final, tiempos de ebullición, entre otros) de las muestras, se evaluó el desempeño de la CG-DIL como alternativa de destilación simulada de productos derivados del petróleo, procesados en el laboratorio RPLC; estableciendo en primer lugar las condiciones óptimas de operación del cromatógrafo de gases acoplado a un detector por ionización a la llama, en la ejecución del ensayo normalizado ASTM D2887 para los productos obtenidos. Al comparar los parámetros alcanzados por la curva de destilación con los logrados por CG-DIL, se observó un comportamiento favorable de los productos específicos de esta refinería (combustible de aviación “Jet A-1”, Nafta Pesada, Diesel y dos tipos de gasóleo) ante la utilización de este método, mediante el valor del Coeficiente de Correlación ( $r^2$ ), obteniendo gran similitud y excelente correspondencia entre las curvas de destilación arrojadas por las técnicas de destilación utilizadas anteriormente y las proyectadas por la destilación simulada. Además, mediante el parámetro de reproducibilidad ( $R$ ) y la prueba de hipótesis de la varianza poblacional utilizando el estadístico *chi* cuadrado ( $\chi^2$ ) para ambos métodos, se determinó que ambas técnicas pueden considerarse equivalentes en términos generales. Esto representa la optimización de los procesos en el Laboratorio de la Refinería Puerto La Cruz, donde el uso de la destilación simulada mediante CG-DIL como alternativa a las técnicas de destilación atmosférica y destilación al vacío, garantiza la calidad de los productos derivados del petróleo analizados en menor tiempo y, en consecuencia, disminuye la generación de pasivos ambientales y evita pérdidas económicas asociadas a los procesos de destilación convencional.

## INTRODUCCIÓN

Desde los confines del universo en constante expansión, lleno de cuerpos celestes de dimensiones colosales, hasta los microorganismos inexistentes a simple vista y que se encuentran incluso dentro de nuestro cuerpo, el ser humano ha encontrado la manera de crear y mejorar continuamente instrumentos que permitan obtener la mayor información posible de los objetos de su interés, no solo con la finalidad de conocerlos sino también manipularlos, e incluso alterarlos, para aprovecharlos y utilizarlos a su favor.

En este sentido, es muy difícil encontrar en la naturaleza las sustancias en estado puro, es decir, cuya composición sea constante en toda su extensión y estén libres de otras especies; lo cual implica, a su vez, que es muy común hallarlas unidas a otros componentes o en mezclas, que pueden ser homogéneas o heterogéneas de acuerdo con sus características. De este modo, existen muchos métodos de separación de la materia, extensamente empleados para obtener componentes individuales con características propias, dependiendo de su naturaleza y sus propiedades, y posteriormente eliminar las sustancias no deseadas o analizar con profundidad sus cualidades (1).

Cuando se habla de separación, se asocia inmediatamente a la división de dos o más sustancias en una mezcla, donde la composición de cada una es diferente, y que se trata de un proceso meramente físico, sin involucrar reacciones químicas. Asimismo, la importancia de este procedimiento es tal, que ha sido un pilar fundamental desde sus inicios hasta la actualidad, contribuyendo con el desarrollo de diversas áreas de investigación química, en especial la analítica y la orgánica (2).

En el caso de las mezclas, se utilizan diversos métodos físicos de separación para la obtención de sus componentes, donde todos estos conservan sus propiedades determinadas. La elección de un método u otro depende de las características y necesidades específicas en cada caso. Así, la destilación cobra especial importancia como método de separación de mezclas líquido-líquido, debido a su extendido uso y a su amplia aplicación desde hace varios siglos, en diversos campos, como –por ejemplo– la obtención de esencias perfumadas, la producción de bebidas alcohólicas a pequeña o

gran escala, obtenidas mediante alambiques creados para este fin exclusivo, e incluso la determinación de propiedades pseudocríticas de productos derivados del petróleo, por medio de correlaciones entre curvas de destilación y otros parámetros asociados a estos (3, 4).

De esta manera, la destilación es un procedimiento que se fundamenta en el calentamiento de una sustancia líquida hasta su temperatura de ebullición, es decir, la temperatura a la cual la presión de vapor del líquido alcanza la presión de vapor del ambiente. Posteriormente, se condensan los vapores que se forman de la ebullición mediante enfriamiento y, finalmente, se recolecta este líquido obtenido. Internamente están ocurriendo diferentes procesos en el sistema durante su calentamiento, como el incremento de la energía cinética de las moléculas, o el aumento en la cantidad de moléculas que se encuentran en fase gaseosa; solo por contemplar algunos de los eventos que están sucediendo. Y esto genera gran interés desde el punto de vista químico, pues se obtienen sustancias puras con puntos de ebullición específicos, lo cual facilita la identificación y posterior tratamiento de cada una de ellas (5).

Existen otros factores que intervienen en la destilación y que deben tomarse en cuenta, como, por ejemplo: debe existir una diferencia (significativa) entre los puntos de ebullición de los componentes de la mezcla para que pueda obtenerse una separación efectiva por medio de la destilación. Así como en otros métodos de separación, también se tienen diferentes tipos de destilación: simple, fraccionada y al vacío. En el caso de la destilación simple, es un proceso con un fraccionamiento de un solo plato teórico y a presión atmosférica, preferible para mezclas de baja complejidad donde exista una diferencia grande entre los puntos de ebullición de las sustancias presentes. Del mismo modo, la destilación fraccionada consiste en la disposición de una columna equivalente a varias destilaciones simples sucesivas en un mismo sistema, y que también se realiza a presión atmosférica. Por otro lado, la destilación al vacío, que puede ser simple o fraccionada, cumple con la necesidad de separar o purificar sustancias que se descomponen antes de alcanzar sus temperaturas de ebullición a presión atmosférica, o cuyos componentes poseen puntos de ebullición tan altos que resulta muy complicada su

obtención; aplicando el principio de presiones reducidas para lograr su destilación a temperaturas inferiores a su punto de ebullición (6).

Existen muchos campos de investigación o desarrollo donde se utiliza esta versátil técnica de separación de manera constante e imprescindible, como paso previo para otros procedimientos, o para garantizar la comprobación de la composición en procesos de gestión de la calidad de ciertos productos y materias primas provenientes de la industria a nivel mundial. Tal es el caso de la industria petrolera, la cual desde hace varias décadas ha constituido una de las principales fuentes de energía a nivel global y, aunque se sabe que su auge tiene fecha de caducidad, puesto que es ampliamente conocido que el petróleo es un recurso natural no renovable, no se ha podido encontrar una fuente alternativa lo suficientemente eficiente como para sustituir esta industria, fundamentada en la explotación y refinación de hidrocarburos procedentes del subsuelo.

Así, desde el siglo XVII, se logró por primera vez en la historia de la humanidad, la perforación de un pozo petrolero de manera exitosa en Pensilvania (Estados Unidos), abriendo el campo de la explotación petrolera, gracias a la creación de la demanda de petróleo a través de esta empresa. Anteriormente, el petróleo se había empleado solo como combustible y lubricante en su estado bruto, pero luego se descubrieron nuevos usos y se amplió su campo de acción mediante su refinación y la creación de otras industrias como la petroquímica, que se ha vuelto tan necesaria hoy en día (7).

Posteriormente, desde principios del siglo XVIII, en Venezuela se ha venido desarrollando la industria del petróleo hasta el punto de depender en la actualidad casi por completo de la renta petrolera. Y para poder lograr que este sea un producto con calidad de exportación, se han dispuesto varios complejos con funciones específicas en diferentes puntos del país, tales como el Centro de Refinación Paraguaná, en el estado Falcón; el Complejo de Refinería El Palito, en el estado Carabobo; o la Refinería Puerto La Cruz, en el estado Anzoátegui.

Como el petróleo es una mezcla compleja de hidrocarburos, proveniente de fuentes variadas, posee distinta composición química y, por lo tanto, contaminantes diferentes (sales, agua, metales, entre otros) que deben eliminarse antes de ser introducido en las unidades correspondientes y previamente a su caracterización con

diversas técnicas, como la determinación de su gravedad específica, punto de inflamación, viscosidad, entre otras (8, 9).

El petróleo crudo es transportado a las distintas unidades del complejo de refinación mediante tuberías llamadas oleoductos, cuidadosamente diseñadas y dispuestas para tal fin, evitando en lo posible cualquier elemento perjudicial para el mismo y minimizando los riesgos de accidentes al manejarlo; por lo cual debe contar con personal especializado que trabaje conjuntamente para lograr los mejores resultados durante todos los procedimientos, incluyendo el almacenamiento. Uno de los principales procesos a los que es sometido el petróleo crudo al entrar a la etapa de refinación es la destilación, llevada a cabo en torres de destilación.

En primer lugar, el petróleo debe pasar por un proceso de precalentamiento progresivo donde, en principio, intercambia calor con ciertos productos destilados y alcanza temperaturas cercanas a 120 °C. Luego, entra al proceso de desalación y eliminación de agua y sedimentos (contaminantes muy dañinos para la unidad de destilación) para continuar su precalentamiento hasta ingresar a otra unidad conocida como horno, el cual sigue aumentando su temperatura hasta aproximadamente 390 °C - 394 °C. Finalmente, el petróleo ingresa vaporizado de manera parcial a la columna de destilación, donde se inyectan ciertas sustancias para mejorar las condiciones de la columna y hacer más eficiente este proceso, tales como amina fílmica para inhibir la corrosión y agua de lavado para remover las sales, como el cloruro de amonio (10).

En este sentido, el proceso de destilación tiene la finalidad de separar el petróleo crudo en fracciones o cortes, que tienen mayor valor comercial y de los cuales, a su vez, pueden obtenerse aún más productos mediante otros procedimientos, donde cada uno de estos tiene usos y propiedades específicas.

Cuando el petróleo entra a la torre de destilación, esta lo separa en fracciones de acuerdo a los rangos de ebullición de los compuestos que conforman dichas fracciones, donde los componentes más livianos (menor número de átomos de C, menor masa molar y diámetro molecular), como gases, gasolinas y naftas, se almacenan en la parte superior de la torre, y los más pesados como gasóleos, lubricantes o residuos, se ubican en la



parte inferior de la torre, debido a su mayor densidad respecto a los componentes livianos, tal como se aprecia en la Figura 1.

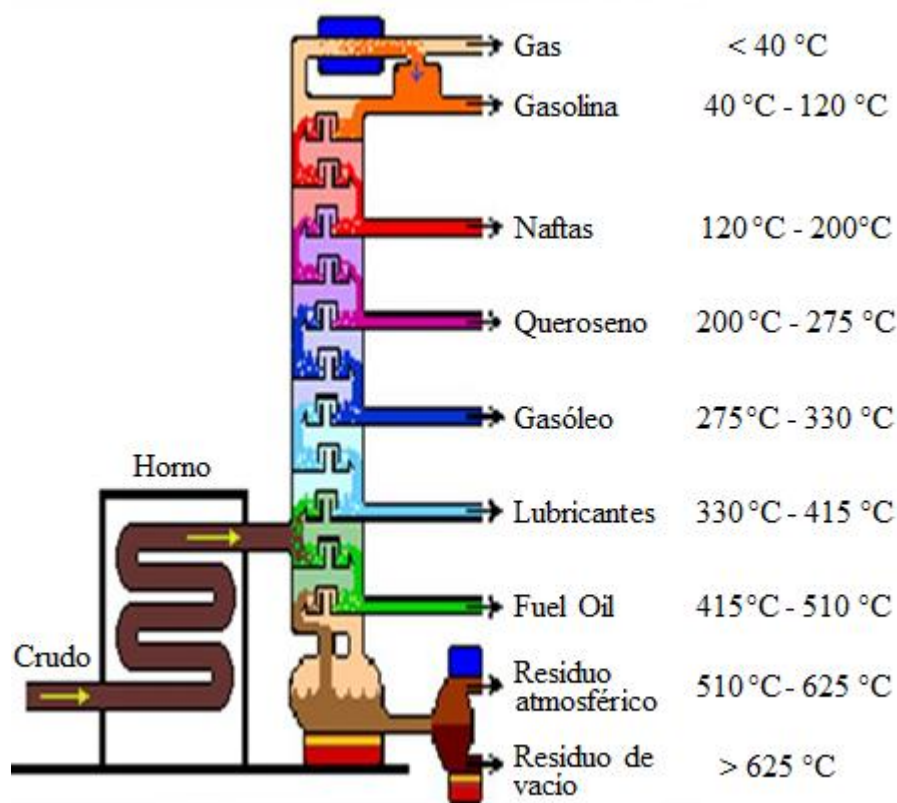


Figura 1. Esquema de una torre de destilación atmosférica.

Antes de profundizar en los procesos de separación del petróleo crudo en fracciones o cortes, es fundamental e imperativo mencionar que, como este es un producto de tanta importancia y valor comercial a nivel internacional, se cuenta con organismos a nivel mundial que tienen la responsabilidad de establecer normativas para la regulación de los procesos en el tratamiento del petróleo crudo y sus derivados, así como la calidad de estos.

Una de estas organizaciones es la Sociedad Americana para Ensayos y Materiales (ASTM, por sus siglas en inglés), la cual se encarga de establecer los estándares de calidad en los procedimientos para cada uno de los ensayos que se llevan a cabo en las diferentes industrias, incluyendo la petrolera. La ASTM rige las especificaciones de cada

uno de los materiales, sustancias y procedimientos usados en los análisis de calidad de los productos, implicando los parámetros para calcular la incertidumbre asociada a cada medición y los rangos de valores permitidos para que un resultado sea aceptado. A fin de aumentar la aceptabilidad y el valor comercial de los productos de muchas compañías a nivel global, estas deben contar con certificaciones y acreditaciones relacionadas a la gestión de calidad, otorgadas por esta organización u otra que tenga similar importancia y credibilidad, pero siguiendo normas específicas para los procedimientos y resultados. Los complejos refinadores, incluyendo los mencionados anteriormente, no están exentos de cumplir estas normas de calidad para que sus resultados sean admitidos internacionalmente (11).

A pequeña escala se toman muestras representativas de cada una de las fracciones obtenidas en este proceso y se trasladan al laboratorio para realizar los análisis requeridos a cada producto específico. En el caso de los cortes más livianos (gasolina, nafta), se requiere la realización de curvas de destilación mediante los equipos de destilación atmosférica, siguiendo los lineamientos de la norma ASTM D86, que contiene todas las especificaciones para llevar a cabo este tipo de ensayos, tales como los equipos a utilizar, tipo de materiales, entre otras; con el fin de conocer la calidad de los productos extraídos y verificar el funcionamiento de la columna (12).

Este tipo de destilación no solo tiene aplicaciones en el terreno de la industria petrolera, sino también en investigaciones asociadas a otros campos de estudio, entre las cuales se cuentan la producción masiva de compuestos (solventes y otras sustancias) a partir de aceites derivados de biomasa, por medio del uso directo de la destilación atmosférica, acoplada a la técnica de termólisis (13) y la caracterización y separación de bio-aceite extraído de restos de maíz mediante destilación fraccionada (14).

Por otro lado, a pesar de ser productos clasificados como livianos, extraídos a partir del mismo tipo de petróleo crudo y separado en la misma unidad de destilación, cada uno posee características únicas, que se pueden observar al realizarles análisis de distintas clases, como los análisis de viscosidad cinemática (ASTM D445), gravedad API (ASTM D1298), punto de inflamación (ASTM D93), entre otros.

De manera similar, el suministro de la torre de destilación al vacío en la industria petrolera son los productos residuales depositados en la parte inferior de la torre de destilación atmosférica, para separarlos y obtener cortes que puedan tener mayor valor comercial, o para ser empleados como alimentación a otras unidades de tratamiento. A nivel de ensayo en el laboratorio, se obtienen muestras representativas de las fracciones más pesadas (gasóleos y lubricantes), analizándolos bajo los requerimientos de la técnica de destilación al vacío, puesto que estos productos tienden a sufrir efectos adversos, como la descomposición térmica, si se realizan en condiciones de presión atmosférica. Por esto, se utiliza la norma ASTM D1160 para obtener curvas de destilación similares a las mencionadas para la técnica explicada anteriormente; donde la presión en el sistema debe mantenerse constante, adecuándose a 10 mmHg para productos que se estiman como no muy pesados, y aproximadamente de 1 mmHg a 2 mmHg para otros considerados más pesados. En este caso, deben corregirse finalmente las temperaturas de destilación, ajustándolas a las equivalentes a presión atmosférica, mediante tablas de valores proporcionadas en la misma norma (15-17).

Asimismo, existen investigaciones que reportan el uso de la destilación al vacío, la cual tiene diversas aplicaciones conocidas y otras que se han venido descubriendo como, por ejemplo, la producción de magnesio de alta pureza mediante la destilación a presión reducida (18) y la eliminación de sodio contenido en alfileres irradiados con combustible metálico enlazados a sodio (19).

Estas destilaciones, a diferencia de la que se lleva a cabo en la torre de destilación, son consideradas “no preparativas”, porque ya no buscan separar el petróleo crudo en fracciones definidas, sino que toman algunos de estos productos (queroseno, gasolina, combustible de aviación, gasóleo y productos similares) para obtener su rendimiento a través de una curva, la cual refleja el comportamiento de la temperatura de ebullición en función del volumen destilado de la muestra. En ambos casos, la naturaleza de la muestra es la que determina las condiciones de destilación (20).

A pesar de que estas técnicas de destilación tienen múltiples usos comprobados y sus resultados son bastante valiosos, aun así conllevan ciertos escenarios inconvenientes para el laboratorio de análisis de calidad de productos derivados del petróleo, debido a

sus grandes desventajas como el descarte de aproximadamente 100 ml de muestra por cada ensayo (lo cual no es significativo con relación a los volúmenes de productos que se manejan, pero que sí representan un procedimiento engorroso, puesto que implica utilizar la misma nafta producida en las torres de destilación para lavar los matraces usados y luego emplear procedimientos adicionales para el tratamiento de las aguas residuales); además de generar efectos perjudiciales, como los pasivos ambientales (contaminación atmosférica y liberación de calor), el gasto de reactivos y energía en la planta de tratamiento, para lograr la depuración del agua contaminada por descarte de estas muestras, añadiendo el gasto energético por el largo tiempo de análisis (aproximadamente 50 min por muestra) y el desperdicio de espacio que ocupa cada tipo de destilador, es decir, cada equipo y muestra almacenada. Todo esto ha generado la necesidad de buscar alternativas que logren disminuir o eliminar estas complicaciones y puedan obtenerse resultados similares, o mejorados, como es el caso de la destilación simulada.

En este sentido, una de las técnicas más innovadoras y que ha evolucionado vertiginosamente desde su invención es la cromatografía de gases (CG), la cual se aplica en una variedad de análisis, como –por ejemplo– la evaluación de la capacidad de degradación de petróleo crudo por hongos en condiciones de laboratorio (21), la determinación de las características y la composición de combustible diesel (22), así como la cuantificación de la concentración de diesel expresado como la suma del contenido de hidrocarburos no polares presentes en un rango determinado (23), entre muchos otros. De allí que, la CG se considera una técnica de alta resolución para las investigaciones que involucran la separación, identificación y caracterización de compuestos orgánicos volátiles, aun cuando posee una limitación: los solutos deben ser estables a la temperatura requerida para su volatilización (24).

Esta técnica se fundamenta en la separación de los componentes de una muestra líquida, la cual se volatiliza gracias a su sometimiento a altas temperaturas, y se inyecta en la corriente de un gas inerte. Luego, es arrastrada por este gas portador (fase móvil) a través de una columna cromatográfica, cuyo interior contiene una fase estacionaria responsable de su separación. Existen dos tipos de CG que se distinguen de acuerdo con

la naturaleza de la fase estacionaria: sólida (CG-S) o líquida (CG-L). En la CG-S los componentes se separan por el principio de adsorción selectiva sobre la fase estacionaria sólida, mientras que en la CG-L la separación ocurre por el coeficiente o velocidad de reparto entre el gas y la fase estacionaria líquida. Posteriormente, cada sustancia eluye a diferentes tiempos de retención ( $t_r$ ) y esta, a su vez, genera una señal que alcanza el detector y provoca su registro mediante señales en el cromatograma, el cual es su medio de identificación y cuantificación (25, 26). El arreglo de todas las partes de un cromatógrafo de gases puede observarse en el Anexo A1.

Teniendo en cuenta la gran utilidad de la CG en investigaciones de vanguardia, se desarrolló un método para la simulación de las destilaciones atmosférica y al vacío mediante un cromatógrafo de gases, específicamente con el acoplamiento de este último a un detector de ionización a la llama (CG-DIL), que es el más adecuado en el análisis de hidrocarburos o sus derivados. El mecanismo de este detector se puede describir como la ionización de los átomos de carbono de muestras orgánicas, mediante su exposición a la llama del gas hidrógeno de alta pureza; esto resulta en el flujo de una corriente producida por el gran número de iones generados, donde un electrómetro sensible detecta el aumento de los iones y esta señal, a su vez, indica la concentración de hidrocarburos, registrados de acuerdo con su intensidad en un cromatograma (27).

Mediante este procedimiento de cromatografía, los componentes individuales de una muestra de hidrocarburo eluyen a través de una columna determinada, en función de su punto de ebullición, permitiendo la caracterización de las fracciones de petróleo y sus derivados cuando se requiera. Así, los analitos que posean el mayor número de carbonos o menor estado de oxidación generan señales de mayor intensidad en el cromatograma, siendo esta proporcional al número de enlaces C-H.

Incluso cuando esta metodología presenta más simplicidad en su ejecución y mayor reproducibilidad que la destilación, su uso también está limitado a productos de petróleo cuyo punto inicial de ebullición es mayor a 35 °C y su punto final está por debajo de los 538 °C, este último se limita, a su vez, a la necesidad de eluir toda la muestra para poder realizar los cálculos de rendimientos de la destilación. Cabe destacar

que, al igual que en las técnicas anteriores, la norma que rige la determinación de la curva de destilación simulada es la ASTM D2887 (28, 29).

