

Determinación de las fracciones del petróleo crudo con el empleo de la destilación simulada por cromatografía gaseosa como método alternativo

David Mora-Atiés y Rolando Marbot-Ramada.*

Laboratorio de Ensayos Físico-químicos, Refinería "Nico López", Vía Blanca, Regla, Ciudad de La Habana. Correo electrónico: david.mora@refhab.cupet.cu *Laboratorio de Química, Instituto de Investigaciones para la Sanidad Vegetal, Calle 150 No. 2126, Playa, Ciudad de La Habana. Correo electrónico: marbot@inisav.cu

Recibido: 17 de febrero de 2010.

Aceptado: 16 de junio de 2010.

Palabras clave: petróleo crudo, destilación simulada, cromatografía gaseosa, punto de ebullición verdadero.
Key words: crude petroleum, simulated distillation, gas chromatography, true boiling point.

RESUMEN. En la industria petrolera es muy importante conocer la composición de los crudos, ya que esta varía dependiendo de su origen. Resulta factible y provechosa su separación industrial por destilación en fracciones de diferentes intervalos de ebullición para sus diferentes aplicaciones. Antes de llevar a cabo el proceso industrial es preciso determinar en el laboratorio la composición de cada fracción para su adecuación. Usualmente esto se realiza por destilación a presión atmosférica y reducida de la muestra de crudo, pero es posible realizarlo por destilación simulada mediante cromatografía gaseosa. En este trabajo, se estableció un método de destilación simulada por cromatografía gaseosa para su futura implantación en los laboratorios de las refinerías de Cuba. Se empleó la cromatografía gaseosa capilar con detector de ionización de llama. El método de ensayo consistió en una modificación de la norma ASTM D5307-07, la cual establece el uso de columnas cromatográficas empacadas, que fueron sustituidas por columnas capilares. Las muestras fueron analizadas utilizando una mezcla de n-parafinas como estándar interno (n-hexadecano, n-heptadecano, n-octadecano y n-nonadecano). Se realizaron las pruebas de resolución de la columna cromatográfica, cálculo de los factores de respuesta y repetibilidad de los tiempos de retención. El análisis estadístico demostró buena repetibilidad y reproducibilidad. Se obtuvo la composición de las diferentes fracciones de distintas muestras de crudos y se compararon con resultados obtenidos por el método clásico de Verdaderos Puntos de Ebullición (ASTM D 2892-05). Se encontró similitud entre ambos métodos por lo que pudo concluirse que el método es de posible implantación.

ABSTRACT. In the oil industry it is very important to know the composition of the crude oil fractions, since it varies depending on their origin. It is feasible and profitable their industrial separation by distillation in fractions of different boiling points intervals for dissimilar applications, but before carrying out the industrial process it is necessary to determine in the laboratory the composition of each fraction for the adaptation of this purpose. Usually this is implemented by distillation at atmospheric and reduced pressures of the oil samples, although this determination could be made by simulated distillation using gas chromatography. A method of gas chromatography simulated distillation was established in order to its future application in Cuban refinery laboratories. It was performed using capillary gas chromatography with flame ionization detector. The test method consisted on a modification of the standard ASTM D5307-07 which establishes the use of packed columns, which were substituted by capillary columns. The samples were analyzed using a mixture of n-paraffins as internal standard (n-hexadecane, n-heptadecane, n-octadecane and n-nonadecane.). The tests of column resolution, determinations of the response factors and retention times repeatability were carried out. The statistical analysis shows good results in the repeatability and reproducibility tests. The composition of the different fractions of a number of samples of oil was obtained and they were compared with the results obtained by the classical method of True Boiling Points ASTM D 2892-05, being similar in both methods. It can be concluded that this method is possible to implant.

INTRODUCCIÓN

Se conoce que el petróleo es la fuente energética más importante en la historia de la humanidad; un recurso natural no renovable que aporta el mayor porcentaje de la energía que se consume en el mundo.

Los crudos constituyen un medio continuo de especies químicas; desde los gases hasta los productos más pesados constituidos por asfaltenos. Es la materia prima de la industria de refinación y están constituidos por una

mezcla compleja de diferentes tipos de hidrocarburos (parafinas, naftenos o cicloalcanos y aromáticos),¹ su composición elemental es esencialmente de carbono e hidrógeno con un pequeño porcentaje de otros elementos como oxígeno, azufre, nitrógeno y metales integrados a hidrocarburos de estructuras bien conocidas.

El crudo de petróleo no tiene aplicaciones prácticas tal y como se obtiene de sus yacimientos, sin embargo, sometido a las operaciones básicas de la industria de

refinación, da lugar a un conjunto de productos de uso energético directo y otros con diferentes aplicaciones como materia prima de la industria de síntesis orgánica y la petroquímica.²

La determinación de la distribución del intervalo de puntos de ebullición del petróleo crudo a escala de laboratorio tiene importancia vital en el control del proceso y cálculo de los rendimientos de cada fracción en la refinación del crudo. Esta información se puede usar para estimar el proceso de refinación y con datos adicionales para evaluar el aspecto económico de utilizar un crudo particular con respecto a otro.³⁻⁵

Las distintas fracciones obtenidas del petróleo de acuerdo con sus puntos de ebullición son:

- Gas natural o gas acompañante (temperatura de ebullición < 30 °C).
- Nafta ligera (30 a 80 °C).
- Nafta pesada (80 – 150 °C).
- Turbocombustible y queroseno (150-260 °C).
- Diesel o gasóleo (260 y 350 °C).
- Gasóleo de vacío (350 – 425 °C).
- Gasóleo pesado de vacío (425 – 510 °C).
- Asfaltos (temperatura de ebullición > 510 °C).

La destilación preparativa en el laboratorio está descrita en la norma ASTM D2892-05,⁶ la cual corresponde a una técnica, definida por una columna de 15 a 18 platos teóricos con relación de flujo 5 : 1 y se le conoce bajo el nombre de *Curva de Verdaderos Puntos de Ebullición* (TBP *True Boiling Point*). Se trata de una verdadera destilación fraccionada, a escala reducida. Este método se aplica a los crudos de petróleo, pero puede aplicarse también a cualquier mezcla de fracciones de petróleo, salvo a los gases, naftas ligeras y a las fracciones que posean un punto inicial de ebullición superior a los 400 °C. El método requiere de 0,5 a 30 L de muestra y ejecuta la destilación a presión atmosférica y a presión reducida. Si se sobrepasa la temperatura de 340 °C en el matraz de destilación se produce un craqueo térmico del residuo. En este punto de la destilación, el residuo contenido en el matraz constituye el residuo atmosférico. Para poder continuar la destilación, ha de hacerse vacío. La destilación se continúa hasta un punto de ebullición correspondiente a 510 °C si la operación se hubiese realizado a presión atmosférica. El residuo del matraz constituye el residuo de vacío. Esta destilación corresponde al método ASTM D86-05⁷ donde los productos tienen puntos de ebullición entre 0 y 400 °C.

Cuando se realiza el análisis cromatográfico de una muestra de hidrocarburos, la separación sucede en orden ascendente de sus temperaturas de ebullición con el tiempo, las cuales a su vez, se corresponden con el número de átomos de carbono presente en las moléculas. Esto brinda la posibilidad de simular la destilación de muestras de crudos de petróleo, con la ventaja de utilizar cantidades de muestra del orden de los microlitros o fracciones en un tiempo relativamente corto.

La correspondencia entre los tiempos de retención y las temperaturas de ebullición se establece a través de una curva de calibración obtenida con una mezcla conocida de hidrocarburos, generalmente n-parafinas cuyos puntos de ebullición son conocidos.⁸

Los resultados con el empleo de la norma ASTM D 5307-07 (Determinación del rango de distribución de ebullición del petróleo crudo por cromatografía de gases)⁸ son equivalentes a los obtenidos por el método de ensayo ASTM D 2892-05 (Destilación de petróleo crudo con columna de quince platos teóricos).⁴

Los objetivos de este trabajo consistieron en desarrollar un método cromatográfico modificado para la determinación del intervalo de distribución de puntos de ebullición en el petróleo crudo, verificar que el método cromatográfico sea repetible y reproducible y comparar los resultados a través del método modificado propuesto con los obtenidos mediante la norma ASTM D 2892-05.