Los cortes o fracciones obtenidas mediante la destilación del petróleo crudo en el laboratorio RPLC, mencionadas anteriormente, están bien definidas por su lugar de procedencia y condiciones específicas, lo cual le da unas características únicas a cada fracción. Esto significa que, si se recibiera una muestra de la misma fracción proveniente de otra refinería (o en la misma refinería, pero de un petróleo crudo de otro yacimiento) fácilmente se podría identificar cuál es cuál mediante análisis de caracterización que son rutinarios en este tipo de laboratorios, como la determinación de su viscosidad cinemática, gravedad API, punto de inflamación, entre otros.

De igual forma, al utilizar mezclas de hidrocarburos, los datos obtenidos mediante la destilación simulada pueden conducir a la identificación del porcentaje en masa de los componentes orgánicos presentes en cada fracción estudiada, pudiendo determinar qué tipo de compuesto es mayoritario y a qué grupo de sustancias pertenece, de acuerdo con el tipo de compuestos que contiene (saturados, parafinas, entre otros), que van desde cadenas carbonadas cortas ( $\sim C_5$ ) hasta hidrocarburos más complejos ( $\sim C_{44}$ ) según el método de ensayo de acuerdo con la norma utilizada (30, 31).

En este caso, se utiliza un patrón de gasóleo de referencia que resulta ser una mezcla de n-parafinas que van desde el C10 hasta el C100, incluyendo los mismos componentes de la muestra, para corroborar que el sistema cromatográfico ha sido preparado y calibrado de manera adecuada para las muestras que se analicen. Esta técnica emplea la cromatografía de gases como método de separación para la construcción de una curva de destilación, que representa la distribución de los puntos de ebullición, a partir de los datos cromatográficos.

Cuando se hace referencia al procesamiento de la señal, se puede decir que esta se diferencia del modo tradicional de integración de picos, el cual se lleva a cabo a través algoritmos de determinación de hombros, tangentes, simetrías, entre otros elementos; y se utiliza, en cambio, la integración por *segmentos de área*, que se basa en la adquisición integral continua de la señal del detector, que significa la determinación de los segmentos de área formados en intervalos de tiempo definidos.

Normalmente, el rango o ancho del intervalo se establece mediante la relación inversa a la frecuencia en que se ha adquirido la señal. Así que, con el fin de determinar qué porcentaje de material corresponde a un rango de temperatura establecido (fracción), se realiza la sumatoria de los segmentos que se encuentran en dicho rango de temperatura, definido por la asociación a los tiempos de retención.

Del mismo modo, con objeto de conocer las temperaturas de interés, se comienza realizando la calibración del equipo con una mezcla de n-parafinas. Los componentes de esta mezcla, así como sus respectivos puntos de ebullición, son conocidos, es decir, para cada una de las parafinas presentes se conoce con certeza el tiempo de retención y el punto de ebullición, información importante con la que es posible construir la curva de calibración de tiempos de retención-temperaturas. Entonces, se asignan los puntos de ebullición al eje del tiempo de retención mediante su comparación con una curva de calibración que se ha obtenido bajo las mismas condiciones de cromatografía de una mezcla de n-parafinas cuyo punto de ebullición ya se conoce.

Para llevar a cabo este procesamiento de las señales se utiliza el software Ascent Simdis, en el que se escoge el método empleado de acuerdo con el tipo de muestra a analizar. En este se realiza una corrida correspondiente a un blanco, en el que se pueden modificar las condiciones del cromatógrafo (temperatura del horno, columna, puerto de inyección, detector...) para posteriormente realizar los análisis de las muestras. El blanco utilizado para la corrección de la línea base es el disulfuro de carbono,  $CS_2$ , mediante el software establecido como correlación a los métodos de destilación atmosférica (D86) y destilación al vacío (D1160).

Posteriormente, luego de que se ha analizado la mezcla de tiempos de retención a través de CG-DIL, procederse con el software de destilación simulada. En este sentido, los valores de destilación correspondientes a este patrón se encuentran tabulados en la norma ASTM D2887, sabiendo que en el control de calidad del blanco se puede señalar el número máximo de picos que puede comprender este, tal como el área máxima permitida por pico (en este caso, estos valores son iguales a 10 y 1000, respectivamente).

Después se observa el gráfico representativo de la distribución de ebullición asociada a la muestra, en cuyo caso deben ajustarse los límites de integración. Esto se

logra delimitando el punto inicial y punto final de la destilación, luego de lo cual aparecerá una gráfica y finalmente una lista que contiene las temperaturas alcanzadas a los diferentes porcentajes de recuperación.

Este es el momento en que deben identificarse adecuadamente los compuestos que han sido separados en la muestra cualitativa, para lo cual debe tomarse en cuenta el orden en el que han eluido en la columna cromatográfica y utilizarse los conocimientos químicos adquiridos durante la formación académica, además de apoyarse en los valores tabulados que se encuentran en la bibliografía.

Cabe destacar que no todas las n-parafinas se encuentran en todas las muestras, por lo que el software arroja cuáles son las que sí están presentes, así como su punto de ebullición y su tiempo de retención. Igualmente, este software muestra una vista previa de la curva obtenida para cada análisis.

La correspondencia entre los tiempos de retención y las temperaturas de ebullición que se obtiene mediante la calibración proporciona la distribución de los puntos de ebullición presentes en la mezcla. De modo que, en una curva de destilación simulada, el eje de las ordenadas está asociado con los tiempos de retención que, a su vez, se corresponden con una temperatura específica de acuerdo con la curva de calibración.

Asimismo, una vez que se ha obtenido la señal, puede analizarse el cromatograma en el monitor, lo que implica que pueden identificarse visualmente los picos y entonces debe nombrarse de manera acertada cada uno de los picos, proporcionados por los tiempos de retención. En caso de que exista la asignación errónea del nombre de un pico, se observa que la curva de calibración muestra determinada discontinuidad, por lo que debe tenerse cuidado a la hora de asignarlos correctamente y así obtener la curva de destilación completa.

La información suministrada por la CG a través de la gráfica obtenida para cada tipo de muestra, como los tiempos de retención que conducen a la construcción de los cromatogramas, es la base para análisis posteriores de los componentes, en la búsqueda del mejoramiento de la calidad de los productos; al identificar los compuestos presentes en la misma y cuantificarlos, posteriormente podría disminuirse la cantidad de especies



perjudiciales y potenciar los beneficios de las sustancias no perjudiciales, como se haría con la aditivación (32).

En este sentido, mediante la evaluación de la variación de la calidad en función del rendimiento de la destilación simple, a presión atmosférica para productos livianos derivados del petróleo y al vacío para productos pesados, se establecen las condiciones óptimas de operación del cromatógrafo de gases acoplado a un detector por ionización a la llama, en la ejecución del ensayo normalizado ASTM D2887 para los productos obtenidos en el laboratorio RPLC, y la calibración del método mediante el análisis estadístico de correlación entre los parámetros de calidad obtenidos en las técnicas clásicas de destilación (ASTM D86 y ASTM D1160) con los obtenidos por CG-DIL. Esto con la finalidad de aplicar los parámetros optimizados en el análisis del rendimiento, en la determinación de la calidad de productos derivados del petróleo, mediante el uso de la cromatografía de gases como destilación simulada.

Con el rápido avance de la ciencia y la tecnología, constantemente se está buscando reducir los tiempos de respuesta y costos de producción, así como la disminución drástica del impacto ambiental, sobre todo en la industria, implementando nuevas técnicas o métodos innovadores para maximizar las ganancias e invertir en la mejoría de la calidad de productos y servicios que se puedan ofrecer al interior o exterior del país, para contribuir con su crecimiento. De esta manera, se llevó a cabo esta investigación basada en la aplicación de la destilación simulada mediante cromatografía de gases acoplada a un detector de ionización a la llama, como alternativa a las técnicas de destilación atmosférica y destilación al vacío para productos derivados del petróleo en el Laboratorio Central de la Refinería Puerto La Cruz, en el estado Anzoátegui.

Esta aplicación de la cromatografía de gases representará una optimización de los procesos que se llevan a cabo en el laboratorio RPLC, al utilizar por primera vez esta técnica para simular la destilación de los productos derivados del petróleo, analizando la calidad de los cortes con el fin de disminuir pasivos ambientales, aumentar la producción y, en consecuencia, las ganancias generadas, por lo que se evaluó el desempeño de la Cromatografía de Gases (CG-DIL) como alternativa de destilación simulada de productos derivados del petróleo, procesados en el laboratorio RPLC.

## METODOLOGÍA

### Obtención de parámetros de referencia de productos livianos mediante destilación atmosférica

Según los lineamientos de la norma ASTM D86, se utilizaron dos tipos de unidad de destilación atmosférica para la determinación del rendimiento de tres productos derivados del petróleo (diesel, nafta, y combustible de aviación). Uno de los equipos de destilación fue el modelo Optidist®, marca PAC®, y el otro modelo fue el HDA627, marca Herzog®, cuyo arreglo instrumental se muestra en el Anexo A2.

Mediante este ensayo, la muestra se clasificó en uno de cuatro grupos, de acuerdo con su composición, presión de vapor, Punto Inicial de Ebullición (PIE) o Punto Final de Ebullición (PFE), o una combinación de estos, debido a que la temperatura del condensador, así como otras variables operacionales, están definidas por el grupo en el cual se cataloga dicha muestra. Los parámetros para clasificar la muestra se detallan en la Tabla 1. Estos fueron determinados a través de la experimentación con cada muestra específica, para los cuales se realizaron diez repeticiones.

Tabla 1. Clasificación de los derivados del petróleo de acuerdo con la ASTM D86 Destilación,

|         | Presión de vapor a: |             | PIE  |      | PFE  |      |
|---------|---------------------|-------------|------|------|------|------|
|         | 37,8 °C, kPa        | 100 °F, psi | (°C) | (°F) | (°C) | (°F) |
| Grupo 1 | ≥65,5               | ≥9,5        | –    | –    | ≤250 | ≤482 |
| Grupo 2 | <65,5               | <9,5        | –    | –    | ≤250 | ≤482 |
| Grupo 3 | <65,5               | <9,5        | ≤100 | ≤212 | >250 | >482 |
| Grupo 4 | <65,5               | <9,5        | >100 | >212 | >250 | >482 |

Posteriormente, se destilaron 100 ml de la muestra en un cilindro graduado acorde al equipo que se utilizó, bajo las condiciones prescritas para el grupo al que pertenecía esta. La destilación se llevó a cabo en una “unidad de destilación por carga (nivel laboratorio)” a presión atmosférica bajo condiciones diseñadas para proveer un

fraccionamiento aproximado a un solo plato teórico. Fueron realizadas y registradas las lecturas de temperatura y volumen mediante observaciones sistemáticas, también se registraron valores del volumen del residuo y el volumen de pérdida.

Al finalizar la destilación, se corrigieron las temperaturas de evaporación observadas con la presión barométrica registrada y los datos fueron examinados de acuerdo con los requerimientos del procedimiento, debido al hecho de que, si alguna condición especificada no fue alcanzada, el ensayo debía repetirse. Por último, los resultados del ensayo se expresaron como porcentaje evaporado, o porcentaje recobrado, contra la temperatura correspondiente, tanto en una tabla como en una gráfica de la curva de destilación.

Se aplicó el mismo método para los tres tipos de muestras catalogadas como productos livianos (Nafta Pesada, Jet A-1 y Diesel).

### **Obtención de parámetros de referencia de productos pesados mediante destilación al vacío**

De acuerdo con las pautas que dicta la norma ASTM D1160, se empleó una unidad de destilación al vacío modelo HDV-632, marca Herzog®, para la determinación del rendimiento de dos productos derivados del petróleo (gasóleo tipo 1 y gasóleo tipo 2), según el esquema en el Anexo A3.

A través de este ensayo, la muestra fue destilada a una presión entre 0,13 kPa y 6,7 kPa (1 mmHg y 50 mmHg), controlada con precisión, bajo condiciones que están diseñadas para proveer aproximadamente un fraccionamiento de solo un plato teórico. Los datos se obtuvieron de los valores del PIE, del PFE y de puntos importantes entre estos (5 %, 10 %, 20 %, 30 %, 40 %, 50 %, 60 %, 70 %, 80 %, 90 % y 95 % de volumen recobrado) de esta manera, pudo elaborarse una curva de destilación del porcentaje de volumen destilado, con relación a la temperatura del punto de ebullición equivalente a la presión atmosférica. Estos también fueron determinados a través de la experimentación con cada muestra específica, para los cuales se realizaron diez repeticiones.

### **Adecuación del cromatógrafo de gases acoplado a un detector por ionización a la llama, para la aplicación de la norma ASTM D2887**

Según los lineamientos de la norma ASTM D2887, se establecieron las condiciones óptimas de operación del equipo de Cromatografía de Gases acoplado a un Detector de Ionización a la Llama, para la determinación de la distribución del rango de ebullición de algunos productos derivados del petróleo, cuyo PFE sea menor a 538 °C, a presión atmosférica; con un cromatógrafo de gases modelo 7890A, marca Agilent technologies®.

De acuerdo con este ensayo, la determinación de la distribución del rango de ebullición por destilación fue simulada aplicando la cromatografía de gases. Se utilizó una columna tubular abierta (capilar) para la elución de los componentes hidrocarbonados de la muestra, en orden creciente de su punto de ebullición. La temperatura de la columna se alcanzó a una rapidez lineal reproducible y se registró el área bajo el cromatograma durante todo el análisis. Fueron asignados los puntos de ebullición al eje del tiempo en una curva de calibración, obtenida bajo las mismas condiciones cromatográficas dadas en el análisis de una mezcla conocida de hidrocarburos, cubriendo el rango de ebullición esperado en la muestra. De estos datos, se obtuvo la distribución del rango de ebullición.

### **Correlación de los ensayos por destilación atmosférica y al vacío con los obtenidos en el Cromatógrafo de Gases por destilación simulada**

Se tomó un número fijo de muestras para cada ensayo ( $n = 10$ ), siguiendo las indicaciones de cada norma para el tipo específico de muestra. Posteriormente, fue evaluado el rendimiento de las muestras de productos livianos mediante el ensayo ASTM D86 con los obtenidos para dichas muestras a través del ensayo ASTM D2887. De modo similar, se evaluó el rendimiento de las muestras de productos pesados mediante el ensayo ASTM D1160 con los obtenidos para las mismas muestras a través del ensayo ASTM D2887. Luego, se procedió a analizar la correlación existente entre estos utilizando el coeficiente de correlación ( $r^2$ ) como el cuadrado del factor de determinación de Pearson ( $R$ ), para determinar la discrepancia de ajuste entre ambos

conjuntos de datos, mediante el método de regresión lineal que utiliza la ecuación para la pendiente de una recta ( $y = mx + b$ ). A través de esta medida se conoce que, mientras más cercano a uno sea el valor obtenido, mejor será la correlación entre ambos conjuntos de datos.

Para complementar estos estudios, se utilizó un análisis estadístico para comprobar que ambos métodos de destilación son equivalentes a los empleados a través de la técnica CG-DIL. En este caso, se empleó una prueba de hipótesis para la varianza poblacional, utilizando el estadístico “chi cuadrado” ( $\chi^2$ ), dado por la ecuación 1:

$$\chi^2 = \frac{(n - 1)S^2}{\sigma^2} \quad (\text{Ec. 1})$$

En este análisis la población sigue una distribución normal, sabiendo que, cuando la hipótesis nula es verdadera, se utilizaron  $n - 1$  grados de libertad en esta distribución  $\chi^2$ .

En esta prueba de hipótesis se planteó una hipótesis nula ( $H_0$ ) que afirma que la varianza poblacional entre ambas muestras, la del método de destilación atmosférica o al vacío y la técnica CG-DIL, es igual a 1; lo que significa que la hipótesis alternativa ( $H_1$ ) indica que la varianza es distinta de 1 ( $H_0: \sigma^2 = 1, H_1: \sigma^2 \neq 1$ ).

Luego, se tiene que se trata de un análisis bilateral, por lo que se encontraron los valores tabulados para cada cola, para así determinar las regiones de aceptación y rechazo. En los anexos se encuentra la tabla con los valores del estadístico tabulado, de acuerdo con los grados de libertad que se toman en cuenta, para un nivel de significación ( $\alpha$ ) igual a 0,01.

Como es una prueba de dos extremos, se trabajó con  $\alpha/2 = 0,005$ . Esto implica que los valores tabulados del estadístico correspondieron a las formas  $\chi^2_{\alpha/2}$  y  $\chi^2_{1-\alpha/2}$ , respectivamente.

Asimismo, se calcularon los valores de  $\chi^2$  para cada uno de los datos de cada muestra, mediante la ecuación previamente descrita (donde  $S^2$  es la varianza muestral y  $\sigma^2 = 1$ ) y se comprobó si se encontraban dentro de la región de aceptación para, finalmente, determinar si se aceptaba o se rechazaba la hipótesis nula.

### **Aplicación de los parámetros optimizados**

De acuerdo con los resultados arrojados por el estudio de la correlación entre los ensayos, fueron aplicadas las optimizaciones necesarias en el laboratorio RPLC para el mejoramiento del rendimiento en la determinación de la calidad de productos derivados del petróleo, mediante el uso de la cromatografía de gases como destilación simulada.

Finalmente, se utilizó el parámetro de reproducibilidad de cada ensayo para la implementación del ensayo ASTM D2887, tomando en cuenta parámetros como tiempo de análisis, cantidad de muestra necesaria para el análisis y cantidad de desechos generados como agentes contaminantes, como sustitución de los ensayos ASTM D86 y ASTM D1160, en el Laboratorio de la Refinería Puerto La Cruz.

## RESULTADOS Y DISCUSIÓN

### Obtención de parámetros de referencia de productos livianos mediante destilación atmosférica

En la Tabla 2 se presentan los parámetros de referencia obtenidos para productos livianos mediante el análisis de destilación atmosférica, donde se muestran los datos del porcentaje de volumen recuperado en función de la temperatura de las diez repeticiones para la muestra denominada Nafta Pesada, arrojados por el equipo de acuerdo con la norma ASTM D86.

Tabla 2. Volumen recuperado en función de la temperatura para la muestra de Nafta Pesada mediante destilación atmosférica.

| %V Rec | T<br>m <sub>1</sub> | T<br>m <sub>2</sub> | T<br>m <sub>3</sub> | T<br>m <sub>4</sub> | T<br>m <sub>5</sub> | T<br>m <sub>6</sub> | T<br>m <sub>7</sub> | T<br>m <sub>8</sub> | T<br>m <sub>9</sub> | T<br>m <sub>10</sub> |
|--------|---------------------|---------------------|---------------------|---------------------|---------------------|---------------------|---------------------|---------------------|---------------------|----------------------|
| PIE    | 139,0               | 140,0               | 138,7               | 139,3               | 140,8               | 137,9               | 138,7               | 137,7               | 138,2               | 140,0                |
| 5      | 143,0               | 142,7               | 145,0               | 144,0               | 143,4               | 142,8               | 142,5               | 142,2               | 143,0               | 142,7                |
| 10     | 147,5               | 148,0               | 148,0               | 147,9               | 146,8               | 145,8               | 146,9               | 147,0               | 147,5               | 146,4                |
| 20     | 150,8               | 150,0               | 152,3               | 150,4               | 149,0               | 147,5               | 150,8               | 151,6               | 152,4               | 153,2                |
| 30     | 153,7               | 152,0               | 153,4               | 152,9               | 152,0               | 149,9               | 152,8               | 153,0               | 151,0               | 152,6                |
| 50     | 154,4               | 155,0               | 154,0               | 153,5               | 153,8               | 152,9               | 153,7               | 155,3               | 152,3               | 155,3                |
| 70     | 156,6               | 157,4               | 156,7               | 155,8               | 156,6               | 155,8               | 155,9               | 156,9               | 156,0               | 155,9                |
| 80     | 158,0               | 159,0               | 158,5               | 157,9               | 157,9               | 158,9               | 158,8               | 157,9               | 158,0               | 159,3                |
| 90     | 162,9               | 161,5               | 163,0               | 163,0               | 162,6               | 161,9               | 161,5               | 162,5               | 161,9               | 162,3                |
| 95     | 167,9               | 166,4               | 168,5               | 168,1               | 167,0               | 165,9               | 168,1               | 167,8               | 168,0               | 167,8                |
| PFE    | 181,0               | 179,2               | 180,6               | 178,9               | 180,8               | 178,9               | 179,8               | 179,0               | 179,5               | 179,8                |

\*% V Rec: Porcentaje de volumen recuperado de la muestra inicial.

T (°C): Temperatura.

De los resultados mostrados en la Tabla 2, se tiene que los valores de referencia del porcentaje de volumen recuperado para el PIE se encuentran en el rango de 137 °C a 141 °C, mientras que al 50 % la diferencia entre el valor máximo medido y el mínimo en

ese punto disminuye a solo dos grados, ubicándose entre 153 °C y 155 °C; aunque para el PFE vuelve a ampliarse a un rango de tres grados, el cual está localizado entre 178 °C y 181 °C.

Debe hacerse énfasis en el hecho de que la proximidad entre los valores de referencia se hace mayor al acercarse al 50 % de volumen de muestra recuperado, mientras que para el inicio y final del proceso (PIE y PFE) estos valores se alejan un poco más. Esta es una tendencia que se observa igualmente en las otras muestras.

Esto se debe a que, tal como sucede en las destilaciones realizadas en el laboratorio de química orgánica, al principio del proceso el aumento de la temperatura es mucho más pronunciado, pues se están evaporando los componentes más volátiles de la mezcla. Luego, a medida que se acerca al 50 % de la destilación, la temperatura se mantiene un poco más constante y el proceso es más estable; y, al final de este, los compuestos de mayor masa molecular y, por ende, mayor número de carbonos.

Este resultado implica que, luego de evaluar la variación de la calidad en función de la destilación a presión atmosférica para la Nafta Pesada, los valores se encuentran dentro de los parámetros esperados (130 °C a 190 °C) para este tipo de muestra, registrándose así lo que se toma como referencia para la comparación posterior con el método de destilación simulada mediante CG-DIL.