MATERIALES Y MÉTODOS

Muestreo

El muestreo del crudo de petróleo se realizó por el departamento de control de la calidad del laboratorio de la refinería “Nico López”, ajustado a los requisitos de la norma ASTM D4057-06.⁹ Las muestras fueron envasadas en contenedores de lata para su conservación.

Se tomaron muestras de cinco crudos diferentes importados de Venezuela:

- Mesa 30 # 13210 Buque/Tanque Myron C.
- Mesa 30 # 14612 B/T Moon Light.
- Mesa 30 # 1259 B/T Bromeas.
- Mesa 30 # 5238 B/T Samaría.
- Mesa 30 # 33034 B/T Samaría.

Reactivos

Se utilizaron patrones (n-parafinas) (FLUKA, Gran Bretaña) para obtener la curva de calibración y reactivos de pureza grado químico, los cuales se relacionan a continuación:

Pentano: 99 % (CG), temperatura de ebullición (TE) 36 °C; hexano: 99 % (CG), TE 69 °C; octano: 98 % (CG), TE 126 °C; decano: 99 % (CG), TE 174 °C; undecano: 99 % (CG), TE 196 °C; dodecano: 99 % (CG), TE 216 °C; tridecano: 98 % (CG), TE 235 °C; tetradecano: 99 % (CG), TE 254 °C; pentadecano: 99 % (CG), TE 271 °C; hexadecano: 99 % (CG), TE 287 °C; heptadecano: 99 % (CG), TE 302 °C; octadecano: 99 % (CG), TE 316 °C; nonadecano: 99 % (CG), TE 330 °C; eicosano: 97 % (CG), TE 344 °C; docosano: 98 % (CG), TE 369 °C; tetracosano: 99 % (CG), TE 391 °C; pentacosano: 98 % (CG), TE 402 °C; hexacosano: 99 % (CG), TE 412 °C; octacosano: 98 % (CG), TE 431 °C; dotriacontano: 98 % (CG), TE 466 °C; hexatriacontano: 98 % (CG), TE 496 °C; tetracontano: 98 % (CG), TE 522 °C; tetratetracontano: 98 % (CG); disulfuro de carbono: 99 % TE 564 °C (Merck, Alemania); cloruro de calcio anhidro: 99 % (Merck, Alemania); Aire libre de hidrocarburos; hidrógeno de alta calidad, libre de hidrocarburos.

Equipos utilizados

En la realización del trabajo se emplearon dos cromatógrafos de gases, un GC-14 A (SHIMADZU, Japón) (Equipo 1), perteneciente al laboratorio químico del Instituto de Investigaciones de Sanidad Vegetal (INISAV) y otro modelo 610 (PYE UNICAM, Gran Bretaña) (Equipo 2) del laboratorio de ensayos físico-químicos de la refinería “Nico López”, ambos en Ciudad de La Habana, Cuba.

La tabla 1 aporta las condiciones cromatográficas empleadas por ambos laboratorios y las que emplea el método de ensayo ASTM D5307-07.⁸

Los análisis para la determinación del verdadero punto de ebullición (TBP), se realizaron en el Centro de Investigaciones del Petróleo (CEINPET) en un equipo de destilación a presión atmosférica y al vacío.