De manera similar, se muestran los resultados del análisis de destilación atmosférica para la muestra denominada Diesel (Tabla 3), arrojadas por el instrumento utilizado en concordancia con los lineamientos de la norma ASTM D86.

En este caso, también se hizo uso de los puntos de ebullición ya conocidos para la muestra de Diesel para evaluar la variación de la calidad en función de la destilación a presión atmosférica, teniéndose que se repite la misma tendencia observada en el análisis anterior. Estos también se tomaron como referencia para su comparación subsiguiente con el método de destilación simulada mediante CG-DIL.



Tabla 3. Volumen recobrado en función de la temperatura para la muestra de Diesel mediante destilación atmosférica.

| %V<br>Rec | T<br>m <sub>1</sub> | T<br>m <sub>2</sub> | T<br>m <sub>3</sub> | T<br>m <sub>4</sub> | T<br>m <sub>5</sub> | T<br>m <sub>6</sub> | T<br>m <sub>7</sub> | T<br>m <sub>8</sub> | T<br>m <sub>9</sub> | T<br>m <sub>10</sub> |
|-----------|---------------------|---------------------|---------------------|---------------------|---------------------|---------------------|---------------------|---------------------|---------------------|----------------------|
| PIE       | 220,4               | 221,5               | 222,0               | 216,9               | 219,8               | 221,4               | 218,4               | 219,5               | 220,0               | 221,2                |
| 5         | 239,0               | 243,6               | 244,4               | 236,8               | 241,6               | 243,0               | 240,0               | 245,0               | 239,8               | 241,1                |
| 10        | 255,9               | 257,9               | 258,2               | 257,8               | 257,9               | 256,9               | 255,8               | 256,6               | 258,0               | 257,6                |
| 20        | 266,5               | 267,0               | 268,1               | 267,5               | 266,9               | 268,3               | 268,0               | 267,9               | 268,1               | 267,0                |
| 30        | 278,8               | 277,9               | 277,0               | 278,2               | 276,7               | 278,2               | 277,6               | 276,8               | 277,4               | 278,1                |
| 50        | 290,0               | 289,8               | 291,0               | 286,8               | 287,0               | 290,5               | 288,0               | 289,0               | 284,0               | 287,0                |
| 70        | 314,9               | 312,9               | 314,0               | 314,5               | 313,9               | 314,0               | 315,0               | 315,7               | 313,6               | 316,0                |
| 80        | 321,6               | 323,0               | 321,4               | 322,5               | 326,0               | 323,5               | 324,3               | 322,8               | 325,4               | 322,0                |
| 90        | 338,0               | 337,3               | 340,0               | 339,7               | 339,5               | 336,4               | 338,9               | 339,0               | 337,5               | 337,0                |
| 95        | 349,0               | 350,7               | 351,6               | 350,7               | 348,5               | 350,0               | 349,0               | 347,9               | 348,0               | 348,4                |
| PFE       | 360,0               | 359,5               | 358,8               | 359,0               | 358,9               | 360,2               | 361,6               | 360,0               | 362,5               | 361,7                |

\*%V Rec: Porcentaje de volumen recobrado de la muestra inicial.

T (°C): Temperatura.

Seguidamente, se muestran los datos extraídos del sistema de destilación atmosférica según la norma ASTM D86 para la muestra denominada Jet A-1 (Tabla 4), la cual consiste en combustible de aviación.

De esta última muestra se comprueban dos aspectos: el primero, que evidentemente los puntos de ebullición para las tres muestras son bastante distantes, debido a la diferencia en su composición; y el segundo, que a pesar de estas diferencias se puede observar que las tres muestran el mismo comportamiento frente a la destilación atmosférica, al pertenecer a los denominados productos livianos derivados del petróleo.

Tabla 4. Volumen recuperado en función de la temperatura para la muestra de Jet A-1 mediante destilación atmosférica.

| %V<br>Rec | T<br>m <sub>1</sub> | T<br>m <sub>2</sub> | T<br>m <sub>3</sub> | T<br>m <sub>4</sub> | T<br>m <sub>5</sub> | T<br>m <sub>6</sub> | T<br>m <sub>7</sub> | T<br>m <sub>8</sub> | T<br>m <sub>9</sub> | T<br>m <sub>10</sub> |
|-----------|---------------------|---------------------|---------------------|---------------------|---------------------|---------------------|---------------------|---------------------|---------------------|----------------------|
| PIE       | 156,8               | 154,0               | 156,0               | 155,9               | 156,0               | 157,0               | 157,3               | 155,4               | 157,3               | 156,7                |
| 5         | 171,8               | 172,0               | 172,0               | 170,7               | 172,4               | 174,0               | 172,3               | 171,5               | 171,9               | 169,9                |
| 10        | 175,0               | 174,5               | 175,3               | 173,9               | 175,0               | 174,1               | 173,9               | 173,8               | 174,0               | 171,6                |
| 20        | 180,8               | 180,9               | 183,0               | 181,3               | 180,8               | 179,9               | 179,7               | 181,2               | 180,7               | 178,9                |
| 30        | 184,6               | 184,7               | 186,0               | 184,9               | 185,0               | 184,6               | 186,0               | 185,3               | 184,9               | 185,6                |
| 50        | 194,7               | 195,0               | 194,7               | 193,9               | 194,0               | 195,0               | 194,7               | 195,4               | 193,3               | 193,9                |
| 70        | 207,6               | 207,9               | 208,0               | 207,8               | 207,6               | 206,9               | 207,0               | 206,9               | 207,0               | 206,7                |
| 80        | 217,9               | 218,1               | 217,9               | 216,8               | 217,3               | 218,0               | 217,7               | 216,9               | 217,0               | 218,6                |
| 90        | 228,6               | 228,9               | 228,5               | 229,0               | 230,0               | 231,1               | 230,2               | 229,0               | 230,0               | 229,3                |
| 95        | 240,1               | 239,9               | 239,8               | 241,0               | 240,0               | 240,3               | 239,6               | 238,9               | 240,0               | 240,4                |
| PFE       | 259,0               | 260,6               | 260,0               | 261,0               | 261,4               | 261,3               | 261,0               | 260,9               | 259,7               | 259,0                |

\*%V Rec: Porcentaje de volumen recuperado de la muestra inicial.

T (°C): Temperatura.

Cabe destacar que la muestra de Nafta Pesada posee un rango de temperaturas más bajas que el combustible de aviación y este, a su vez, se evapora a temperaturas menores que la muestra de Diesel. Las diferencias entre los rangos de temperatura de las muestras se deben a la composición de estas, fundamentándose esto en el hecho de que el rango de temperaturas obedece a la cantidad de componentes volátiles presentes en la muestra, por lo que la muestra de Diesel es la que tiene la menor cantidad de estos.

Se considera que en todas las muestras se observa la tendencia de disminución del rango de ebullición a medida que el proceso se acerca al 50 % de volumen recuperado, mientras se aleja en los extremos (PIE y PFE); algo que, de acuerdo con lo explicado anteriormente, corresponde al comportamiento esperado para este tipo de muestras en una curva de destilación.

### Obtención de parámetros de referencia de productos pesados mediante destilación al vacío

En el caso de los productos considerados como pesados, al igual que para los productos livianos, se realizaron diez ensayos para cada muestra, en los que se tiene que los valores de referencia se ajustan muy bien a los esperados para la destilación de vacío (140 °C a 480 °C), conforme a la norma ASTM D1160 que es utilizada como referencia para estos parámetros.

La muestra pesada utilizada en este caso fue la de Gasóleo tipo 1 (denominado Gasóleo DA-1, debido a que procede de la Unidad 1 de la planta de Destilación Atmosférica), se presentan en la Tabla 5 los datos obtenidos para el porcentaje de volumen recuperado en función de la temperatura (°C).

Tabla 5. Volumen recuperado en función de la temperatura para la muestra de Gasóleo tipo 1 mediante destilación al vacío.

| %V Rec | T<br>m <sub>1</sub> | T<br>m <sub>2</sub> | T<br>m <sub>3</sub> | T<br>m <sub>4</sub> | T<br>m <sub>5</sub> | T<br>m <sub>6</sub> | T<br>m <sub>7</sub> | T<br>m <sub>8</sub> | T<br>m <sub>9</sub> | T<br>m <sub>10</sub> |
|--------|---------------------|---------------------|---------------------|---------------------|---------------------|---------------------|---------------------|---------------------|---------------------|----------------------|
| PIE    | 166,3               | 166,5               | 167,3               | 165,9               | 167,0               | 166,0               | 165,5               | 164,9               | 166,0               | 166,1                |
| 5      | 311,3               | 312,0               | 311,9               | 311,0               | 312,0               | 311,8               | 312,0               | 311,7               | 310,9               | 311,6                |
| 10     | 345,9               | 344,7               | 345,0               | 345,6               | 346,2               | 346,0               | 345,7               | 346,0               | 344,8               | 345,3                |
| 20     | 382,0               | 381,3               | 382,9               | 381,6               | 381,7               | 383,0               | 381,5               | 382,0               | 381,7               | 382,0                |
| 30     | 392,3               | 392,0               | 391,8               | 391,2               | 392,1               | 391,6               | 391,8               | 392,0               | 391,5               | 390,8                |
| 50     | 400,3               | 400,6               | 399,0               | 400,6               | 398,9               | 399,0               | 400,7               | 398,9               | 399,6               | 400,4                |
| 70     | 413,4               | 413,9               | 412,8               | 413,0               | 412,5               | 412,8               | 413,0               | 412,0               | 411,9               | 412,8                |
| 80     | 425,5               | 426,0               | 425,7               | 425,9               | 426,5               | 424,9               | 424,9               | 423,9               | 424,8               | 425,8                |
| 90     | 437,9               | 437,3               | 436,9               | 437,0               | 436,8               | 438,0               | 437,8               | 437,0               | 436,7               | 437,3                |
| 95     | 452,4               | 451,8               | 451,0               | 452,2               | 452,8               | 452,1               | 452,7               | 451,8               | 452,0               | 452,9                |
| PFE    | 466,3               | 467,0               | 466,6               | 466,5               | 467,0               | 467,1               | 466,5               | 466,2               | 466,0               | 467,0                |

\*% V Rec: Porcentaje de volumen recuperado de la muestra inicial.

T (°C): Temperatura.

Mediante el mismo procedimiento, se realizó el análisis de la muestra de Gasóleo tipo 2 (denominado Gasóleo FCC, debido a que se utiliza como alimentación para el funcionamiento de esta planta) y se obtuvieron los datos mostrados en la Tabla 6.

Tabla 6. Volumen recobrado en función de la temperatura para la muestra de Gasóleo tipo 2 mediante destilación al vacío.

| %V<br>Rec | T<br>m <sub>1</sub> | T<br>m <sub>2</sub> | T<br>m <sub>3</sub> | T<br>m <sub>4</sub> | T<br>m <sub>5</sub> | T<br>m <sub>6</sub> | T<br>m <sub>7</sub> | T<br>m <sub>8</sub> | T<br>m <sub>9</sub> | T<br>m <sub>10</sub> |
|-----------|---------------------|---------------------|---------------------|---------------------|---------------------|---------------------|---------------------|---------------------|---------------------|----------------------|
| PIE       | 153,1               | 152,5               | 153,0               | 152,6               | 150,5               | 151,8               | 152,0               | 154,0               | 153,3               | 151,6                |
| 5         | 288,5               | 287,6               | 289,0               | 286,9               | 288,0               | 287,9               | 288,4               | 287,0               | 289,3               | 286,8                |
| 10        | 325,3               | 326,0               | 324,9               | 325,0               | 326,1               | 325,1               | 326                 | 325,5               | 326,1               | 325,5                |
| 20        | 363,3               | 362,9               | 362,6               | 362,9               | 361,9               | 362,8               | 364,0               | 361,8               | 362,7               | 361,9                |
| 30        | 380,6               | 381,0               | 380,9               | 381,4               | 382,0               | 380,7               | 380,5               | 380,2               | 381,0               | 382,1                |
| 50        | 394,0               | 393,8               | 394,0               | 392,5               | 393,7               | 394,5               | 395,0               | 392,9               | 393,4               | 392,9                |
| 70        | 408,3               | 409,0               | 408,4               | 407,5               | 407,0               | 407,8               | 408,2               | 409,4               | 409,5               | 408,7                |
| 80        | 422,0               | 423,0               | 422,8               | 423,4               | 422,7               | 422,3               | 423,0               | 422,9               | 423,0               | 424,0                |
| 90        | 436,2               | 436,0               | 435,6               | 435,9               | 436,0               | 436,0               | 437,2               | 436,1               | 436,8               | 436,4                |
| 95        | 443,1               | 442,8               | 443,0               | 442,6               | 442,9               | 443,0               | 442,8               | 441,9               | 442,3               | 441,5                |
| PFE       | 450,4               | 450,0               | 450,0               | 450,7               | 450,2               | 451,0               | 451,6               | 449,6               | 448,9               | 450,2                |

\*% V Rec: Porcentaje de volumen recobrado de la muestra inicial.

T (°C): Temperatura.

En este caso, los rangos de temperaturas comprenden valores más elevados por tratarse de muestras más pesadas, es decir, con mayor masa molar y menor cantidad de componentes volátiles que las muestras analizadas con la técnica de destilación atmosférica.

Por otro lado, al tratarse de una técnica de destilación, se puede esperar el mismo comportamiento de las muestras tratadas anteriormente, lo cual significa un alejamiento en los valores de los extremos de la medición y un acercamiento cuando se trata de los valores medios de la misma, obteniendo así los parámetros de referencia para estas muestras y evaluando la variación de la calidad en función del rendimiento de la destilación al vacío para este tipo de productos pesados derivados del petróleo.

### Adecuación del cromatógrafo de gases acoplado a un detector por ionización a la llama, para la aplicación de la norma ASTM D2887

A continuación, se presenta la Tabla 7 con los parámetros optimizados para la adecuación del cromatógrafo de gases acoplado a un detector por ionización a la llama en el análisis de los productos obtenidos en el laboratorio RPLC por medio del método de destilación simulada (ASTM D2887).

En esta se expresan las condiciones óptimas necesarias para analizar las muestras mediante CG-DIL, las cuales se alcanzaron luego de consultar las normas estandarizadas para cada tipo de muestra (ASTM D86 para productos livianos y ASTM D1160 para productos pesados), así como los manuales del equipo cromatográfico utilizado, y estudiar el comportamiento de las distintas muestras al modificar estos parámetros.

Tabla 7. Condiciones optimizadas del cromatógrafo de gases para destilación simulada según los lineamientos de la norma ASTM D2887.

| Parámetro            | Condición   |
|----------------------|---|
| Rampa de temperatura | 47 °C, luego 41 °C/min hasta 310 °C por 1 min, luego 35 °C/min hasta 545 °C |
| Puerto de inyección  | Capilar ( <i>Split-splitless</i> ), 300 °C, modo <i>split</i> 150:1         |
| Septum               | Alta temperatura  |
| Gas de arrastre      | Hidrógeno U.A.P.  |
| Detector             | Ionización a la llama (FID), 310 °C   |
| Presión              | 22,2 psi, modo rampa de flujo   |
| Inyector             | Automático (0,5 µl)   |
| Columna              | Capilar<br>(1,75 m x 0,1 mm d.i. x 0,4 µm film)                             |
| Fase estacionaria    | Difenilmetilsilicona  |
| Tiempo de análisis   | 8 min a 12 min  |

\**Split*: Con división. *Splitless*: Sin división. U.A.P.: Ultra Alta Pureza.

FID: Siglas en inglés para “Detector de Ionización a la llama”. d.i.: Diámetro interno.

Cabe destacar que el modo *split* del capilar se refiere a la división a la que es sometida la muestra antes de introducirse en la columna, de manera que una parte de

esta ingresa mientras la otra es expelida mediante una válvula. Asimismo, el modo *split* es utilizado para la cuantificación de la muestra debido a la buena resolución que se obtiene en los cromatogramas, y el *splitless* es empleado para la detección de componentes trazas.

### **Correlación de los ensayos por destilación atmosférica y al vacío con los obtenidos en el Cromatógrafo de Gases por destilación simulada**

Luego de los análisis realizados previamente, se logró determinar la correlación entre ambos ensayos para demostrar numéricamente y de acuerdo con las tendencias presentadas en las gráficas, cuál procedimiento se ajusta mejor a los parámetros utilizados.

Se trata de la aplicación de los parámetros optimizados para analizar el rendimiento en la determinación de la calidad de los productos derivados del petróleo, mediante el uso de la cromatografía de gases como destilación simulada.

Seguidamente, se muestra el cromatograma (Figura 2) correspondiente a una muestra de Nafta Pesada, obtenida a partir del software de destilación simulada Ascent SimDis, utilizando los parámetros establecidos anteriormente.

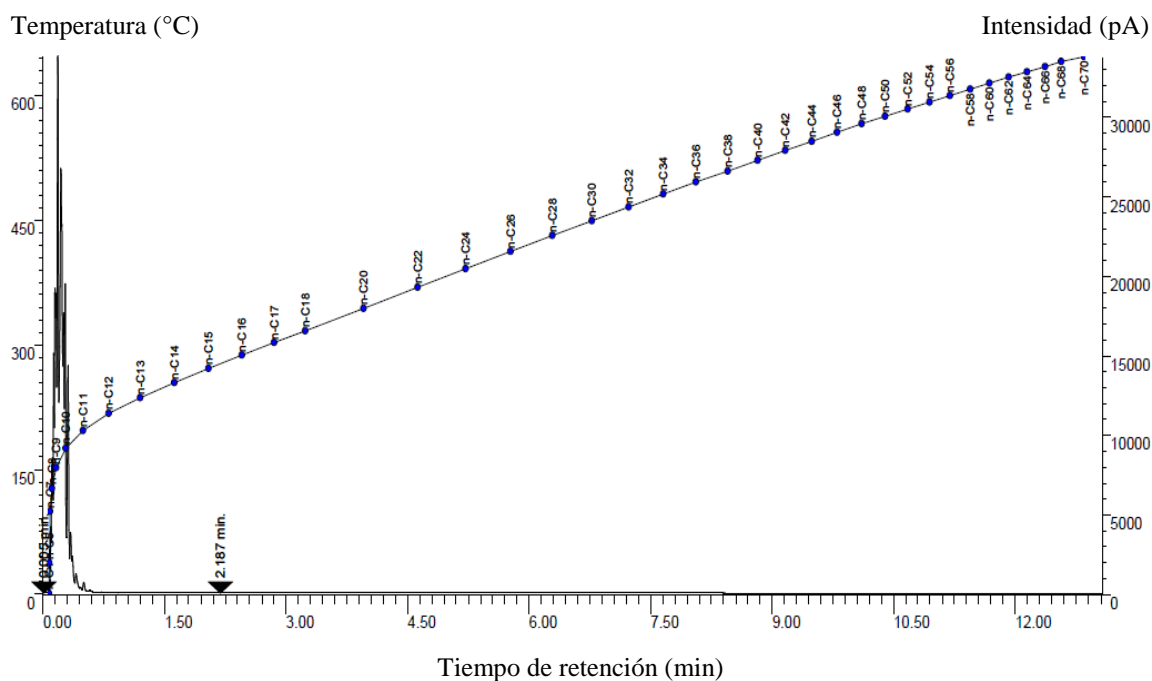


Figura 2. Cromatograma de una muestra de Nafta Pesada mediante CG-DIL.

En este caso, se observa que la composición de la muestra posee una gran cantidad de componentes livianos y volátiles, donde la mayoría de estos son de estructuras parafínicas de no más de catorce carbonos (tetradecanos), tal como se espera de un combustible de esta naturaleza. También se observa que el pico de mayor intensidad se encuentra en el punto que señala C-9, indicando que el componente mayoritario de esta muestra es el nonano (estructura con nueve átomos de carbono).

A partir de este cromatograma, el software de destilación simulada convierte los tiempos de retención observados en los puntos de ebullición que se emplean para construir la curva de destilación de la muestra.

De estos datos se tiene que el tiempo al que se ha analizado la totalidad de la muestra, es decir, su tiempo de elución es de 2,187 minutos, confirmando lo que se indica sobre la gran cantidad de compuestos de baja masa molar, como se esperaría de una Nafta Pesada u otro combustible de características similares.

Seguidamente se presenta la Tabla 8, en la cual se muestran los nombres, fórmulas y puntos de ebullición de las parafinas que se encuentran en el patrón de tiempo de retención utilizado para la calibración y optimización del instrumento.

Tabla 8. Parafinas contenidas en el patrón de tiempo de retención, acompañadas de sus fórmulas estructurales y puntos de ebullición.

| Nombre del compuesto | Fórmula estructural             | PE (°C)* |
|----------------------|---------------------------------|----------|
| n-pentano            | C <sub>5</sub> H <sub>12</sub>  | 36       |
| n-nonano             | C <sub>9</sub> H <sub>20</sub>  | 151      |
| n-decano             | C <sub>10</sub> H <sub>22</sub> | 174      |
| n-undecano           | C <sub>11</sub> H <sub>24</sub> | 196      |
| n-dodecano           | C <sub>12</sub> H <sub>26</sub> | 216      |
| n-tetradecano        | C <sub>14</sub> H <sub>30</sub> | 254      |
| n-hexadecano         | C <sub>16</sub> H <sub>34</sub> | 287      |
| n-heptadecano        | C <sub>17</sub> H <sub>36</sub> | 302      |
| n-octadecano         | C <sub>18</sub> H <sub>38</sub> | 316      |
| n-eicosano           | C <sub>20</sub> H <sub>42</sub> | 344      |
| n-tetracosano        | C <sub>24</sub> H <sub>50</sub> | 391      |
| n-octacosano         | C <sub>28</sub> H <sub>58</sub> | 431      |
| n-dotriacontano      | C <sub>32</sub> H <sub>66</sub> | 466      |
| n-hexatriacontano    | C <sub>36</sub> H <sub>74</sub> | 496      |
| n-tetracontano       | C <sub>40</sub> H <sub>82</sub> | 522      |
| n-tetratetracontano  | C <sub>44</sub> H <sub>90</sub> | 545      |

\*Punto de ebullición del compuesto en estado puro en condiciones estándar de presión y temperatura (1 atm, 25 °C).

Como se mencionó con anterioridad, algunas de estas parafinas se encuentran en las muestras analizadas, tales como n-nonano, n-decano y n-undecano (en el caso de los compuestos livianos); y n-octadecano, n-eicosano y n-tetracosano (en el caso de los compuestos pesados).

A partir de los datos obtenidos de este cromatograma, el programa Ascent SimDis utiliza algoritmos de cálculos, con base en la norma ASTM D2887, para obtener una tabla equivalente a las que se logran con el procedimiento de destilación atmosférica



utilizando la norma ASTM D86. A continuación, se presentan los datos (Tabla 9) que expresan el proceso de destilación atmosférica realizada mediante CG-DIL.

Tabla 9. Volumen recobrado en función de la temperatura para la muestra de Nafta Pesada mediante destilación simulada.

| %V<br>Rec | T<br>m <sub>1</sub> | T<br>m <sub>2</sub> | T<br>m <sub>3</sub> | T<br>m <sub>4</sub> | T<br>m <sub>5</sub> | T<br>m <sub>6</sub> | T<br>m <sub>7</sub> | T<br>m <sub>8</sub> | T<br>m <sub>9</sub> | T<br>m <sub>10</sub> |
|-----------|---------------------|---------------------|---------------------|---------------------|---------------------|---------------------|---------------------|---------------------|---------------------|----------------------|
| PIE       | 102,6               | 100,9               | 101,8               | 102,0               | 102,4               | 100,9               | 101,7               | 102,0               | 102,3               | 102,6                |
| 5         | 130,4               | 131,0               | 132,0               | 130,0               | 130,8               | 130,9               | 131,0               | 130,1               | 130,8               | 131,0                |
| 10        | 137,9               | 136,7               | 137,0               | 136,8               | 137,4               | 138,0               | 136,7               | 138,0               | 138,5               | 137,4                |
| 20        | 146,6               | 147,0               | 146,5               | 147,2               | 145,9               | 146,9               | 147,0               | 146,7               | 146,9               | 147,0                |
| 30        | 153,0               | 153,0               | 154,0               | 154,3               | 153,6               | 153,2               | 154,0               | 153,1               | 152,8               | 152,6                |
| 50        | 156,1               | 157,0               | 156,6               | 155,9               | 155,8               | 157,0               | 156,3               | 157,2               | 156,7               | 155,9                |
| 70        | 160,3               | 161,0               | 160,8               | 161,0               | 160,5               | 160,1               | 161,3               | 160,5               | 160,3               | 160,4                |
| 80        | 162,9               | 162,3               | 163,0               | 164,1               | 163,0               | 162,7               | 161,8               | 162,5               | 162,7               | 162,9                |
| 90        | 166,8               | 167,0               | 167,8               | 165,9               | 166,4               | 167,1               | 166,8               | 166,6               | 166,5               | 167,0                |
| 95        | 171,3               | 171,5               | 172,0               | 170,9               | 171,0               | 170,9               | 171,5               | 172,1               | 171,9               | 170,8                |
| PFE       | 176,6               | 176,4               | 175,9               | 177,1               | 176,4               | 175,8               | 177,0               | 177,2               | 176,7               | 176,5                |

\*% V Rec: Porcentaje de volumen recobrado de la muestra inicial.

T (°C): Temperatura.

Seguidamente, en la Tabla 10 se muestran los valores que reflejan la correlación existente entre la destilación atmosférica y la destilación simulada mediante CG-DIL para una muestra de Nafta Pesada, tomando en cuenta de igual manera el porcentaje de volumen de muestra recobrado en función de la temperatura.

A pesar de que los procedimientos de destilación (atmosférica y simulada) se llevan a cabo de maneras distintas, los dos conducen a la obtención de una curva de destilación que contiene todos los puntos de ebullición correspondientes a los porcentajes de volumen recobrado, razón principal por la que se están comparando ambos métodos con el fin de encontrar el que arroje mejores resultados.

En la Tabla 10, la primera de este tipo, se representan los valores arrojados por los métodos utilizados para las dos muestras anteriores, siguiendo las normas descritas y

estableciendo un parámetro de correlación entre estos, mediante una tabulación comparativa y su posterior interpretación

Tabla 10. Destilación atmosférica (D86) vs destilación simulada (D2887) para una muestra de Nafta Pesada.

| %Volumen<br>Recobrado | Temperatura (°C) |            |
|-----------------------|------------------|------------|
|                       | ASTM D86         | ASTM D2887 |
| PIE                   | 139,0            | 145,2      |
| 5 %                   | 143,0            | 153,7      |
| 10 %                  | 147,5            | 154,2      |
| 20 %                  | 150,8            | 157,0      |
| 30 %                  | 153,7            | 157,6      |
| 50 %                  | 154,4            | 158,5      |
| 70 %                  | 156,6            | 158,1      |
| 80 %                  | 158,0            | 161,1      |
| 90 %                  | 162,9            | 164,9      |
| 95 %                  | 167,9            | 168,4      |
| PFE                   | 181,0            | 185,8      |

En la Tabla 10 se reflejan, en primer lugar, los datos obtenidos de la destilación atmosférica a través de la norma ASTM D86 y, junto a esta columna, los datos arrojados por la destilación simulada utilizando la norma ASTM D2887. En esta tabla se puede apreciar que, como se dijo anteriormente, el software Ascent SimDis toma los valores de los tiempos de retención emitidos por la cromatografía y los convierte en los puntos de ebullición que se observan en la columna de la derecha para así construir la curva de destilación respectiva.

En esta se puede notar la correspondencia entre los resultados del método utilizado para la norma ASTM D86 y los obtenidos mediante la norma ASTM D2887, lo cual se manifiesta de manera gráfica en la Figura 3.

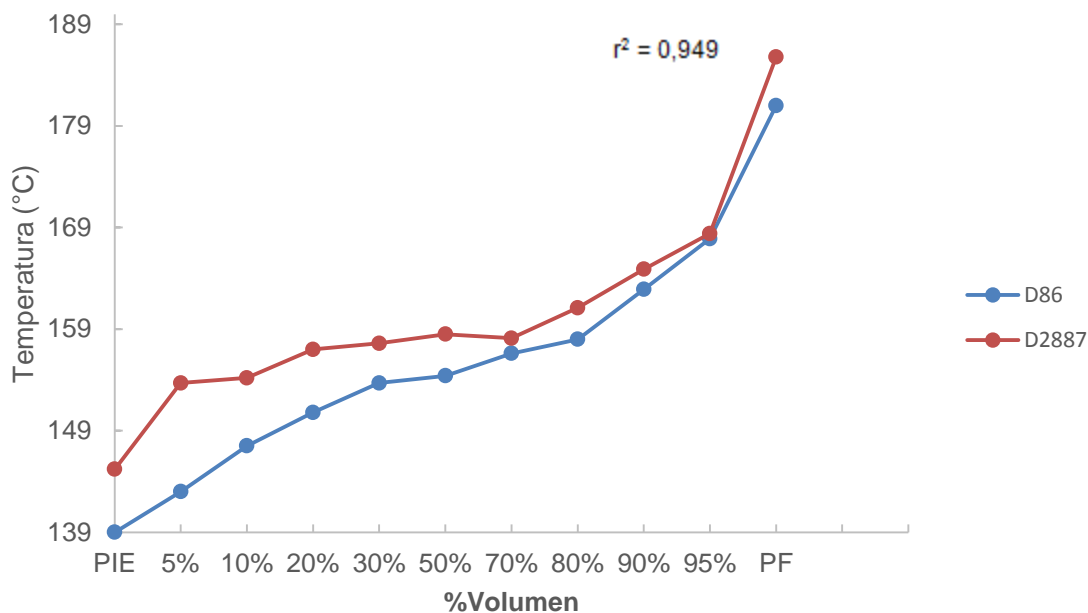


Figura 3. Destilación atmosférica (D86) vs destilación simulada (D2887) para una muestra de Nafta Pesada.

La Figura 3 muestra una tendencia bastante similar en los procedimientos de destilación atmosférica y simulada, comenzando con el mismo comportamiento desde el PIE y manteniéndose la tendencia igual hasta que los valores se hacen prácticamente iguales, a medida que avanza el proceso de destilación. El factor de correlación, determinado como  $r^2$ , en este caso es aproximadamente igual a 0,949, lo cual indica que la correspondencia entre ambas curvas es muy cercana y esto es lo que se desea obtener. Este valor de  $r^2$  se determinó mediante el modelo estadístico de regresión lineal, como se explicó anteriormente.

Del mismo modo, se presenta el cromatograma (Figura 4) propio de una muestra de Jet A-1, adquirida a través del software de destilación simulada Ascent SimDis, aplicando el procedimiento mencionado.

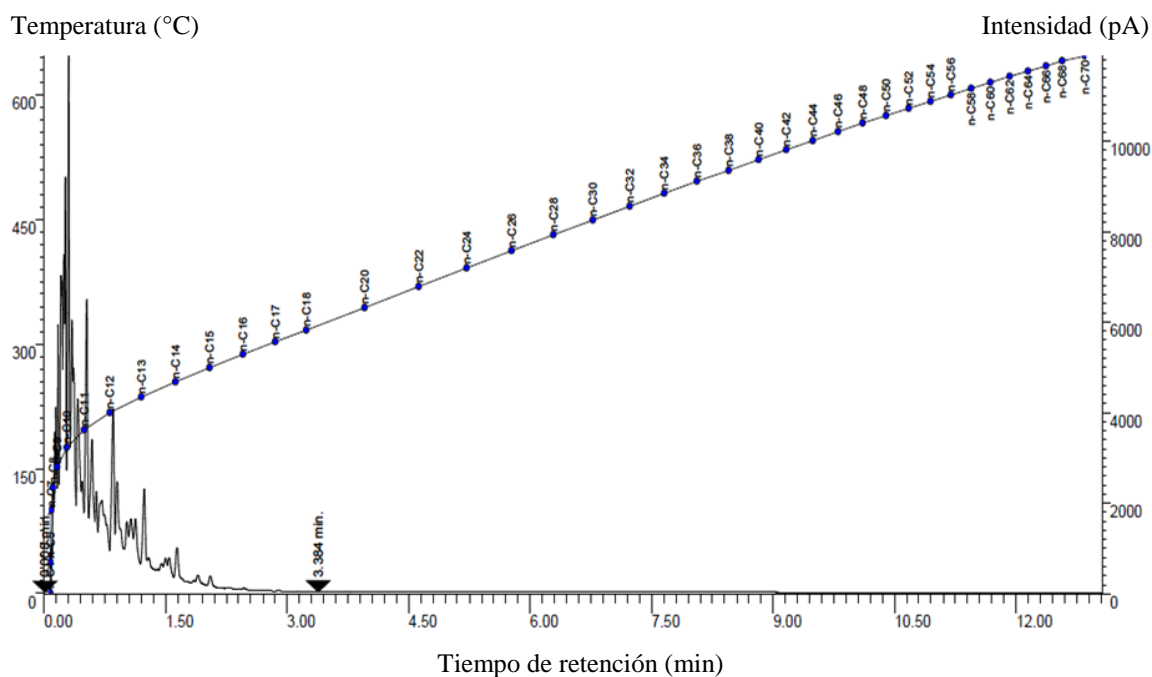


Figura 4. Cromatograma de una muestra de Jet A-1 mediante CG-DIL.

De este cromatograma pueden desprenderse dos características destacables: primero, que la muestra de Jet A-1 posee una composición estructural con menor cantidad de compuestos volátiles, comparado con la Nafta Pesada, donde se observa que su componente mayoritario es el decano (C-10). En segundo lugar, se puede apreciar que existen también compuestos de cadenas carbonadas más largas (y, por ende, de mayor masa molar), teniendo especies químicas de hasta dieciocho carbonos (octadecanos). Además, se percibe que este combustible conserva una estructura parafínica similar a la de la Nafta Pesada, a pesar de observarse un compuesto de mayor masa molar en general.

Igualmente, en la Tabla 11 se exhiben los valores registrados de la destilación atmosférica para las muestras de Jet A-1 a través de CG-DIL, siguiendo el mismo procedimiento utilizado para la Nafta Pesada.

Tabla 11. Volumen recuperado en función de la temperatura para la muestra de Jet A-1 mediante destilación simulada.

| %V<br>Rec | T<br>m <sub>1</sub> | T<br>m <sub>2</sub> | T<br>m <sub>3</sub> | T<br>m <sub>4</sub> | T<br>m <sub>5</sub> | T<br>m <sub>6</sub> | T<br>m <sub>7</sub> | T<br>m <sub>8</sub> | T<br>m <sub>9</sub> | T<br>m <sub>10</sub> |
|-----------|---------------------|---------------------|---------------------|---------------------|---------------------|---------------------|---------------------|---------------------|---------------------|----------------------|
| PIE       | 117,3               | 116,8               | 117,2               | 115,9               | 118,0               | 117,0               | 115,9               | 117,6               | 116,5               | 117,0                |
| 5         | 151,7               | 151,6               | 152,0               | 151,8               | 153,0               | 152,3               | 151,9               | 152,0               | 151,6               | 152,0                |
| 10        | 159,7               | 158,7               | 159,6               | 160,0               | 159,7               | 160,0               | 159,8               | 158,9               | 159,4               | 159,0                |
| 20        | 170,0               | 170,4               | 170,2               | 169,5               | 168,9               | 170,5               | 169,8               | 171,0               | 170,2               | 169,7                |
| 30        | 178,5               | 178,6               | 179,0               | 177,9               | 180,0               | 177,6               | 178,0               | 179,3               | 178,9               | 177,8                |
| 50        | 187,2               | 187,6               | 186,8               | 186,9               | 187,3               | 186,9               | 187,0               | 187,4               | 188,0               | 186,9                |
| 70        | 197,6               | 198,0               | 197,6               | 196,9               | 198,0               | 197,7               | 197,0               | 198,1               | 197,5               | 198,0                |
| 80        | 206,2               | 206,7               | 205,9               | 206,1               | 207,0               | 206,0               | 206,1               | 206,4               | 207,0               | 206,5                |
| 90        | 217,9               | 218,7               | 217,6               | 218,0               | 217,8               | 218,3               | 218,5               | 217,8               | 216,9               | 216,8                |
| 95        | 228,3               | 227,6               | 228,0               | 227,9               | 228,1               | 227,5               | 229,0               | 228,1               | 227,9               | 227,6                |
| PFE       | 243,4               | 242,7               | 243,1               | 244,0               | 243,2               | 243,0               | 243,7               | 243,2               | 242,9               | 242,6                |

\*%V Rec: Porcentaje de volumen recuperado de la muestra inicial.

T (°C): Temperatura.

De manera similar al caso anterior, se muestra la Tabla 12 con los valores extraídos con el fin de comparar ambos métodos (destilación atmosférica y destilación simulada a través de CG-DIL) para la muestra denominada Jet A-1.

Tabla 12. Destilación atmosférica (D86) vs destilación simulada (D2887) para una muestra de Jet A-1.

| %Volumen<br>Recobrado | Temperatura (°C) |            |
|-----------------------|------------------|------------|
|                       | ASTM D86         | ASTM D2887 |
| PIE                   | 156,8            | 164,2      |
| 5 %                   | 171,8            | 175,0      |
| 10 %                  | 175,0            | 176,4      |
| 20 %                  | 180,8            | 180,5      |
| 30 %                  | 184,6            | 184,4      |
| 50 %                  | 194,7            | 195,5      |
| 70 %                  | 207,6            | 207,5      |
| 80 %                  | 217,9            | 216,2      |
| 90 %                  | 228,6            | 227,8      |
| 95 %                  | 240,1            | 238,1      |
| PFE                   | 259,0            | 253,8      |

También para esta muestra se expresan los parámetros obtenidos mediante las técnicas de destilación atmosférica y simulada, con el objetivo de establecer la correlación existente entre ambos métodos de análisis.

En la siguiente gráfica (Figura 5) se puede apreciar más claramente la precisión existente entre los valores que conforman los dos conjuntos de datos y puede observarse que su tendencia es prácticamente igual, siguiendo el comportamiento apreciado en la muestra de Nafta Pesada, y cuyas curvas representativas casi se superponen en la mayoría de los puntos.

En este caso, el factor de correlación es igual a 0,997, determinando una correspondencia significativa entre los procedimientos comparados.

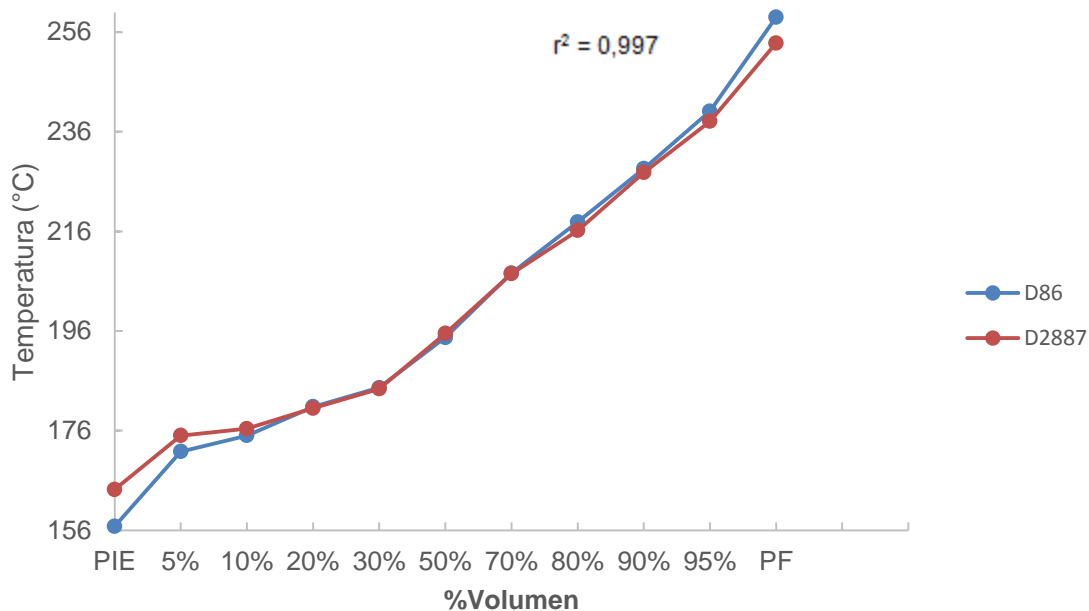


Figura 5. Destilación atmosférica (D86) vs destilación simulada (D2887) para una muestra de Jet A-1.

Seguidamente, se presenta el estudio del producto considerado como el más pesado entre las muestras escogidas como productos livianos. El siguiente cromatograma (Figura 6) representa los resultados del análisis de una muestra de Diesel mediante CG-DIL, aplicando el software previamente descrito (Ascent SimDis) y del cual se obtienen valores equivalentes a los de una destilación atmosférica.

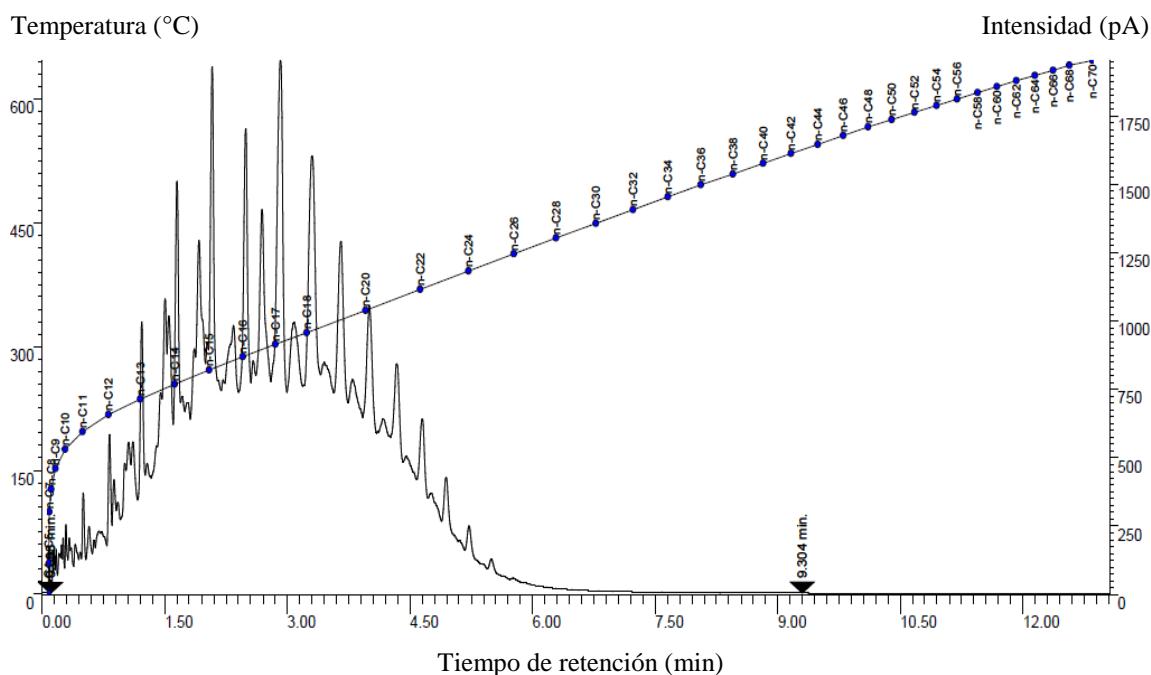


Figura 6. Cromatograma de una muestra de Diesel mediante CG-DIL.

Para esta muestra, se obtuvo un cromatograma bastante distinto a los de las muestras anteriores. En este se observa una especie de “barriga” que eleva el punto donde comienzan los picos característicos de cada especie parafinada, de acuerdo con el número de carbonos presentes en su estructura lineal.

Esta diferencia notable es característica de muchas especies pertenecientes al grupo de los hidrocarburos, principalmente los contienen largas cadenas carbonadas lineales, y puede deberse a la ruptura de estas debido a las altas temperaturas alcanzadas en el proceso de destilación y la formación de fragmentos de estas estructuras, lo cual se refleja en la forma que se observa en el cromatograma (la distribución de los picos en este). Un ejemplo de esto se puede observar en los análisis cromatográficos de muestras de aceite entero y sus implicaciones en la biodegradación que se presenta en los ríos, como el Níger (33).