PARTE EXPERIMENTAL

Prueba de Resolución de la columna cromatográfica

Se mezclaron 10 μ L de hexadecano (C16) con igual volumen de octadecano (C18) en 1 mL de octano como disolvente para determinar la resolución de la columna

en las mismas condiciones en que se analizaron las muestras.⁷

La resolución entre los picos del hexadecano y octadecano se calculó para las columnas utilizadas en ambos laboratorios mediante la expresión:

$$R = \frac{2(t_2 + t_1)}{1,698(w_2 + w_1)}$$

donde:

R Resolución

t_1 Tiempo para el pico n-C16 (s).

t_2 Tiempo para el pico n-C18 (s).

w_1 ancho del pico a la mitad de la altura para n-C16 (s).

w_2 ancho del pico a la mitad de la altura para n-C18 (s).

Cálculo de los factores de respuesta

Se analizó la respuesta del detector de ionización de llama ante una mezcla de iguales masas de seis n-parafinas dentro del intervalo de 11 a 40 átomos de carbono (C11, C16, C22, C24, C32 y C40). Para ello, se disolvió una parte de la mezcla en cinco partes de disulfuro de carbono.⁹

La corrida cromatográfica se realizó por triplicado en las mismas condiciones que se utilizaron en las muestras y se calculó el factor de respuesta relativo al hexadecano con el empleo de la expresión siguiente:

$$F_n = \frac{C_n/A_n}{C_{16}/A_{16}}$$

donde:

F_n factor de respuesta relativo al n-hexadecano.

A_n área del pico n-parafina.

A_{16} área del pico n-hexadecano.

C_n concentración de la n-parafina en la mezcla.

C_{16} concentración de n-hexadecano en la mezcla.

Obtención de la curva de calibración

Para obtener la curva de calibración se pesaron aproximadamente 6 mg de cada una de las n-parafinas

que cubren el intervalo del pentano al tetracontano y se disolvieron en disulfuro de carbono. De esta forma, se cubrió el intervalo de destilación de las fracciones del crudo. Se utilizaron las mismas condiciones que con el blanco (Tabla 1), para graficar el tiempo de retención obtenido de cada n-parafina en función de la temperatura de ebullición verdadera de cada una.⁸

Prueba de repetibilidad de los tiempos de retención

La corrida de los patrones para obtener la curva de calibración se realizó por duplicado para verificar la repetibilidad y reproducibilidad de los tiempos de retención de cada n-parafina que según ASTM D5307-07 debe ser menor o igual a seis segundos.⁸

Preparación de la muestra

La muestra se guardó durante 4 h entre 0 y 5 °C, con el fin de evitar la pérdida de los componentes más ligeros. Posteriormente, se agitó la porción de ensayo hasta homogenizarla, se tomaron 100 mL y se le añadieron 3 g de cloruro de calcio anhidro para eliminar el agua que pudiera estar presente, se agitó vigorosamente y se trasvasaron 10 g de muestra en volumétrico de 25 mL, se añadió 1 g de la mezcla de estándar interno (n-hexadecano, n-heptadecano, n-octadecano y n-nonadecano), se diluyó con disulfuro de carbono hasta completar el volumen y se agitó fuertemente durante 3 min .

Se realizó una corrida en blanco del disolvente y otra de la mezcla de patrones de calibración de acuerdo con las condiciones cromatográficas establecidas (Tabla 1). Se inyectaron en el cromatógrafo 0,5 μ L (muestra + estándar interno) en las mismas condiciones que el blanco y los patrones de calibración (ASTM D5307-07).⁸

Se preparó un segundo volumétrico a partir de la disolución de 10 g de crudo deshidratado en disulfuro de carbono hasta 25 mL y se inyectó en el cromatógrafo 0,5 μ L . Esta disolución se usó para determinar las fracciones del crudo sin estándar interno.

Después de obtenidas las corridas cromatográficas del crudo solo y del crudo + estándar interno, se restó a cada una la corrida del blanco o línea base con el fin de determinar el porcentaje en peso y volumen de cada

Tabla 1. Condiciones cromatográficas empleadas por los laboratorios.