En este orden de ideas, seguidamente se presenta la Tabla 13, en la cual se muestra la destilación atmosférica para las muestras de Diesel mediante CG-DIL y los datos obtenidos de esta mediante la norma ASTM D86.



Tabla 13. Volumen recuperado en función de la temperatura para la muestra de Diesel mediante destilación simulada.

| %V<br>Rec | T<br>m <sub>1</sub> | T<br>m <sub>2</sub> | T<br>m <sub>3</sub> | T<br>m <sub>4</sub> | T<br>m <sub>5</sub> | T<br>m <sub>6</sub> | T<br>m <sub>7</sub> | T<br>m <sub>8</sub> | T<br>m <sub>9</sub> | T<br>m <sub>10</sub> |
|-----------|---------------------|---------------------|---------------------|---------------------|---------------------|---------------------|---------------------|---------------------|---------------------|----------------------|
| PIE       | 171,8               | 172,0               | 171,9               | 172,4               | 171,7               | 172,0               | 171,7               | 171,9               | 172,0               | 171,6                |
| 5         | 224,3               | 223,8               | 223,9               | 224,0               | 224,5               | 223,7               | 224,3               | 222,9               | 224,1               | 223,8                |
| 10        | 240,7               | 239,8               | 241,0               | 240,6               | 239,9               | 240,1               | 239,8               | 240,9               | 239,9               | 240,4                |
| 20        | 259,5               | 258,8               | 259,3               | 259,0               | 258,9               | 258,6               | 259,0               | 259,7               | 258,7               | 259,0                |
| 30        | 273,3               | 272,8               | 273,5               | 272,8               | 271,9               | 272,8               | 273,0               | 273,4               | 273,5               | 272,8                |
| 50        | 288,3               | 288,6               | 289,0               | 287,9               | 288,3               | 287,9               | 287,5               | 287,9               | 288,0               | 287,6                |
| 70        | 302,1               | 302,5               | 301,6               | 302,0               | 302,5               | 303,1               | 302,2               | 302,5               | 302,0               | 301,8                |
| 80        | 314,0               | 315,1               | 314,5               | 314,2               | 314,4               | 315,1               | 314,3               | 314,2               | 313,5               | 313,8                |
| 90        | 326,9               | 325,8               | 326,5               | 326,6               | 327,0               | 326,6               | 326,6               | 327,2               | 327,0               | 326,7                |
| 95        | 342,6               | 341,8               | 342,0               | 341,9               | 341,5               | 342,7               | 342,3               | 341,9               | 342,0               | 341,8                |
| PFE       | 361,9               | 362,0               | 361,8               | 362,4               | 361,8               | 361,6               | 362,0               | 362,4               | 362,1               | 361,8                |

\*%V Rec: Porcentaje de volumen recuperado de la muestra inicial.

T (°C): Temperatura.

En la Tabla 14, a continuación, se presentan los datos de la destilación atmosférica y la destilación simulada para la muestra de Diesel con una intención comparativa que se puede apreciar de mejor manera al observar la gráfica correspondiente en la Figura 7.

Tabla 14. Destilación atmosférica (D86) vs destilación simulada (D2887) para una muestra de Diesel.

| %Volumen<br>Recobrado | Temperatura (°C)<br>ASTM D86 | Temperatura (°C)<br>ASTM D2887 |
|-----------------------|------------------------------|--------------------------------|
| PIE                   | 220,4                        | 230,1                          |
| 5 %                   | 239,0                        | 253,1                          |
| 10 %                  | 255,9                        | 259,0                          |
| 20 %                  | 266,5                        | 268,5                          |
| 30 %                  | 278,8                        | 279,0                          |
| 50 %                  | 290,0                        | 295,0                          |
| 70 %                  | 314,9                        | 314,0                          |
| 80 %                  | 321,6                        | 324,1                          |
| 90 %                  | 338,0                        | 339,2                          |
| 95 %                  | 349,0                        | 352,0                          |
| PFE                   | 360,0                        | 363,7                          |

El factor de correlación calculado para esta muestra arrojó un valor de 0,993; lo cual demuestra la linealidad y la excelente equivalencia entre el método de destilación atmosférica (ASTM D86) y la destilación simulada (ASTM D2887), utilizándose como evidencia para este estudio, lo que puede observarse en la representación gráfica (Figura 7) de la tabla anterior, en la cual se corrobora la correspondencia significativa existente entre los valores de los parámetros utilizados.

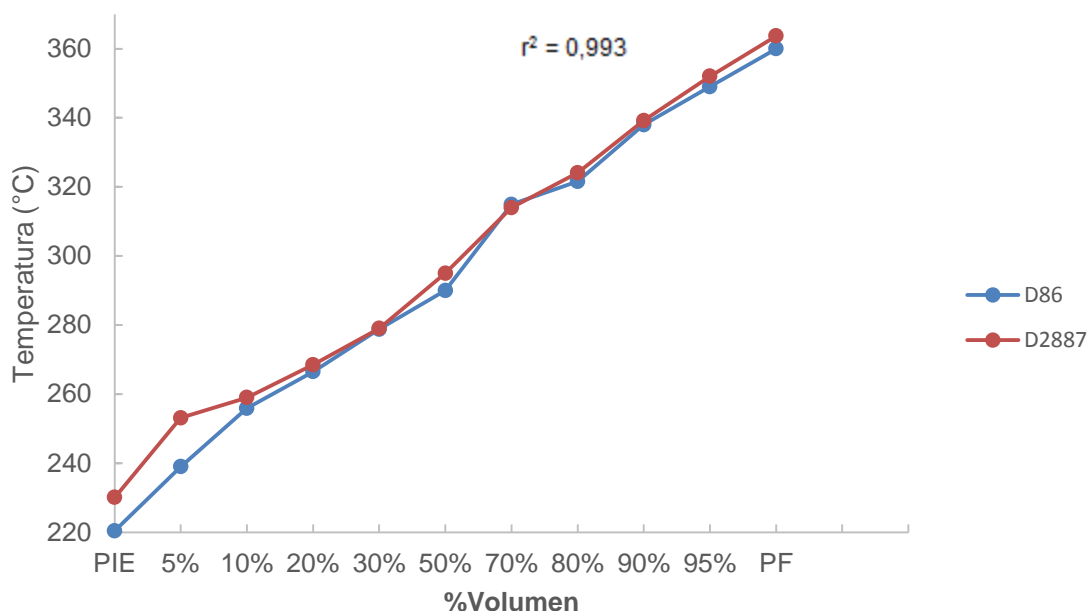


Figura 7. Destilación atmosférica (D86) vs destilación simulada (D2887) para una muestra de Diesel.

Tal como se observa en la Figura 7, existe una correspondencia significativa entre ambas curvas de destilación, confirmando que existe una equivalencia importante entre las dos técnicas de destilación para los productos livianos seleccionados (Nafta Pesada, Jet A-1 y Diesel).

Ahora se presenta el caso de los productos considerados como pesados, es decir, los denominados gasóleos. En esta oportunidad, se emplea la norma ASTM D1160 (destilación al vacío) en lugar de la ASTM D86 (destilación atmosférica), puesto que se trata de productos con mayor masa molar y características diferentes que no pueden ser analizados mediante una destilación atmosférica, razón por la cual precisan de presiones reducidas (condiciones de vacío) para poder llevarse a cabo.

A continuación, se presenta un cromatograma típico del Gasóleo tipo 1 (Figura 8), el cual fue obtenido a través de destilación simulada mediante CG-DIL, tomando como fundamento la norma ASTM D2887, al igual que en los casos anteriores.

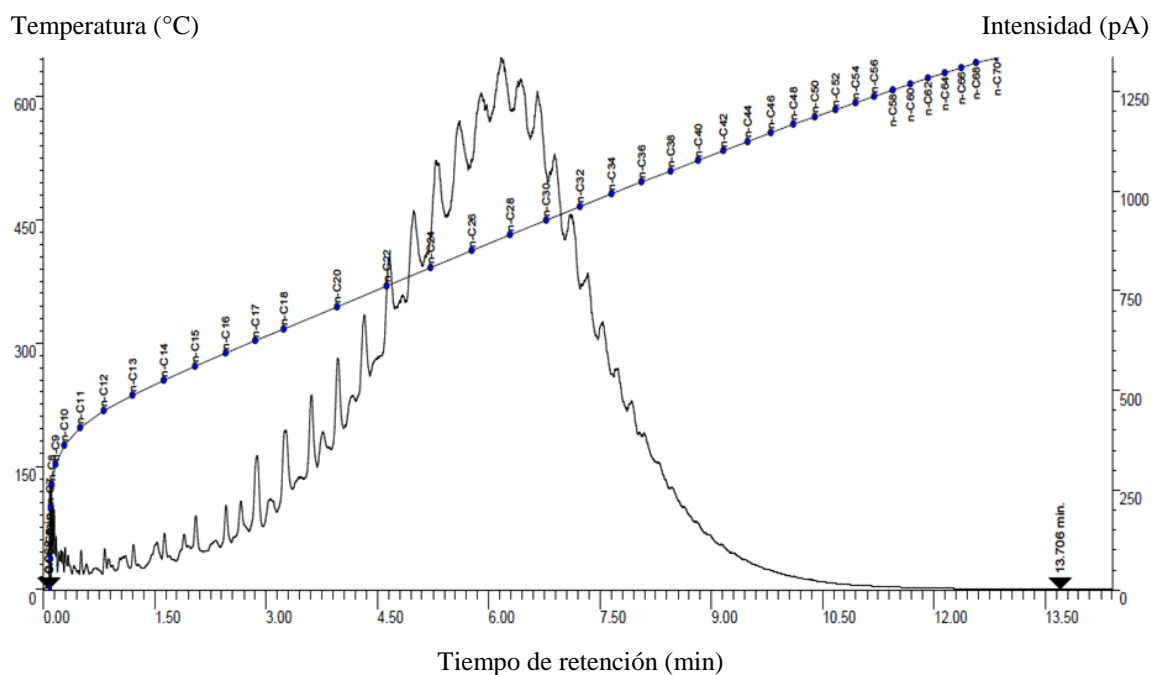


Figura 8. Cromatograma de una muestra de Gasóleo tipo 1 mediante CG-DIL.

El primer aspecto resaltante en este tipo de muestras es que la forma de este cromatograma es distinta a los anteriores, destacándose la presencia de picos con colas de tamaño pequeño que comienzan y terminan a lo largo de la formación, parecida a una campana, la cual es característica de esta clase de compuestos (gasóleos y sustancias de composición similar). Además, se puede apreciar la existencia de una menor cantidad de componentes volátiles y de baja masa molar en esta muestra en comparación con las anteriores, lo cual se advierte al notar la presencia de picos de menor intensidad al principio del cromatograma y percibir la distribución de estos.

En este caso, la mayor cantidad de compuestos contienen veintiocho átomos de carbono en su estructura (octacosanos), lo cual se observa en el hecho de que es el pico de mayor intensidad en el cromatograma.

En la Tabla 15, a continuación, se muestran los datos obtenidos para la destilación simulada en las muestras de Gasóleo tipo 1.

Tabla 15. Volumen recuperado en función de la temperatura para la muestra de Gasóleo tipo 1 mediante destilación simulada.

| % V<br>Rec | T<br>m <sub>1</sub> | T<br>m <sub>2</sub> | T<br>m <sub>3</sub> | T<br>m <sub>4</sub> | T<br>m <sub>5</sub> | T<br>m <sub>6</sub> | T<br>m <sub>7</sub> | T<br>m <sub>8</sub> | T<br>m <sub>9</sub> | T<br>m <sub>10</sub> |
|------------|---------------------|---------------------|---------------------|---------------------|---------------------|---------------------|---------------------|---------------------|---------------------|----------------------|
| PIE        | 183,8               | 184,0               | 183,5               | 183,9               | 184,2               | 184,3               | 183,7               | 183,9               | 183,6               | 184,2                |
| 5          | 295,2               | 295,4               | 294,7               | 295,0               | 294,8               | 295,1               | 294,9               | 295,0               | 295,3               | 294,7                |
| 10         | 329,5               | 329,0               | 330,0               | 330,1               | 329,6               | 329,5               | 330,2               | 330,1               | 329,7               | 329,1                |
| 20         | 365,3               | 365,5               | 364,8               | 364,9               | 365,1               | 364,7               | 365,2               | 365,4               | 364,8               | 364,6                |
| 30         | 387,4               | 387,1               | 387,0               | 386,8               | 386,9               | 387,2               | 386,9               | 387,1               | 386,8               | 387,0                |
| 50         | 404,6               | 404,5               | 403,9               | 404,5               | 404,7               | 404,8               | 405,0               | 405,1               | 404,8               | 404,7                |
| 70         | 419,0               | 419,4               | 419,1               | 418,7               | 418,8               | 418,7               | 419,47              | 418,7               | 419,1               | 418,8                |
| 80         | 432,3               | 432,0               | 431,8               | 431,9               | 432,1               | 431,7               | 432,4               | 431,9               | 432,0               | 431,7                |
| 90         | 445,9               | 445,6               | 445,8               | 445,5               | 446                 | 446,3               | 446,4               | 446,2               | 445,8               | 445,6                |
| 95         | 461,8               | 462,0               | 461,9               | 462,3               | 462,5               | 461,7               | 462,1               | 461,6               | 462,0               | 461,5                |
| PFE        | 485,5               | 485,3               | 485,7               | 486,0               | 485,4               | 485,3               | 485,6               | 484,9               | 484,7               | 485,6                |

\*% V Rec: Porcentaje de volumen recuperado de la muestra inicial.

T (°C): Temperatura.

Seguidamente se presenta la Tabla 16, en la cual se aprecian los valores obtenidos para los métodos de destilación al vacío (ASTM D1160) y destilación simulada (ASTM D2887) para la muestra de Gasóleo tipo 1.

Tabla 16. Destilación al vacío (D1160) vs destilación simulada (D2887) para una muestra de Gasóleo tipo 1.

| %Volumen<br>Recobrado | Temperatura (°C)<br>ASTM D1160 | Temperatura (°C)<br>ASTM D2887 |
|-----------------------|--------------------------------|--------------------------------|
| PIE                   | 166,3                          | 212,0                          |
| 5 %                   | 311,3                          | 328,4                          |
| 10 %                  | 345,9                          | 347,2                          |
| 20 %                  | 382,0                          | 384,7                          |
| 30 %                  | 392,3                          | 400,8                          |
| 50 %                  | 400,3                          | 412,1                          |
| 70 %                  | 413,4                          | 421,3                          |
| 80 %                  | 425,5                          | 429,5                          |
| 90 %                  | 437,9                          | 441,3                          |
| 95 %                  | 452,4                          | 453,0                          |
| PFE                   | 466,3                          | 486,4                          |

Para este producto pesado puede observarse una gráfica a continuación (Figura 9), la cual fue elaborada a partir de los datos obtenidos de la Tabla 16, que representan la concordancia entre el proceso de destilación al vacío (ASTM D1160) y el de destilación simulada (ASTM D2887) de una manera mucho más notoria, lo cual puede observarse en la figura que se presenta seguidamente. Además, se obtuvo de manera similar el factor de correlación, el cual en este caso resultó igual a 0,987; esto refleja una correspondencia muy buena entre estos métodos, al igual que en los casos anteriores.

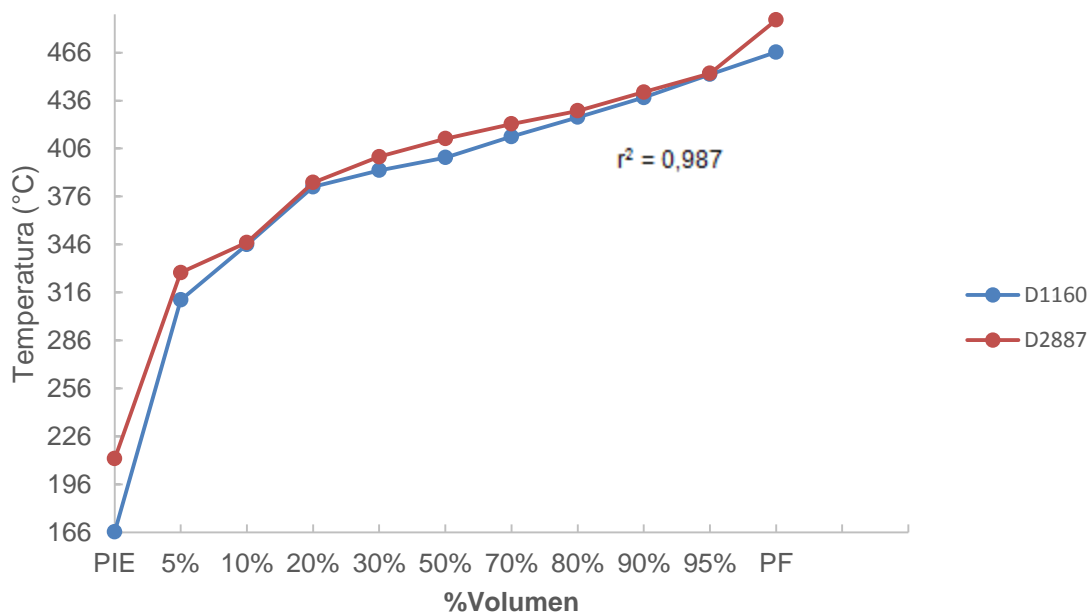


Figura 9. Destilación al vacío (D1160) vs destilación simulada (D2887) para una muestra de Gasóleo tipo 1.

En esta gráfica puede observarse claramente la coincidencia bastante grande que existe entre los valores obtenidos mediante ambos métodos, en la cual se aprecia la superposición entre ambas curvas representativas. Esta correlación, reflejada gráficamente, confirma el hecho de que ambos métodos son equivalentes y, por lo tanto, intercambiables.

A continuación, de igual manera se presenta el cromatograma (Figura 10) de una muestra de Gasóleo tipo 2, el cual es bastante parecido al cromatograma del Gasóleo tipo 1 (Figura 9), debido a la composición semejante de ambos tipos de compuesto (que en su mayoría son sustancias de tipo parafínico, es decir, cadenas lineales largas).

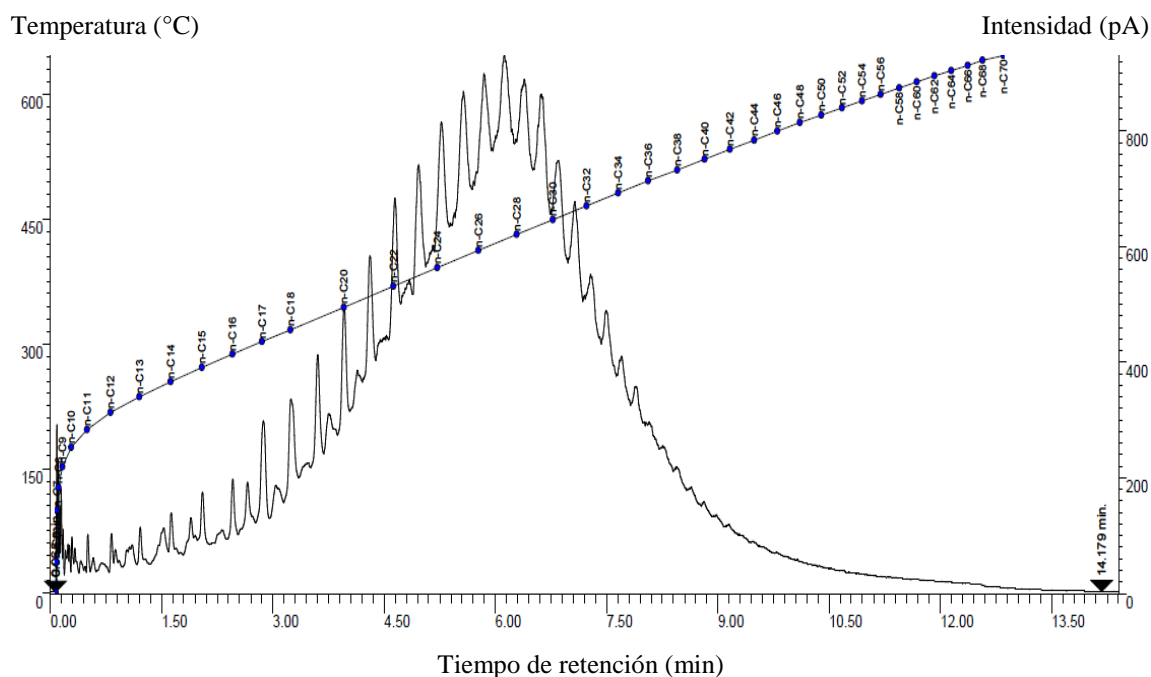


Figura 10. Cromatograma de una muestra de Gasóleo tipo 2 mediante CG-DIL.

Tal como se mencionó previamente, este cromatograma guarda similitudes importantes con el cromatograma de la muestra de Gasóleo tipo 1 analizada mediante CG-DIL (Figura 8). Se puede observar en ambos cromatogramas que son muestras de mayor masa molar que los productos livianos, cuyos componentes en su mayoría son cadenas lineales carbonadas que contienen de veinte átomos de carbono (icosano) a treinta y dos (dotriacontano), además de otros similares en menor proporción.

Del mismo modo, se presentan en la Tabla 17 los valores obtenidos para las muestras de Gasóleo tipo 2 a través de la técnica CG-DIL.