Parámetros	ASTM	Equipo	
	D 5307	1	2
Columna	Relleno	Semicapilar	Capilar
Largo de la columna (m)	0,610	15	50
Diámetro de la columna (mm)	3,17	0,53	0,25
Fase estacionaria	3 % DMPS	100 % DMPS	100 % DMPS
Temperatura inicial en la columna (°C)	-30	30	30
Velocidad de calentamiento (°C/min)	10	10	10
Temperatura final (°C)	350	320	320
Gas portador	Helio	Hidrógeno	Hidrógeno
Flujo del gas portador (mL/min)	20	3,3	1,6
Temperatura en el detector (°C)	380	350	350
Detector utilizado	FID	FID	FID
Temperatura en el Inyector (°C)	375	340	340
Volumen de muestra (μ L)	1	0.5	0.5

DMPS Dimetilpolisiloxano. FID Detector de ionización de llama (Flame ionization detector). En ambos casos, se utilizó el programa de adquisición y procesamiento de datos Clarity Versión 2.6.6.574 de 2000-2007.

fracción, además de estimar la cantidad de residuo presente en la muestra ensayada.

El procedimiento anteriormente descrito se le aplicó a las cinco muestras diferentes de Crudo Mesa 30 importado desde Venezuela.

Se realizaron las pruebas de resolución de la columna empleada, el cálculo de los factores de respuesta, repetibilidad y reproducibilidad de los tiempos de retención.⁶

Distribución de las fracciones del crudo

Se determinó el área total eluida en ambos cromatogramas hasta 510 °C, así como las áreas correspondientes a la zona donde eluyeron las parafinas utilizadas como estándar interno (C16 – C19) y el área correspondiente a la muestra no eluida por encima de 510 °C.

Se calculó la fracción másica del estándar interno en la mezcla de la forma siguiente:

$$W = \frac{I}{(S + I)}$$

donde:

W fracción másica del estándar interno.

I masa (g) del estándar interno.

S masa de muestra (g).

Se determinó la relación de áreas (hasta 510 °C) del cromatograma de crudo solo y del crudo + estándar interno como sigue:

$$r = (B - BIS) / (A - AIS)$$

donde:

r Relación de áreas.

A Área total hasta 510 °C.

AIS Área del segmento donde eluye el estándar interno.

B Área total hasta 510 °C.

BIS Área del segmento donde eluye el estándar interno.

Teniendo la fracción másica del estándar y la relación de áreas de un cromatograma respecto al otro se calculó el área teórica total del crudo con el empleo de la expresión siguiente:

$$T = [(AIS \times r) - BIS] / [(1 - w) / w]$$

En la que T es el área total teórica, la cual sirvió de base para obtener el porcentaje de residuo (RES) por encima de los 510 °C teniendo en cuenta la expresión siguiente:

$$RES = 100 - [(B/T) \cdot 100]$$

Por último, se determinaron los porcentajes de área de cada intervalo de ebullición a través de la multiplicación de las áreas de cada fracción por 100 y su división por el área total teórica (T).⁷

Análisis estadístico

Precisión en condiciones de repetibilidad y reproducibilidad

Repetibilidad. Se realizaron 20 determinaciones por el mismo operador, con la misma muestra (crudo de importación B/T Myron C con registro de entrada al laboratorio 13210), bajo las mismas condiciones de ensayo.

Reproducibilidad. Se realizaron 20 determinaciones en diferentes laboratorios (INISAV y refinería “Nico López”) con diferentes operadores y se utilizó el mismo crudo importado.

En la comparación de los resultados obtenidos por el CEINPET, suministrador y el laboratorio de la refinería “Nico López” en la determinación de las fracciones del petróleo crudo, se realizó un diseño de experimentos completamente aleatorizado para posteriormente ejecutar un análisis de varianza para demostrar la no existencia de diferencias significativas entre los resultados reportados.¹⁰

La homogeneidad de las dispersiones de las diferentes muestras analizadas fue verificada por la prueba de Cochran y por la de Bartlett.

Mediante un análisis de varianza se examinó si existían o no diferencias significativas entre una serie de medias muestrales mediante la prueba de estimación múltiple para posteriormente demostrar la aleatoriedad de los residuos.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Resultados de la prueba de resolución de la columna cromatográfica.

El resultado de la prueba de resolución realizada en los laboratorios del INISAV y la refinería “Nico López”, demostró la capacidad de ambas columnas cromatográficas de separar a dos solutos con tiempos de retención semejantes (Tablas 2 y 3).

Resultados del cálculo de los factores de respuesta

La norma ASTM D5307-07⁷ señala que para poder realizar las corridas del crudo los resultados del factor de respuesta de cada n-parafina con respecto al hexadecano, solo puede desviarse de la unidad en un diez por ciento.

Los factores de respuesta obtenidos tanto en el laboratorio del INISAV como en el de la refinería “Nico López” estuvieron entre 0,9 y 1,1. por lo que es posible emplear este método cromatográfico para la determinación de las fracciones del petróleo crudo (Tablas 4 y 5).

Obtención de la curva de calibración

Se obtuvo la curva de calibración teniendo en cuenta la temperatura de ebullición de cada una de las n-parafinas utilizadas y sus correspondientes tiempos de retención (Fig. 1).

Resultados de repetibilidad en la curva de calibración

Los resultados revelaron que el sistema cromatográfico escogido fue lo suficientemente repetible cuando se realizaron dos corridas consecutivas de la mezcla de n-parafinas y los tiempos de retención de cada uno comparados entre una determinación y otra, no excedieron los seis segundos (Tabla 6) establecidos por la norma.⁷

Determinación de las fracciones del crudo

Se realizaron las corridas cromatográficas de la disolución estándar de n-parafinas, del crudo solo y del crudo + estándar interno respectivamente para determinar el porcentaje de nafta, turbo, diesel, gasóleo de vacío (VGO) y residuo presentes en los 5 crudos (Mesa 30) importados (Fig. 2).

Se pudo observar que los resultados obtenidos por el método cromatográfico fueron similares a los de la TBP, lo que corroboró el estudio estadístico realizado, en el que el análisis de varianza demostró que no existían diferencias significativas entre los resultados de ambos métodos empleados para la determinación de los porcentajes en volumen de las fracciones del crudo (Tabla 7).

Tabla 2. Resultados de la prueba de resolución de la columna cromatográfica en el laboratorio de la refinería “Nico López”.

Compuesto	Tiempo de retención (s)	Ancho a mitad del pico	Resolución
Hexadecano	802,5	6,8	10,8
Octadecano	926,5	6,7	

Tabla 3. Resultados de la prueba de resolución de la columna cromatográfica en el laboratorio del INISAV.

Compuesto	Tiempo de retención (s)	Ancho a mitad del pico	Resolución
Hexadecano	798,0	7,6	10,0
Octadecano	922,0	6,9	

Tabla 4. Factores de respuesta en el laboratorio del INISAV.

n-Parafinas	Tiempo de retención (min)	Área (mV)	Masa (mg)	Factor de respuesta
Undecano	7,108	17 427 988	5,3	0,91
Hexadecano	13,375	13 436 908	4,5	1,00
Docosano	19,000	12 261 720	4,2	1,02
Tetracosano	20,558	11 985 170	4,3	1,07
Dotriacontano	25,717	10 339 170	3,8	1,10
Tetracontano	29,992	10 411 523	3,8	1,09

Tabla 5. Factor de respuesta en el laboratorio de la refinería “Nico López”.

n-Parafinas	Tiempo de retención (min)	Área (mV)	Masa (mg)	Factor de respuesta
Undecano	7,111	17 427 980	5,4	0,95
Hexadecano	13,378	13 436 902	4,4	1,00
Docosano	19,003	12 261 725	4,3	1,07
Tetracosano	20,561	11 985 169	4,2	1,07
Dotriacontano	25,720	10 339 178	3,7	1,09
Tetracontano	29,995	10 411 527	3,7	1,09