Tabla 17. Volumen recobrado en función de la temperatura para la muestra de Gasóleo tipo 2 mediante destilación simulada.

| %V Rec | T<br>m <sub>1</sub> | T<br>m <sub>2</sub> | T<br>m <sub>3</sub> | T<br>m <sub>4</sub> | T<br>m <sub>5</sub> | T<br>m <sub>6</sub> | T<br>m <sub>7</sub> | T<br>m <sub>8</sub> | T<br>m <sub>9</sub> | T<br>m <sub>10</sub> |
|--------|---------------------|---------------------|---------------------|---------------------|---------------------|---------------------|---------------------|---------------------|---------------------|----------------------|
| PIE    | 179,2               | 179,4               | 180,0               | 178,9               | 178,7               | 180,1               | 178,9               | 179,3               | 179,0               | 179,4                |
| 5      | 283,6               | 284,0               | 283,5               | 284,2               | 283,8               | 284,3               | 284,2               | 283,8               | 283,0               | 284,1                |
| 10     | 320,5               | 320,7               | 321,1               | 321,0               | 320,7               | 320,7               | 321,2               | 321,1               | 320,8               | 320,6                |
| 20     | 358,6               | 359,0               | 358,5               | 358,9               | 359,2               | 359,1               | 358,8               | 359,0               | 359,3               | 359,2                |
| 30     | 382,6               | 381,9               | 381,6               | 382,5               | 382,5               | 381,8               | 382,4               | 381,8               | 382,5               | 383,0                |
| 50     | 401,8               | 401,7               | 402,0               | 402,3               | 401,7               | 402,1               | 401,9               | 401,7               | 401,9               | 402,0                |
| 70     | 417,5               | 418,0               | 417,6               | 417,8               | 417,5               | 418,3               | 418,2               | 417,6               | 417,4               | 418,4                |
| 80     | 432,5               | 432,0               | 431,9               | 431,7               | 432,2               | 432,7               | 432,6               | 432,8               | 432,3               | 431,9                |
| 90     | 448,0               | 448,1               | 447,6               | 447,9               | 448,3               | 448,2               | 447,9               | 447,7               | 448,4               | 447,9                |
| 95     | 467,5               | 467,4               | 467,3               | 468,1               | 468,4               | 468,3               | 468,2               | 467,8               | 468,3               | 468,0                |
| PFE    | 498,9               | 498,8               | 498,5               | 498,8               | 497,9               | 497,8               | 499,0               | 499,3               | 499,1               | 497,9                |

\*% V Rec: Porcentaje de volumen recobrado de la muestra inicial.

T (°C): Temperatura.

Seguidamente, en la Tabla 18 se muestran los valores obtenidos de la destilación al vacío (D1160) y la destilación simulada mediante CG-DIL (D2887), tal como se han presentado en los casos precedentes.

Tabla 18. Destilación al vacío (D1160) vs destilación simulada (D2887) para una muestra de Gasóleo tipo 2.

| %Volumen<br>Recobrado | Temperatura (°C)<br>ASTM D1160 | Temperatura (°C)<br>ASTM D2887 |
|-----------------------|--------------------------------|--------------------------------|
| PIE                   | 153,1                          | 198,9                          |
| 5 %                   | 288,5                          | 318,4                          |
| 10 %                  | 325,3                          | 379,5                          |
| 20 %                  | 363,3                          | 397,5                          |
| 30 %                  | 380,6                          | 410,7                          |
| 50 %                  | 394,0                          | 421,1                          |
| 70 %                  | 408,3                          | 431,8                          |
| 80 %                  | 422,0                          | 446,3                          |
| 90 %                  | 436,2                          | 460,8                          |
| 95 %                  | 443,1                          | 489,2                          |
| PFE                   | 450,4                          | 503,4                          |

Una gráfica similar a las anteriores ha sido construida a partir de los datos reflejados en la tabla 18, cuya representación se observa a continuación (Figura 11). En este caso en particular, la correspondencia entre ambos métodos es menor que en los demás casos, esto se debe posiblemente a la composición de la muestra, ya que esta posee algunos compuestos mono y poliaromáticos en su estructura que presentan un fenómeno de coelución con algunos compuestos saturados presentes en la misma, lo cual dificulta la precisión de la técnica CG-DIL a la hora de simular la destilación al vacío; este aspecto se puede analizar al observar la tendencia en la tabla anterior. Al calcular el factor de correlación, puede notarse que es igual a 0,982, el menor valor obtenido entre todas las muestras analizadas.

De igual forma, esto puede corroborarse al analizar la gráfica siguiente, cuyas curvas representativas siguen una tendencia parecida pero no se superponen ni marcan una aproximación tan evidente, como en las muestras previas.

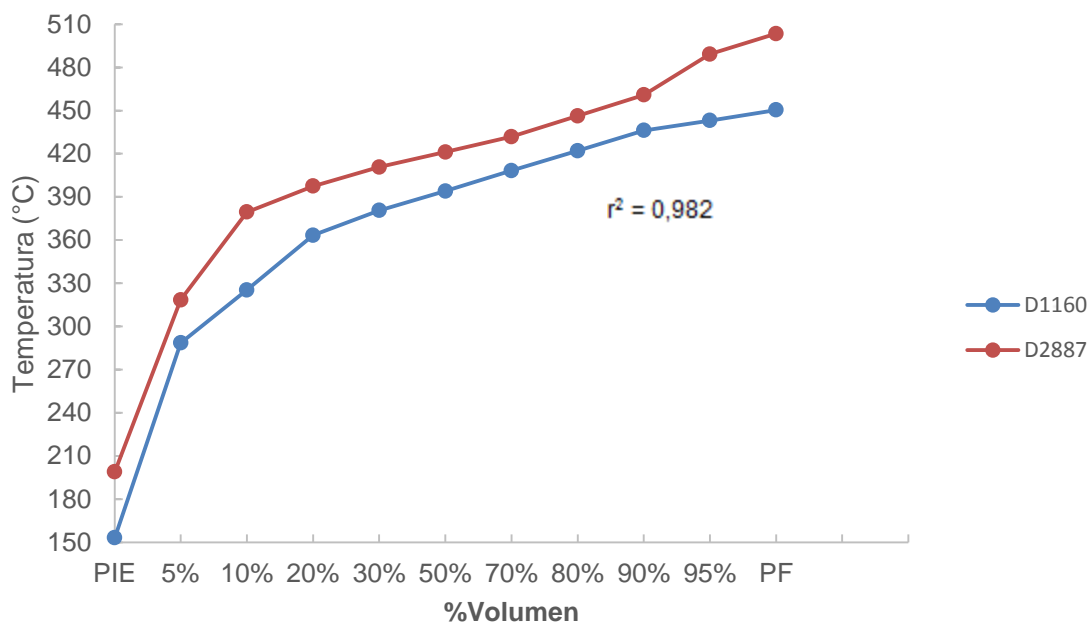


Figura 11. Destilación al vacío (D1160) vs destilación simulada (D2887) para una muestra de Gasóleo tipo 2.

De estos resultados se desprende la reciprocidad que se puede alcanzar entre los dos métodos estudiados con la destilación simulada, la cual funciona mejor en cierto tipo de muestras que en otros, pero se equipara a los métodos de destilación atmosférica y al vacío en términos generales. Esto sucede por la composición de estas, debido a que los compuestos más livianos poseen mayor cantidad de sustancias volátiles y, como las muestras son sometidas a temperaturas bastante elevadas, esto podría ocasionar la pérdida de algunos componentes livianos, de baja masa molar, por descomposición e interferir un poco en los resultados del análisis.

Asimismo, se logró la aplicación exitosa de los parámetros optimizados para analizar el rendimiento en la determinación de la calidad de productos derivados del petróleo, mediante el uso de la cromatografía de gases como destilación simulada. Esto significa que los tiempos de análisis se redujeron de una hora aproximadamente a solo diez minutos, permitiendo analizar una cantidad de muestras mucho mayor en menor tiempo y así optimizar estos procesos; los desechos se llevaron prácticamente a cero, puesto que en los métodos de destilación atmosférica y al vacío casi 100 ml de muestra

utilizada en cada análisis deben eliminarse, mientras que la cromatografía de gases a través de CG-DIL es un método destructivo que solo utiliza 0,5 µl de muestra por cada inyección y no produce mayores contaminantes hacia el medio ambiente.

### **Aplicación de los parámetros optimizados**

Para poder llevar a cabo la aplicación de los parámetros optimizados en el análisis de las muestras estudiadas, se hace necesaria la utilización de una herramienta matemática que permita verificar la confiabilidad de tales estudios y poder proceder a la implementación de estos de acuerdo con las normas aplicadas; estas cuantificaciones de precisión están representadas por la repetibilidad y la reproducibilidad.

En este sentido, la repetibilidad se conoce como la diferencia entre resultados de ensayos repetidos realizados por el mismo analista, empleando el mismo equipo y sometidos a condiciones constantes de trabajo, es decir, análisis repetitivos bajo las mismas variables operacionales. Mientras que la reproducibilidad (R) se caracteriza por la alteración de una o más variables de operación, según se describe en las normas utilizadas (ASTM D86, ASTM D1160 y ASTM D2887), motivo por el cual se utiliza esta medida y se descarta la repetibilidad.

A continuación, se representa la correlación entre los métodos comparados (Tabla 19), utilizando el parámetro de reproducibilidad anteriormente descrito en el análisis de Nafta Pesada, cuyos cálculos se detallan en los anexos. Mediante las medidas mostradas en la tabla mencionada se demuestra que la reproducibilidad es aceptable para la muestra de Nafta Pesada, lo cual se refleja en el rango de aceptación, según las normas utilizadas, que estipulan que el valor obtenido del parámetro de reproducibilidad debe ser menor a la diferencia entre los resultados de los métodos que se están comparando, para que estos resultados sean aceptables.

Tabla 19. Determinación de la reproducibilidad para una muestra de Nafta Pesada de acuerdo con la norma ASTM D86.

| %Volumen Recobrado | Temperatura (°C) ASTM D86* | Temperatura (°C) ASTM D2887* | Diferencia (°C) D2887* – D86* | Reproducibilidad |
|--------------------|----------------------------|------------------------------|-------------------------------|------------------|
| PIE                | 139,0                      | 148,1                        | 9,10                          | 4,70             |
| 5 %                | 143,1                      | 155,9                        | 12,8                          | 4,10             |
| 10 %               | 147,2                      | 156,7                        | 9,50                          | 3,00             |
| 20 %               | 150,8                      | 158,7                        | 7,90                          | 2,90             |
| 30 %               | 152,3                      | 158,1                        | 5,80                          | 2,60             |
| 50 %               | 154,0                      | 159,5                        | 5,50                          | 2,70             |
| 70 %               | 156,4                      | 159,2                        | 2,80                          | 3,00             |
| 80 %               | 158,4                      | 162,0                        | 3,60                          | 3,10             |
| 90 %               | 162,3                      | 165,7                        | 3,40                          | 4,70             |
| 95 %               | 167,6                      | 169,2                        | 1,70                          | 5,80             |
| PFE                | 179,8                      | 186,4                        | 6,70                          | 7,10             |

\*Promedio de temperaturas con n = 10.

De manera análoga, se calcularon los parámetros descritos para la muestra de Jet A-1, los cuales se muestran en la siguiente tabla correlacional entre ambos ensayos (Tabla 20). Es necesario mencionar que, como esta muestra se encuentra en el grupo 4 de los descritos para la destilación atmosférica, solo se cuentan los puntos observados; en este caso los parámetros se encuentran fuera de las especificaciones, probablemente por la composición de la muestra, la cual posee mayormente sustancias parafínicas de nueve átomos de carbono (nonanos) a catorce (tetradecanos). Esto significa que posee compuestos de baja masa molar y altamente volátiles, pudiendo evaporarse fácilmente y de este modo afectar los resultados de los análisis.

Tabla 20. Determinación de la reproducibilidad para una muestra de Jet A-1 de acuerdo con la norma ASTM D86.

| %Volumen Recobrado | Temperatura (°C) ASTM D86* | Temperatura (°C) ASTM D2887* | Diferencia (°C) D2887* – D86* | Reproducibilidad |
|--------------------|----------------------------|------------------------------|-------------------------------|------------------|
| PIE                | 156,2                      | 167,6                        | 11,4                          | 8,60             |
| 5 %                | 171,9                      | 179,0                        | 7,10                          | -                |
| 10 %               | 174,1                      | 181,0                        | 6,90                          | 3,80             |
| 20 %               | 180,7                      | 185,6                        | 4,90                          | -                |
| 30 %               | 185,2                      | 190,0                        | 4,80                          | -                |
| 50 %               | 194,5                      | 200,9                        | 6,40                          | 3,00             |
| 70 %               | 207,3                      | 212,8                        | 5,50                          | -                |
| 80 %               | 217,6                      | 221,4                        | 3,80                          | -                |
| 90 %               | 229,5                      | 233,3                        | 3,80                          | 3,40             |
| 95 %               | 240,0                      | 243,9                        | 3,90                          | 4,10             |
| PFE                | 260,4                      | 260,8                        | 0,40                          | 7,10             |

\*Promedio de temperaturas con n = 10.

Seguidamente se presenta una tabla comparativa entre los ensayos de destilación atmosférica y destilación simulada mediante CG-DIL para la muestra de Diesel (Tabla 21), tomando en cuenta el parámetro de reproducibilidad igualmente.

En este caso, la muestra también se encuentra en el grupo 4 de la clasificación para el proceso de destilación simulada y, por lo tanto, solo se toman en cuenta los porcentajes de muestra recobrados detallados previamente. Cabe destacar que estos parámetros son descritos y calculados según las normas específicas para cada ensayo, los cuales se encuentran avalados por el API (Instituto Americano de Petróleo, por sus siglas en inglés).

Tabla 21. Determinación de la reproducibilidad para una muestra de Diesel de acuerdo con la norma ASTM D86.

| %Volumen Recobrado | Temperatura (°C) ASTM D86* | Temperatura (°C) ASTM D2887* | Diferencia (°C) D2887* – D86* | Reproducibilidad |
|--------------------|----------------------------|------------------------------|-------------------------------|------------------|
| PIE                | 220,1                      | 230,6                        | 10,5                          | 12,1             |
| 5 %                | 241,4                      | 250,6                        | 9,20                          | -                |
| 10 %               | 257,3                      | 257,6                        | 0,30                          | 5,70             |
| 20 %               | 267,5                      | 270,4                        | 2,90                          | -                |
| 30 %               | 277,7                      | 280,6                        | 2,90                          | -                |
| 50 %               | 288,3                      | 299,2                        | 10,9                          | 3,00             |
| 70 %               | 314,5                      | 322,4                        | 8,00                          | -                |
| 80 %               | 323,3                      | 333,7                        | 10,4                          | -                |
| 90 %               | 338,3                      | 350,7                        | 12,4                          | 5,10             |
| 95 %               | 349,4                      | 361,8                        | 12,4                          | 8,60             |
| PFE                | 360,2                      | 371,6                        | 11,4                          | 7,10             |

\*Promedio de temperaturas con n = 10.

En el caso de las muestras de destilación al vacío, los cálculos para la reproducibilidad se detallan en los anexos (Tabla 30), y son distintos a los utilizados para los productos livianos de la destilación atmosférica (Tabla 29).

A continuación, se observa la correlación entre los ensayos establecidos para el producto pesado conocido como Gasóleo tipo 1 (Tabla 22) y, finalmente, se muestra una tabla con los resultados obtenidos para la comparación entre los dos métodos de análisis (Tabla 23) mediante el parámetro de reproducibilidad.

Tabla 22. Determinación de la reproducibilidad para una muestra de Gasóleo tipo 1 de acuerdo con la norma ASTM D1160.

| %Volume<br>n<br>Recobrado | Temperatura<br>(°C) ASTM<br>D1160* | Temperatura<br>(°C) ASTM<br>D2887* | Diferencia (°C)<br>D2887* – D1160* | Reproducibilidad |
|---------------------------|------------------------------------|------------------------------------|------------------------------------|------------------|
| PIE                       | 166,2                              | 212,0                              | 45,9                               | 49,0             |
| 5 %                       | 311,6                              | 328,4                              | 16,8                               | -                |
| 10 %                      | 345,5                              | 347,2                              | 1,70                               | 13,0             |
| 20 %                      | 382,0                              | 384,7                              | 2,70                               | 14,0             |
| 30 %                      | 391,7                              | 400,8                              | 9,10                               | 14,0             |
| 50 %                      | 399,8                              | 412,1                              | 12,3                               | 14,0             |
| 70 %                      | 412,8                              | 421,3                              | 8,50                               | 14,0             |
| 80 %                      | 425,4                              | 429,5                              | 4,10                               | 14,0             |
| 90 %                      | 437,3                              | 441,3                              | 4,00                               | 13,0             |
| 95 %                      | 452,2                              | 453,0                              | 0,80                               | -                |
| PFE                       | 466,6                              | 486,4                              | 19,8                               | 27,0             |

\*Promedio de temperaturas con n = 10.

En este caso, se observa que el parámetro de reproducibilidad está por encima de la diferencia entre ambos ensayos en casi todos los puntos analizados. Esto puede deberse a que los resultados de estas mediciones no pueden ser replicados con igual precisión en análisis sucesivos, lo cual indica que se necesita una mejor adecuación de las condiciones del cromatógrafo para obtener resultados que sean aceptables para esta muestra con respecto a la reproducibilidad del ensayo únicamente.



Tabla 23. Determinación de la reproducibilidad para una muestra de Gasóleo tipo 2 de acuerdo con la norma ASTM D1160.

| %Volume<br>n<br>Recobrado | Temperatura<br>(°C) ASTM<br>D1160* | Temperatura<br>(°C) ASTM<br>D2887* | Diferencia (°C)<br>D2887* – D1160* | Reproducibilida<br>d |
|---------------------------|------------------------------------|------------------------------------|------------------------------------|----------------------|
| PIE                       | 152,4                              | 198,9                              | 46,5                               | 49,0                 |
| 5 %                       | 287,9                              | 318,4                              | 30,5                               | -                    |
| 10 %                      | 325,6                              | 379,5                              | 54,0                               | 20,0                 |
| 20 %                      | 362,7                              | 397,5                              | 34,8                               | 13,0                 |
| 30 %                      | 381,0                              | 410,7                              | 29,7                               | 17,0                 |
| 50 %                      | 393,7                              | 421,1                              | 27,4                               | 14,0                 |
| 70 %                      | 408,4                              | 431,8                              | 23,4                               | 14,0                 |
| 80 %                      | 422,9                              | 446,3                              | 23,4                               | 14,0                 |
| 90 %                      | 436,2                              | 460,8                              | 24,6                               | 16,0                 |
| 95 %                      | 442,6                              | 489,2                              | 46,6                               | -                    |
| PFE                       | 450,3                              | 503,4                              | 53,1                               | 27,0                 |

\*Promedio de temperaturas con n = 10.

Este tipo de muestra (gasóleo tipo 2) es el que mejor se amolda a esta correlación, debido a que casi todos los valores de reproducibilidad se encuentran por debajo de la diferencia entre los dos ensayos, lo cual también demuestra la excelente correspondencia entre ambos ensayos para este tipo de muestras a pesar de que los valores son más altos debido a la naturaleza de la muestra.

Sin embargo, para todas las muestras analizadas mediante destilación al vacío y su correlación con destilación simulada correspondiente, se observa que al menos uno de los datos se encuentra fuera de los parámetros estudiados, por lo que los resultados revelan una exactitud significativa en los valores obtenidos, pero una precisión que resulta baja desde el punto de vista analítico. De modo que, se debe corroborar la excelente equivalencia que guardan ambos métodos, y que exhiben gráficamente, mediante cálculos adicionales que respalden esta observación.

Por esta razón, a continuación, se presentan las tablas de los resultados obtenidos al utilizar la prueba de hipótesis para la varianza poblacional, utilizando el estadístico “chi cuadrado” ( $\chi^2$ ) con los parámetros mencionados anteriormente.

Tabla 24. Prueba de hipótesis para la varianza poblacional entre la destilación atmosférica (D86) y la destilación simulada (D2887) para las muestras de Nafta Pesada.

| %Vol Rec. | Temperatura (°C) ASTM D86* | Varianza muestral (S <sup>2</sup> ) D86* | Temperatura (°C) ASTM D2887* | Varianza muestral (S <sup>2</sup> ) D2887* | $\chi^2$ tabulado | $\chi^2$ calculado |
|-----------|----------------------------|--|------------------------------|--|-------------------|--------------------|
| PIE       | 139,0                      | 1,005                                    | 148,1                        | 0,414                                      | 1,73 –<br>23,6    | 3,72               |
| 5 %       | 143,1                      | 0,678                                    | 155,9                        | 0,536                                      | 1,73 –<br>23,6    | 4,82               |
| 10 %      | 147,2                      | 0,537                                    | 156,7                        | 0,544                                      | 1,73 –<br>23,6    | 4,90               |
| 20 %      | 150,8                      | 2,904                                    | 158,7                        | 0,208                                      | 1,73 –<br>23,6    | 1,88               |
| 30 %      | 152,3                      | 1,331                                    | 158,1                        | 0,945                                      | 1,73 –<br>23,6    | 8,50               |
| 50 %      | 154,0                      | 1,002                                    | 159,5                        | 0,458                                      | 1,73 –<br>23,6    | 4,12               |
| 70 %      | 156,4                      | 0,319                                    | 159,2                        | 0,284                                      | 1,73 –<br>23,6    | 2,56               |
| 80 %      | 158,4                      | 0,295                                    | 162,0                        | 0,256                                      | 1,73 –<br>23,6    | 2,30               |
| 90 %      | 162,3                      | 0,341                                    | 165,7                        | 0,285                                      | 1,73 –<br>23,6    | 2,56               |
| 95 %      | 167,6                      | 0,701                                    | 169,2                        | 0,280                                      | 1,73 –<br>23,6    | 2,52               |
| PFE       | 179,8                      | 0,641                                    | 186,4                        | 0,220                                      | 1,73 –<br>23,6    | 1,98               |

\*Promedio de temperaturas con n = 10.

A través de esta prueba de hipótesis se obtuvo que todos los valores del estadístico calculado se encuentran dentro del rango de aceptación del análisis, lo cual significa que, con un 99 % de confianza, se acepta la hipótesis nula. En otras palabras, se tiene la certeza de que la varianza de la población de la que se extrajo la muestra es igual a 1, por lo cual se corrobora que todas las proporciones de la población son iguales; es decir, a pesar de que ambos métodos son independientes, se prueba su equivalencia.