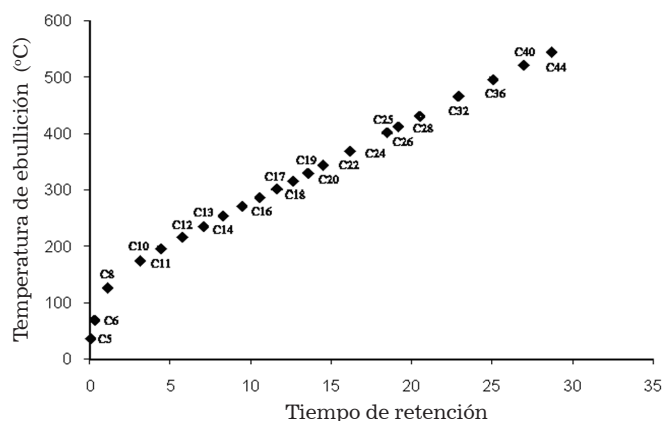


Fig. 1. Curva de calibración obtenida para n-parafinas (C5-C44).

Tabla 6. Repetibilidad del tiempo de retención en la curva de calibración.

n-Parafinas	Punto de ebullición (°C)	Equipo 2		Equipo 1			
		Tiempo de retención (s)		Tiempo de retención (s)			
C5	36	2,0	2,0	0,0	4,5	5,7	1,2
C6	69	17,0	16,1	0,9	18,5	20,0	1,5
C8	126	63,5	62,6	0,8	63,5	64,9	1,4
C10	174	184,0	183,1	1,0	182,5	184,1	1,6
C11	196	262,5	260,9	1,6	259,5	261,4	1,9
C12	216	342,5	341,2	1,3	338,5	340,4	1,9
C13	235	420,0	418,4	1,6	416,0	417,7	1,7
C14	254	494,0	492,6	1,4	490,0	491,7	1,7
C15	271	564,5	563,3	1,1	560,0	561,4	1,4
C16	287	630,5	628,5	2,0	626,0	627,7	1,7
C17	302	693,5	691,4	2,1	689,5	691,3	1,7
C18	316	753,5	750,7	2,8	749,5	751,4	1,9
C19	330	810,5	807,3	3,2	807,0	808,5	1,5
C20	344	865,0	861,7	3,4	860,5	862,4	1,9
C22	369	966,5	963,0	3,5	963,0	964,8	1,8
C24	391	1 059,5	1 056,2	3,2	1 056,0	1 057,7	1,7
C25	402	1 103,0	1 100,0	3,0	1 100,5	1 102,3	1,7
C26	412	1 146,0	1 143,0	3,0	1 141,5	1 144,2	2,7
C28	431	1 225,5	1 222,3	3,2	1 221,5	1 224,1	2,6
C32	466	1 369,5	1 366,4	3,1	1 366,5	1 368,7	2,2
C36	496	1 498,5	1 495,4	3,1	1 494,0	1 496,3	2,3
C40	522	1 612,5	1 609,4	3,1	1 608,5	1 610,6	2,2
C44	545	1 716,0	1 712,4	3,6	1 711,5	1 713,7	2,2