En la siguiente figura (Figura 12), se muestra el gráfico para las regiones de aceptación y rechazo del 10 % de volumen recobrado para la muestra de Nafta Pesada descrita en la tabla anterior. Esto se repite para cada uno de los puntos analizados para todas las muestras estudiadas.



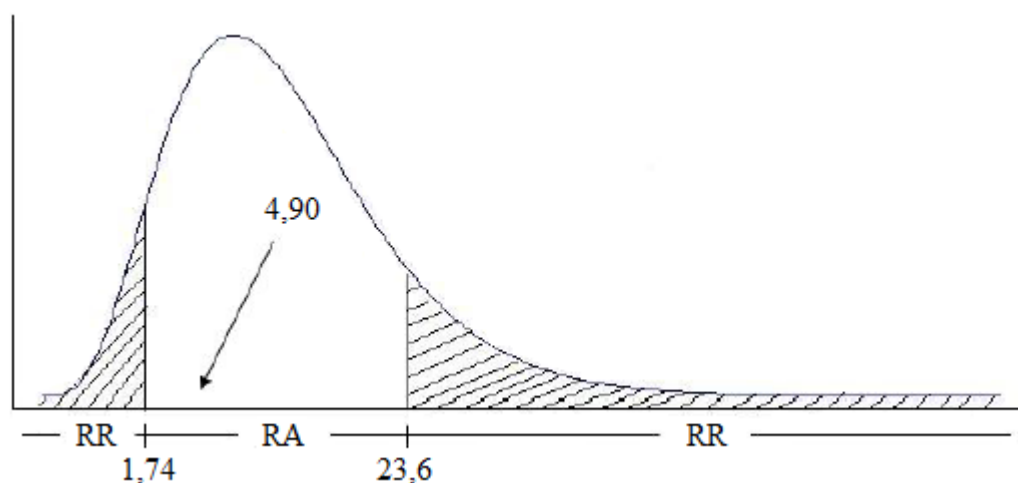


Figura 12. Prueba de hipótesis para la varianza poblacional, mediante una prueba de dos extremos, con un nivel de significación igual a 0,01.

Seguidamente se muestra la Tabla 25, en la que se puede apreciar que para la muestra de Diesel también se acepta la hipótesis nula, lo que significa que se corrobora la equivalencia entre ambos métodos de destilación. Aunque se puede considerar un rango de aceptación grande, en realidad la relación entre la varianza muestral y la temperatura, en este caso, puede determinar si un valor entra o no en ese rango.

Tabla 25. Prueba de hipótesis para la varianza poblacional entre la destilación atmosférica (D86) y la destilación simulada (D2887) para las muestras de Diesel.

| %Vol Rec. | Temperatura (°C) ASTM D86* | Varianza muestral (S <sup>2</sup> ) D86* | Temperatura (°C) ASTM D2887* | Varianza muestral (S <sup>2</sup> ) D2887* | $\chi^2$ tabulado | $\chi^2$ calculado |
|-----------|----------------------------|--|------------------------------|--|-------------------|--------------------|
| PIE       | 220,1                      | 2,461                                    | 230,6                        | 0,307                                      | 1,73 – 23,6       | 2,76               |
| 5 %       | 241,4                      | 6,769                                    | 250,6                        | 0,347                                      | 1,73 – 23,6       | 3,12               |
| 10 %      | 257,3                      | 0,800                                    | 257,6                        | 0,428                                      | 1,73 – 23,6       | 3,85               |
| 20 %      | 267,5                      | 0,402                                    | 270,4                        | 0,252                                      | 1,73 – 23,6       | 2,27               |
| 30 %      | 277,7                      | 0,478                                    | 280,6                        | 0,391                                      | 1,73 – 23,6       | 3,52               |
| 50 %      | 288,3                      | 4,663                                    | 299,2                        | 0,298                                      | 1,73 – 23,6       | 2,68               |

|      |       |       |       |       |                |      |
|------|-------|-------|-------|-------|----------------|------|
| 70 % | 314,5 | 0,923 | 322,4 | 0,242 | 1,73 –<br>23,6 | 2,18 |
| 80 % | 323,3 | 2,432 | 333,7 | 0,427 | 1,73 –<br>23,6 | 3,84 |
| 90 % | 338,3 | 1,573 | 350,7 | 0,260 | 1,73 –<br>23,6 | 2,34 |
| 95 % | 349,4 | 1,657 | 361,8 | 0,378 | 1,73 –<br>23,6 | 3,40 |
| PFE  | 360,2 | 1,684 | 371,6 | 0,234 | 1,73 –<br>23,6 | 2,10 |

\*Promedio de temperaturas con n = 10.

En la Tabla 26, a continuación, se puede apreciar el estudio de la prueba de hipótesis para la muestra de Jet A-1, y esta conduce al hecho de que los valores estadísticos se encuentran dentro del rango de aceptación, concluyendo que para los tres productos livianos analizados todas las proporciones de población son iguales y por ende ambos métodos se consideran equivalentes.

Tabla 26. Prueba de hipótesis para la varianza poblacional entre la destilación atmosférica (D86) y la destilación simulada (D2887) para las muestras de Jet A-1.

| %Vol Rec. | Temperatura (°C) ASTM D86* | Varianza muestral (S <sup>2</sup> ) D86* | Temperatura (°C) ASTM D2887* | Varianza muestral (S <sup>2</sup> ) D2887* | $\chi^2$ tabulado | $\chi^2$ calculado |
|-----------|----------------------------|--|------------------------------|--|-------------------|--------------------|
| PIE       | 156,2                      | 1,034                                    | 167,6                        | 0,286                                      | 1,73 –<br>23,6    | 2,58               |
| 5 %       | 171,9                      | 1,158                                    | 179,0                        | 0,307                                      | 1,73 –<br>23,6    | 2,76               |
| 10 %      | 174,1                      | 1,072                                    | 181,0                        | 0,303                                      | 1,73 –<br>23,6    | 2,73               |
| 20 %      | 180,7                      | 1,204                                    | 185,6                        | 0,342                                      | 1,73 –<br>23,6    | 3,08               |
| 30 %      | 185,2                      | 0,292                                    | 190,0                        | 0,609                                      | 1,73 –<br>23,6    | 5,48               |
| 50 %      | 194,5                      | 0,425                                    | 200,9                        | 0,301                                      | 1,73 –<br>23,6    | 2,70               |
| 70 %      | 207,3                      | 0,236                                    | 212,8                        | 0,228                                      | 1,73 –<br>23,6    | 2,05               |
| 80 %      | 217,6                      | 0,353                                    | 221,4                        | 0,292                                      | 1,73 –<br>23,6    | 2,62               |
| 90 %      | 229,5                      | 0,694                                    | 233,3                        | 0,329                                      | 1,73 –<br>23,6    | 2,96               |

|      |       |       |       |       |                |      |
|------|-------|-------|-------|-------|----------------|------|
| 95 % | 240,0 | 0,298 | 243,9 | 0,269 | 1,73 –<br>23,6 | 2,42 |
| PFE  | 260,4 | 0,821 | 260,8 | 0,235 | 1,73 –<br>23,6 | 2,12 |

\*Promedio de temperaturas con n = 10.

También a través de este estudio estadístico pudo constatar que, para los productos pesados derivados del petróleo (Gasóleo tipo 1 y Gasóleo tipo 2), cuyos resultados se muestran en la Tabla 27 y la Tabla 28, respectivamente, se puede decir con un 99 % de confianza que las varianzas asociadas con las poblaciones de las cuales se extrajeron las muestras son iguales a 1; es decir, ambos métodos son independientes, pero muestran una reciprocidad estadística bastante grande, lo cual describe el resultado deseado.

Tabla 27. Prueba de hipótesis para la varianza poblacional entre la destilación atmosférica (D1160) y la destilación simulada (D2887) para las muestras de Gasóleo tipo 1.

| %Vol Rec. | Temperatura (°C) ASTM D1160* | Varianza muestral (S <sup>2</sup> ) D1160* | Temperatura (°C) ASTM D2887* | Varianza muestral (S <sup>2</sup> ) D2887* | $\chi^2$ tabulado | $\chi^2$ calculado |
|-----------|------------------------------|--|------------------------------|--|-------------------|--------------------|
| PIE       | 166,2                        | 0,476                                      | 212,0                        | 0,196                                      | 1,73 – 23,6       | 1,76               |
| 5 %       | 311,6                        | 0,173                                      | 328,4                        | 0,210                                      | 1,73 – 23,6       | 1,89               |
| 10 %      | 345,5                        | 0,291                                      | 347,2                        | 0,226                                      | 1,73 – 23,6       | 2,04               |
| 20 %      | 382,0                        | 0,320                                      | 384,7                        | 0,267                                      | 1,73 – 23,6       | 2,40               |
| 30 %      | 391,7                        | 0,203                                      | 400,8                        | 0,223                                      | 1,73 – 23,6       | 2,01               |
| 50 %      | 399,8                        | 0,627                                      | 412,1                        | 0,203                                      | 1,73 – 23,6       | 1,82               |
| 70 %      | 412,8                        | 0,354                                      | 421,3                        | 0,205                                      | 1,73 – 23,6       | 1,85               |
| 80 %      | 437,3                        | 0,227                                      | 429,5                        | 0,199                                      | 1,73 – 23,6       | 1,79               |
| 90 %      | 425,4                        | 0,577                                      | 441,3                        | 0,200                                      | 1,73 – 23,6       | 1,80               |
| 95 %      | 452,2                        | 0,327                                      | 453,0                        | 0,205                                      | 1,73 – 23,6       | 1,84               |
| PFE       | 466,6                        | 0,151                                      | 486,4                        | 0,205                                      | 1,73 – 23,6       | 1,85               |

\*Promedio de temperaturas con n = 10.

Tabla 28. Prueba de hipótesis para la varianza poblacional entre la destilación atmosférica (D1160) y la destilación simulada (D2887) para las muestras de Gasóleo tipo 2.

| %Vol Rec. | Temperatura (°C) ASTM D1160* | Varianza muestral (S <sup>2</sup> ) D1160* | Temperatura (°C) ASTM D2887* | Varianza muestral (S <sup>2</sup> ) D2887* | $\chi^2$ tabulado | $\chi^2$ calculado |
|-----------|------------------------------|--|------------------------------|--|-------------------|--------------------|
| PIE       | 152,4                        | 1,003                                      | 198,9                        | 0,278                                      | 1,73 – 23,6       | 2,50               |
| 5 %       | 287,9                        | 0,765                                      | 318,4                        | 0,296                                      | 1,73 – 23,6       | 2,66               |
| 10 %      | 325,6                        | 0,223                                      | 379,5                        | 0,200                                      | 1,73 – 23,6       | 1,80               |

|      |       |       |       |       |                |      |
|------|-------|-------|-------|-------|----------------|------|
| 20 % | 362,7 | 0,471 | 397,5 | 0,229 | 1,73 –<br>23,6 | 2,06 |
| 30 % | 381,0 | 0,389 | 410,7 | 0,258 | 1,73 –<br>23,6 | 2,33 |
| 50 % | 393,7 | 0,591 | 421,1 | 0,200 | 1,73 –<br>23,6 | 1,80 |
| 70 % | 408,4 | 0,648 | 431,8 | 0,196 | 1,73 –<br>23,6 | 1,76 |
| 80 % | 422,9 | 0,301 | 446,3 | 0,214 | 1,73 –<br>23,6 | 1,92 |
| 90 % | 436,2 | 0,220 | 460,8 | 0,197 | 1,73 –<br>23,6 | 1,77 |
| 95 % | 442,6 | 0,281 | 489,2 | 0,214 | 1,73 –<br>23,6 | 1,92 |
| PFE  | 450,3 | 0,554 | 503,4 | 0,254 | 1,73 –<br>23,6 | 2,29 |

\*Promedio de temperaturas con n = 10.

Por último, luego de establecer la calibración del método mediante el análisis estadístico de correlación entre los parámetros de calidad obtenidos en las técnicas clásicas de destilación (ASTM D86 y ASTM D1160) con los alcanzados por cromatografía de gases, se tiene que la optimización de los métodos de análisis es, y debe ser, la finalidad de los estudios científicos, aún más si estos contribuyen al mejoramiento de las técnicas que se utilizan en las industrias.

De manera que, la utilización de la Cromatografía de Gases como alternativa de destilación simulada de productos derivados del petróleo en el laboratorio Refinería Puerto La Cruz, por primera vez, logra satisfacer una necesidad de esta industria y sentar las bases para estudios posteriores y más profundos en este y otros campos.



## CONCLUSIONES

Se puede inferir correctamente la calidad de la separación de las unidades de destilación, con base en los valores de rendimiento obtenidos para las destilaciones atmosférica y al vacío mediante CG-DIL.

Se obtuvieron las condiciones más favorables para los productos específicos obtenidos en el laboratorio RPLC, fundamentando las pruebas del cromatógrafo de Gases en la norma ASTM D2887.

Mediante el parámetro de reproducibilidad para correlacionar los métodos de destilación atmosférica y al vacío con el método de destilación simulada por cromatografía de gases, en términos generales, se obtuvo una correspondencia significativa entre los métodos comparados, con excepción del Gasóleo tipo 1.

Puede aseverarse que el método de destilación simulada mediante CG-DIL reduce significativamente los tiempos de análisis de las muestras, por lo cual representa una alternativa viable y bastante rentable a los métodos de destilación utilizados actualmente en el laboratorio RPLC.

A través del factor de correlación ( $r^2$ ) y la prueba de hipótesis para la varianza poblacional utilizando el estadístico  $\chi^2$ , se puede comprobar la reciprocidad y, a su vez, la equivalencia de ambas técnicas analíticas para las muestras analizadas, en términos generales.

El empleo de la cromatografía de gases como alternativa de destilación simulada en el análisis de calidad de algunos derivados del petróleo en el Laboratorio de la Refinería Puerto La Cruz representa un avance en el mejoramiento de los procedimientos empleados en el país, pudiendo ser la base para otros estudios y optimizaciones similares en esta y otras industrias.

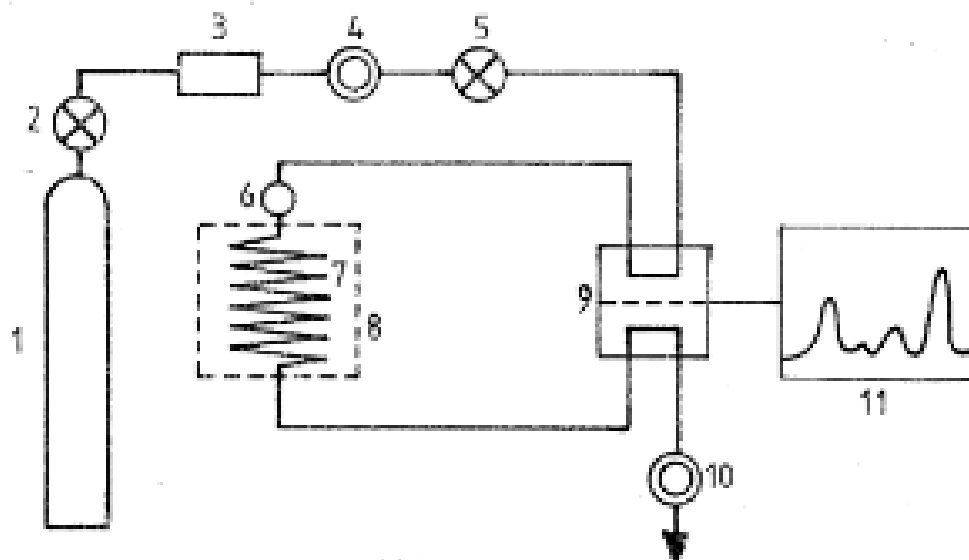
## BIBLIOGRAFÍA

- [1] Villa, M. 2007. *Manual de Prácticas de Química General*. Segunda edición. Sello Editorial Universidad de Medellín. Medellín.
- [2] Ballesteros, P.; Cabildo, M.; Claramunt, R.; García, A.; López, C.; Sanz, D.; Teso, E. 2014. *Prácticas Integradas de Química Orgánica*. Universidad Nacional de Educación a Distancia. Madrid.
- [3] Otero, J. 2016. *Notas para la historia de la destilación*. Editorial Tébar, S. L. Madrid.
- [4] Sánchez, M. 2017. *Determinación de propiedades pseudocríticas de productos derivados del petróleo*. Trabajo de grado. Escuela Superior de Ingeniería Química e Industrias Extractivas, Instituto Politécnico Nacional. Ciudad de México.
- [5] Lamarque, A.; Zygadlo, J.; Iabuckas, D.; López, L.; Torres, M.; Maestri, D. 2008. *Fundamentos Teórico-Prácticos de Química Orgánica*. 1era edición. Encuentro Grupo Editor. Córdoba.
- [6] Muñoz, E. y Grau, M. 2013. *Ingeniería Química*. Universidad Nacional de Educación a Distancia. Madrid.
- [7] Puyana, A. 2015. *La economía petrolera en un mercado politizado y global. México y Colombia*. Facultad Latinoamericana de Ciencias Sociales. Ciudad de México.
- [8] Refinería Puerto La Cruz. 2006. *Libro de Refinería*. Gerencia General de Refinación PDVSA. Anzoátegui.
- [9] Silos, J. 2008. *Manual de lucha contra la contaminación por hidrocarburos*. Servicio de Publicaciones de la Universidad de Cádiz. Cádiz.
- [10] Parra, E. 2003. *Petróleo y gas natural: industria, mercados y precios*. Ediciones Akal, S. A. Madrid.
- [11] Kishore, R. 2007. *Guide to ASTM Test Methods for the Analysis of Petroleum Products and Lubricants*. Segunda edición. ASTM International. Pensilvania.
- [12] ASTM D 86, 2016. *Distillation of Petroleum Products and Liquid Fuels at Atmospheric Pressure, ASTM*. ASTM International. Pensilvania. 1921, DOI: 10.1520/D0086-16A. [www.astm.org](http://www.astm.org).
- [13] Zhang, X.; Yang, G.; Jiang, H.; Liu, W.; Ding, H. 2013. Mass production of chemicals from biomass-derived oil by directly atmospheric distillation coupled with co-pyrolysis. *Scientific Reports*, 3:1120.

- [14] Capunitan, J. y Capareda, S. 2013. Characterization and separation of corn stover bio-oil by fractional distillation. *Fuel*, 112:60-73.
- [15] ASTM D 1160, 2015. *Distillation of Petroleum Products at Reduced Pressure*, ASTM. ASTM International. Pensilvania. 1951, DOI: 10.1520/D1160-15. www.astm.org.
- [16] García, C. 2014. *Un barril sin CO<sub>2</sub> (refino de petróleo y cambio climático)*. Ediciones Universidad de Salamanca. Salamanca.
- [17] Lluch, J. 2008. *Tecnología y margen de refino del petróleo*. Ediciones Díaz de Santos, S. A. Madrid.
- [18] Wang, Y.; Tian, Y.; Qu, T.; Yang, B. 2014. Purification of Magnesium by Vacuum Distillation and its Analysis. *Materials Science Forum*, 788:52-57.
- [19] Mishra, S.; Ravi, S.; Kurien, S.; Jhony, T.; Joseph, J. 2016. *Design and development of vacuum distillation system to remove sodium from irradiated sodium bonded metallic fuel pins*. Indira Gandhi Centre for Atomic Research. Kalpakkam.
- [20] Wauquier, J. 1994. *El Refino Del Petróleo: Petróleo Crudo, Productos Petrolíferos, Esquemas de Fabricación*. Éditions Technip. Madrid.
- [21] Pernía, B.; Demey, J.; Inojosa, Y.; Naranjo, L. 2012. Biodiversidad y potencial hidrocarbonoclástico de hongos aislados de crudo y sus derivados: Un meta-análisis. *Rev. Latinoam. Biotecnol. Amb. Algal*, 3:1-40.
- [22] Forero, C.; Arango, J.; Sierra, F. 2014. Evaluación energética de un sistema de generación de 400 kWe en modo diesel-gas licuado de petróleo. *Revista Ingeniería Mecánica*, 17:205-215.
- [23] Pino, N.; Carvajal, S.; Gallo, A.; Penuela, G. 2012. Comparación entre bioestimulación y bioaumentación para la recuperación de suelos contaminados con diesel. *Revista Producción+Limpia*, 7:101-108.
- [24] Valcárcel, M. y Gómez, A. 1988. *Técnicas Analíticas de Separación*. Editorial Reverté, S. A. Barcelona.
- [25] Diccionarios Oxford-Complutense. 2003. *Diccionario de Química*. Editorial Complutense, S. A. Madrid.
- [26] Burriel, F.; Lucena, F.; Arribas, S. y Hernández, J. 2008. *Química Analítica Cualitativa*. 18,<sup>a</sup> edición. Thomson Editores Spain. Madrid.
- [27] Orjuela, J.; Monroy, C. 2016. *Optimización multi-objetivo utilizando técnicas metaheurísticas en el proceso de producción de Diésel*. XXVIII Congreso Interamericano de Ingeniería Química. Cuzco.

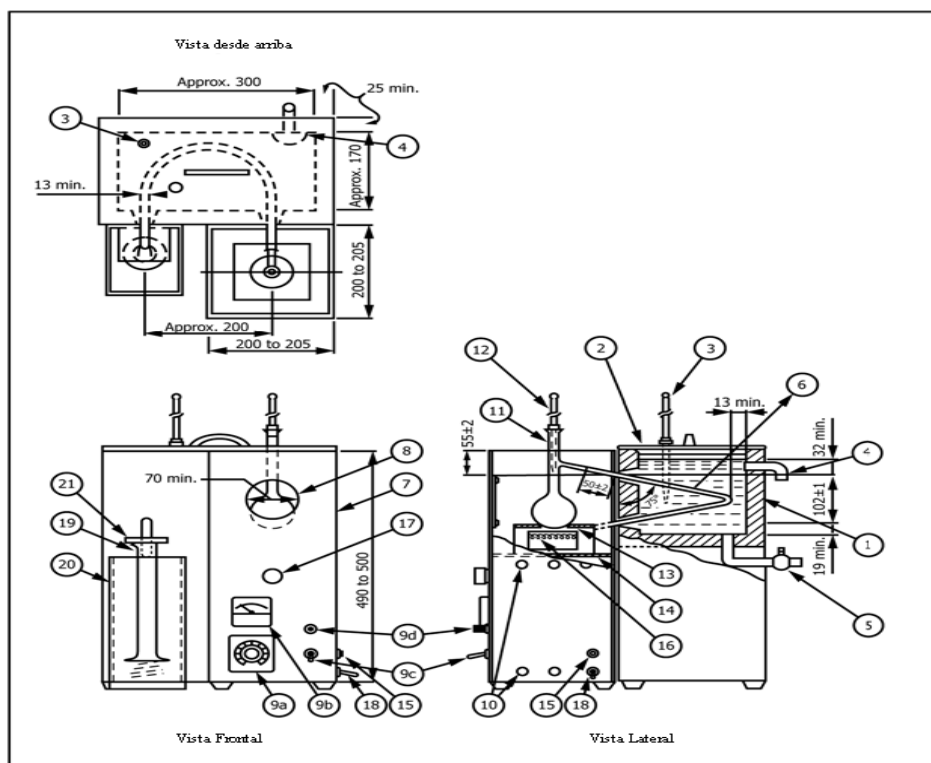
- [28] Brown, G. y Sallee, E. 1977. *Química Cuantitativa*. Editorial Reverté, S. A. Barcelona.
- [29] ASTM D 2887, 2016. *Boiling Range Distribution of Petroleum Fractions by Gas Chromatography*. ASTM Internacional. Pensilvania. 1973, DOI: 10.1520/D2887-16. www.astm.org.
- [30] Ahmed, R. 2016. Physical properties as indication for chemical composition of petroleum fraction of Hassira and Khurmala crude oil. *International Journal of Engineering and Applied Sciences (IJEAS)*, 9: 2394-3661.
- [31] Ibarra, A. 2015. *Valorización de Bio-oil completo por craqueo catalítico en condiciones de la unidad FCC de Refinería*. Tesis doctoral. Departamento de Ingeniería Química, Universidad del País Vasco, Lejona.
- [32] Taracena, E.; Benavides, J. 2000. Cuantificación de MetilTerbutil Éter (MTBE) en gasolina, distribuida en la ciudad de Guatemala, por Cromatografía de Gases. *Revista Científica Instituto De Investigaciones Químicas y Biológicas, Facultad de Ciencias Químicas y Farmacia, Universidad de San Carlos de Guatemala*, 12:43-44.
- [33] Mode, A.; Anyiam, O.; Amobi, J.; Nweke, S. 2016. Gas chromatographic analysis of whole oil samples: implications for biodegradation in the Niger Delta. *Journal of Petroleum Exploration and Production Technology*, DOI: 10.1007/s13202-016-0287-x.

## ANEXOS



1. Gas portador. 2. Válvula manorreductora. 3. Desecante. 4. Medidor de flujo. 5. Manómetro de precisión. 6. Inyección de muestra. 7. Columna. 8. Horno termostregulado. 9. Detector. 10. Medidor de flujo de burbuja. 11. Registrador gráfico.

Figura A1. Esquema del arreglo instrumental de un cromatógrafo de gases.



1. Baño del condensador. 2. Cubierta del baño. 3. Sensor de temperatura del baño. 4. Sobreflujo del baño.
5. Drenaje del baño. 6. Tubo condensador. 7. Placa. 8. Ventana de visualización. 9a. Regulador de voltaje.
- 9b. Voltímetro o amperímetro. 9c. Interruptor de encendido. 9d. Indicador de luz de encendido. 10. Ventilación.
11. Balón de destilación. 12. Sensor de temperatura. 13. Tablero de soporte del balón. 14. Plataforma de soporte del balón.
15. Conexión a tierra. 16. Calentador eléctrico. 17. Perilla para ajustar el nivel o plataforma de soporte.
18. Cable de fuente de alimentación. 19. Cilindro receptor. 20. Baño de enfriamiento receptor. 21. Cubierta receptora.

Figura A2. Esquema del arreglo instrumental de un equipo de destilación atmosférica.

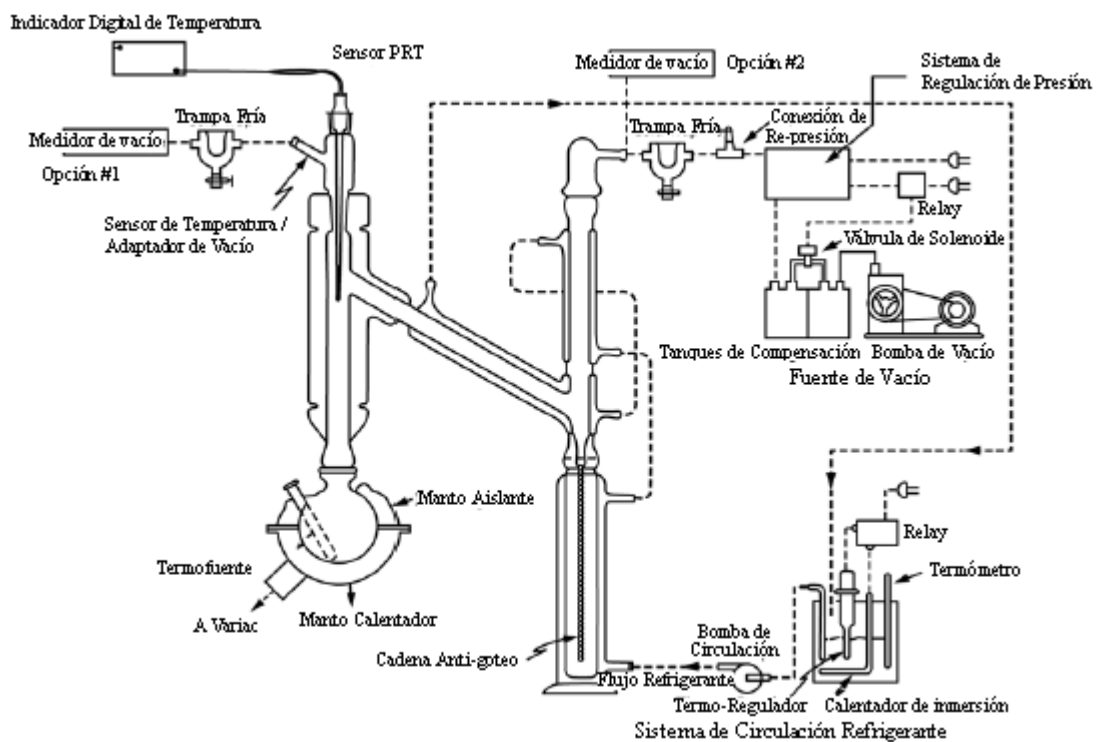


Figura A3. Esquema del arreglo instrumental de un equipo de destilación al vacío.

Tabla A1. Fórmulas para calcular el parámetro de Reproducibilidad (R) para productos livianos según la norma ASTM D86.

| % Volumen | Reproducibilidad (R)<br>(Grupos 1, 2 y 3) | Reproducibilidad (R)<br>(Grupo 4) |
|-----------|---|-----------------------------------|
| PIE       | 4,7                                       | 0,055 T                           |
| 5 %       | 2,5 + 2,8 (0,43 x Sc + 0,24)              | -                                 |
| 10 %      | 1,9 + 2,8 (0,43 x Sc + 0,24)              | 0,022 T                           |
| 20 %      | 2,0 + 2,8 (0,43 x Sc + 0,24)              | -                                 |
| 30 %      | 1,8 + 2,8 (0,43 x Sc + 0,24)              | -                                 |
| 40 %      | 2,0 + 2,8 (0,43 x Sc + 0,24)              | -                                 |
| 50 %      | 1,9 + 2,8 (0,43 x Sc + 0,24)              | 3,0                               |
| 60 %      | 2,0 + 2,8 (0,43 x Sc + 0,24)              | -                                 |
| 70 %      | 2,1 + 2,8 (0,43 x Sc + 0,24)              | -                                 |
| 80 %      | 2,0 + 2,8 (0,43 x Sc + 0,24)              | -                                 |
| 90 %      | 2,8 + 2,8 (0,43 x Sc + 0,24)              | 0,015 T                           |
| 95 %      | 3,6 + 2,8 (0,43 x Sc + 0,24)              | 0,041 (T - 140)                   |
| PFE       | 7,1                                       | 7,1                               |

T representa la temperatura en °C, y el parámetro Sc (*scope*, según su denominación en inglés) que se encuentra en la fórmula se calcula de la siguiente manera:

$$S_c = \frac{(T_U - T_L)}{(V_U - V_L)} \quad [\text{Ec. 2}]$$

Donde:

Sc: Pendiente o tasa de cambio de la temperatura por volumen recobrado (°C/ml)

$T_U$ : Temperatura final (°C)

$T_L$ : Temperatura inicial (°C)

$V_U$ : Volumen final (ml)

$V_L$ : Volumen inicial (ml)



Fórmula para calcular el parámetro de Reproducibilidad ( $R$ ) para productos pesados según la norma ASTM D1160.

$$R = M' \frac{\{e^{[a'+b' \ln(1,8 S)]}\}}{1,8} \quad [\text{Ec. 3}]$$

donde:

$R$ : Reproducibilidad ( $^{\circ}\text{C}$ )\*

$a'$ ,  $b'$  y  $M'$ : Constantes dependientes de la presión.

$S$ : Pendiente o tasa de cambio de la temperatura ( $^{\circ}\text{C}$ )\* por porcentaje de volumen recuperado.

\*Temperatura equivalente a la presión atmosférica.

Tabla A2. Valores críticos de la distribución  $\chi^2$ .

| P      | 0,005   | 0,01   | 0,025 | 0,05  | 0,1   | 0,9    | 0,95   | 0,975  | 0,99   | 0,995  |
|--------|---------|--------|-------|-------|-------|--------|--------|--------|--------|--------|
| v = 1  | 0,00004 | 0,0002 | 0,001 | 0,004 | 0,016 | 2,706  | 3,841  | 5,024  | 6,635  | 7,879  |
| v = 2  | 0,010   | 0,020  | 0,051 | 0,103 | 0,211 | 4,605  | 5,991  | 7,378  | 9,210  | 10,597 |
| v = 3  | 0,072   | 0,115  | 0,216 | 0,352 | 0,584 | 6,251  | 7,815  | 9,348  | 11,345 | 12,838 |
| v = 4  | 0,207   | 0,297  | 0,484 | 0,711 | 1,064 | 7,779  | 9,488  | 11,143 | 13,277 | 14,860 |
| v = 5  | 0,412   | 0,554  | 0,831 | 1,145 | 1,610 | 9,236  | 11,070 | 12,833 | 15,086 | 16,750 |
| v = 6  | 0,676   | 0,872  | 1,237 | 1,635 | 2,204 | 10,645 | 12,592 | 14,449 | 16,812 | 18,548 |
| v = 7  | 0,989   | 1,239  | 1,690 | 2,167 | 2,833 | 12,017 | 14,067 | 16,013 | 18,475 | 20,278 |
| v = 8  | 1,344   | 1,646  | 2,180 | 2,733 | 3,490 | 13,362 | 15,507 | 17,535 | 20,090 | 21,955 |
| v = 9  | 1,735   | 2,088  | 2,700 | 3,325 | 4,168 | 14,684 | 16,919 | 19,023 | 21,666 | 23,589 |
| v = 10 | 2,156   | 2,558  | 3,247 | 3,940 | 4,865 | 15,987 | 18,307 | 20,483 | 23,209 | 25,188 |
| v = 11 | 2,603   | 3,053  | 3,816 | 4,575 | 5,578 | 17,275 | 19,675 | 21,920 | 24,725 | 26,757 |
| v = 12 | 3,074   | 3,571  | 4,404 | 5,226 | 6,304 | 18,549 | 21,026 | 23,337 | 26,217 | 28,300 |
| ⋮      | ⋮       | ⋮      | ⋮     | ⋮     | ⋮     | ⋮      | ⋮      | ⋮      | ⋮      | ⋮      |

P: probabilidad de acuerdo con los grados de libertad.

v: grados de libertad.

## HOJAS DE METADATOS

### Hoja de Metadatos para Tesis y Trabajos de Ascenso – 1/6

|                  |  |
|------------------|--|
| <b>Título</b>    | Cromatografía de gases como alternativa de destilación simulada en el análisis de calidad de algunos derivados del petróleo en el Laboratorio de la Refinería Puerto La Cruz |
| <b>Subtítulo</b> |  |

Autor(es)

| Apellidos y Nombres        | Código CVLAC / e-mail |  |
|----------------------------|-----------------------|--|
| Guédez Núñez, María Gracia | <b>CVLAC</b>          | 19 893 209   |
|                            | <b>e-mail</b>         | <a href="mailto:mgguede1@gmail.com">mgguede1@gmail.com</a>                       |
|                            | <b>e-mail</b>         | <a href="mailto:mariagraciaguede1@hotmail.com">mariagraciaguede1@hotmail.com</a> |
|                            | <b>CVLAC</b>          |  |
|                            | <b>e-mail</b>         |  |
|                            | <b>e-mail</b>         |  |
|                            | <b>CVLAC</b>          |  |
|                            | <b>e-mail</b>         |  |
|                            | <b>e-mail</b>         |  |
|                            | <b>CVLAC</b>          |  |
|                            | <b>e-mail</b>         |  |
|                            | <b>e-mail</b>         |  |

Palabras o frases claves:

|   |
|---|
| Cromatografía de gases, destilación atmosférica, destilación al vacío, derivados del petróleo |
|---|

## Hoja de Metadatos para Tesis y Trabajos de Ascenso – 2/6

Líneas y sublíneas de investigación:

| Área     | Subárea |
|----------|---------|
| Ciencias | Química |

Resumen (abstract):

En la Refinería Puerto La Cruz (RPLC) se llevan a cabo los procesos de destilación atmosférica y al vacío con la finalidad de obtener las diferentes fracciones del petróleo y estudiar algunos de estos productos, como Nafta Pesada, Diesel, Jet A-1 y Gasóleos tipo 1 y 2. Estos análisis involucran desventajas tales como: elevados tiempos de análisis, generación de pasivos ambientales, pérdidas económicas, entre otras; que conducen a la búsqueda de alternativas tecnológicas que ayuden a solventar este problema. Es por ello que se hace absolutamente necesario evaluar el desempeño de la Cromatografía de Gases como alternativa de destilación simulada de productos derivados del petróleo, procesados en el laboratorio RPLC. Para esto, se utilizó un cromatógrafo de gases acoplado a un detector de ionización a la llama (CG-DIL), en el cual los componentes individuales de cada muestra de hidrocarburos eluyeron a través de una columna de tipo capilar (1,75 m x 0,1 mm d.i. x 0,4  $\mu$ m film) en función de su rango de ebullición. Después de medir diversos parámetros de calidad (% de volumen recobrado, puntos de ebullición inicial y final, tiempos de ebullición, entre otros) de las muestras, se evaluó el desempeño de la CG-DIL como alternativa de destilación simulada de productos derivados del petróleo, procesados en el laboratorio RPLC; estableciendo en primer lugar las condiciones óptimas de operación del cromatógrafo de gases acoplado a un detector por ionización a la llama, en la ejecución del ensayo normalizado ASTM D2887 para los productos obtenidos. Al comparar los parámetros alcanzados por la curva de destilación con los logrados por CG-DIL, se observó un comportamiento favorable de los productos específicos de esta refinería (combustible de aviación “Jet A-1”, Nafta Pesada, Diesel y dos tipos de gasóleo) ante la utilización de este método, mediante el valor del Coeficiente de Correlación ( $r^2$ ), obteniendo gran similitud y excelente correspondencia entre las curvas de destilación arrojadas por las técnicas de destilación utilizadas anteriormente y las proyectadas por la destilación simulada. Además, mediante el parámetro de reproducibilidad (R) y la prueba de hipótesis de la varianza poblacional utilizando el estadístico chi cuadrado ( $\chi^2$ ) para ambos métodos, se determinó que ambas técnicas pueden considerarse equivalentes en términos generales. Esto representa la optimización de los procesos en el Laboratorio de la Refinería Puerto La Cruz, donde el uso de la destilación simulada mediante CG-DIL como alternativa a las técnicas de destilación atmosférica y destilación al vacío, garantiza la calidad de los productos derivados del petróleo analizados en menor tiempo y, en consecuencia, disminuye la generación de pasivos ambientales y evita pérdidas económicas asociadas a los procesos de destilación convencional.

### Hoja de Metadatos para Tesis y Trabajos de Ascenso – 3/6

Contribuciones:

| Apellidos y Nombres | ROL / Código CVLAC / e-mail |  |   |  |   |
|---------------------|-----------------------------|--|---|--|---|
| Ferreira, Albertina | <b>ROL</b>                  | C <input type="checkbox"/><br>A <input type="checkbox"/>             | A <input checked="" type="checkbox"/><br>S <input type="checkbox"/> | T <input type="checkbox"/><br>U <input type="checkbox"/> | J <input type="checkbox"/><br>U <input type="checkbox"/>            |
|                     | <b>CVLAC</b>                | 8 425 652  |   |  |   |
|                     | <b>e-mail</b>               | <a href="mailto:fteixeiraster@gmail.com">fteixeiraster@gmail.com</a> |   |  |   |
|                     | <b>e-mail</b>               |  |   |  |   |
| Aranda, Sheyla      | <b>ROL</b>                  | C <input type="checkbox"/><br>A <input type="checkbox"/>             | A <input type="checkbox"/><br>S <input type="checkbox"/>            | T <input type="checkbox"/><br>U <input type="checkbox"/> | J <input type="checkbox"/><br>U <input checked="" type="checkbox"/> |
|                     | <b>CVLAC</b>                | 18 933 679   |   |  |   |
|                     | <b>e-mail</b>               | <a href="mailto:sheyla.aranda@gmail.com">sheyla.aranda@gmail.com</a> |   |  |   |
|                     | <b>e-mail</b>               |  |   |  |   |
| Dasilva, Yvanovis   | <b>ROL</b>                  | C <input type="checkbox"/><br>A <input type="checkbox"/>             | A <input type="checkbox"/><br>S <input type="checkbox"/>            | T <input type="checkbox"/><br>U <input type="checkbox"/> | J <input type="checkbox"/><br>U <input checked="" type="checkbox"/> |
|                     | <b>CVLAC</b>                | 12 660 605   |   |  |   |
|                     | <b>e-mail</b>               | <a href="mailto:yndasilva@yahoo.es">yndasilva@yahoo.es</a>           |   |  |   |
|                     | <b>e-mail</b>               |  |   |  |   |

Fecha de discusión y aprobación:

**Año    Mes    Día**

|    |    |      |
|----|----|------|
| 04 | 11 | 2020 |
|----|----|------|

Lenguaje: SPA

**Hoja de Metadatos para Tesis y Trabajos de Ascenso – 4/6**

Archivo(s):

| Nombre de archivo  | Tipo MIME       |
|--------------------|-----------------|
| Tesis-Guedez,M.doc | Aplication/word |

Alcance:

Espacial: Nacional (Opcional)Temporal: Temporal (Opcional)**Título o Grado asociado con el trabajo:** Licenciado en QuímicaNivel Asociado con el Trabajo: Licenciatura**Área de Estudio:** QuímicaInstitución(es) que garantiza(n) el Título o grado: Universidad de Oriente

## Hoja de Metadatos para Tesis y Trabajos de Ascenso – 5/6



UNIVERSIDAD DE ORIENTE  
CONSEJO UNIVERSITARIO  
RECTORADO

CUN° 0975

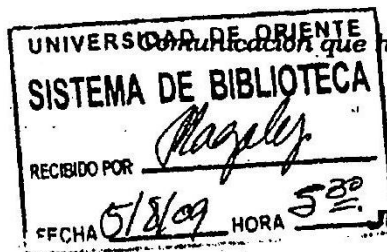
Cumaná, 04 AGO 2009

Ciudadano  
**Prof. JESÚS MARTÍNEZ YÉPEZ**  
Vicerrector Académico  
Universidad de Oriente  
Su Despacho

Estimado Profesor Martínez:

Cumplo en notificarle que el Consejo Universitario, en Reunión Ordinaria celebrada en Centro de Convenciones de Cantaura, los días 28 y 29 de julio de 2009, conoció el punto de agenda **"SOLICITUD DE AUTORIZACIÓN PARA PUBLICAR TODA LA PRODUCCIÓN INTELECTUAL DE LA UNIVERSIDAD DE ORIENTE EN EL REPOSITORIO INSTITUCIONAL DE LA UDO, SEGÚN VRAC N° 696/2009"**.

Leído el oficio SIBI – 139/2009 de fecha 09-07-2009, suscrita por el Dr. Abul K. Bashirullah, Director de Bibliotecas, este Cuerpo Colegiado decidió, por unanimidad, autorizar la publicación de toda la producción intelectual de la Universidad de Oriente en el Repositorio en cuestión.



Cordialmente,

**JUAN A. BOLAÑOS CURVELO**  
Secretario

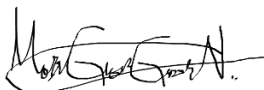


C.C: Rectora, Vicerrectora Administrativa, Decanos de los Núcleos, Coordinador General de Administración, Director de Personal, Dirección de Finanzas, Dirección de Presupuesto, Contraloría Interna, Consultoría Jurídica, Director de Bibliotecas, Dirección de Publicaciones, Dirección de Computación, Coordinación de Teleinformática, Coordinación General de Postgrado.

JABC/YGC/maruja

**Hoja de Metadatos para Tesis y Trabajos de Ascenso – 6/6**

**Artículo 41 del REGLAMENTO DE TRABAJO DE PREGRADO (vigente a partir del II Semestre 2009, según comunicación CU-034-2009):** “Los Trabajos de Grado son de la exclusiva propiedad de la Universidad de Oriente, y sólo podrán ser utilizados para otros fines con el consentimiento del Consejo de Núcleo respectivo, quien deberá participarlo previamente al Consejo Universitario para su autorización”.



---

Guédez Núñez, María Gracia  
(Autor)



---

Prof. Ferreira, Albertina  
(Asesor-UDO)