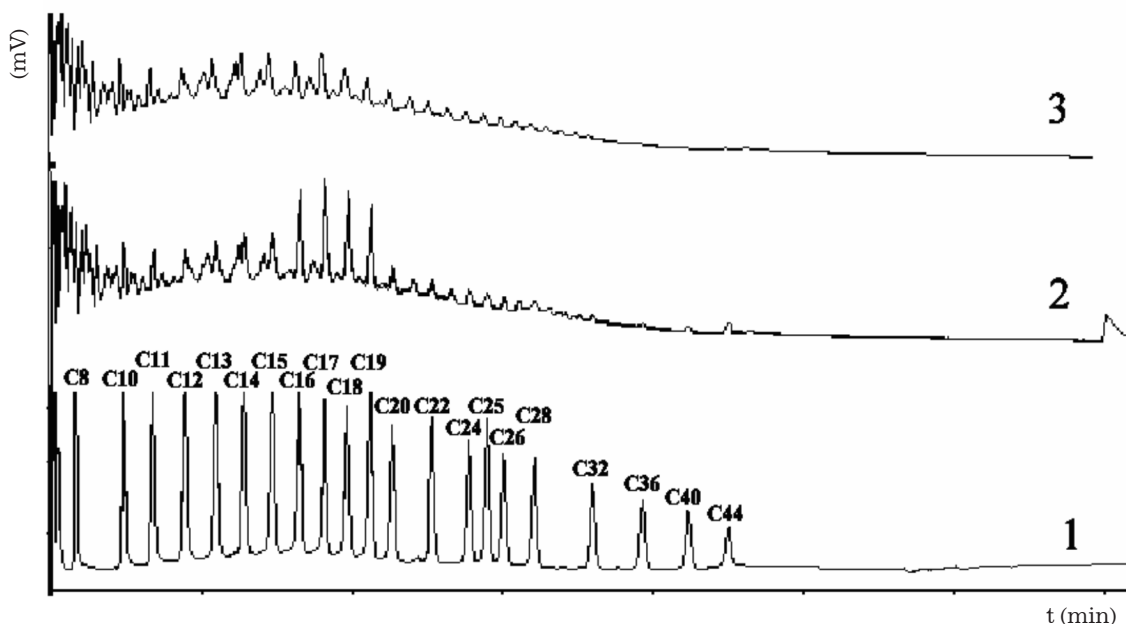


Fig. 2. Cromatogramas: (1) disolución estándar de n-parafinas; (2) crudo de petróleo + patrón interno y (3) crudo de petróleo.

Análisis estadístico

El análisis estadístico demostró que los datos correspondientes a los diferentes crudos estudiados en los laboratorios provenían de una distribución normal a un nivel de confianza del 95 % ($p < 0,05$) (Tabla 8).

Asimismo, la prueba de homogeneidad de varianzas realizada mediante las pruebas estadísticas de Cochran C, Bartlett, Hartley y Levene demostró que las desviaciones estándar para los resultados correspondientes a los diferentes crudos estudiados en los dos laboratorios

Tabla 7. Distribución de las diferentes fracciones en las muestras de crudo.

Crudo		Fracciones				
		Nafta	Turbo	Diesel	VGO	Residuo
		Temperatura (°C)				
		150	260	350	510	> 510
		% volumen				
Mesa 30	Suministrador	16,19	19,34	16,39	24,47	23,61
# 13210	TBP	21,18	18,29	15,92	23,72	20,89
B/T: Myron C	Cromatografía	22,69	18,43	15,93	24,92	18,02
Mesa 30	Suministrador	16,19	19,34	16,39	24,47	23,61
# 14612	TBP	20,20	15,63	17,30	26,01	20,86
B/T: Moon Light	Cromatografía	20,41	15,59	17,34	27,05	19,60
Importado	Suministrador	19,6	15,86	19,32	27,66	17,56
# 1259	TBP	16,88	18,78	20,18	26,77	17,39
TK-20 B/T: Bromeas	Cromatografía	19,62	15,97	19,40	27,60	17,40
Mesa 30	Suministrador	19,34	16,19	16,39	24,47	23,61
# 33034	TBP	20,22	18,85	17,15	27,34	16,44
B/T: Samaría	Cromatografía	20,28	15,48	17,22	27,03	19,97
Mesa 30	Suministrador	19,73	16,05	19,57	27,12	17,53
# 5238	TBP	22,49	14,50	16,90	27,67	18,44
B/T: Samaría	Cromatografía	19,76	16,09	19,54	27,56	17,04

Tabla 8. Resultados de la prueba de normalidad.

Estadísticos		Crudo				
		13210	14612	1259	33034	5238
Chi-cuadrado	CEINPET	4,8	2,0	4,8	4,8	4,8
				P		
		0,308 441	0,735 759	0,308 441	0,308 441	0,308 441
	Suministrador	4,8	4,8	4,8	7,6	4,8
				P		
		0,308 441	0,308 441	0,308 441	0,107 38	0,308 441
Shapiro-Wilks	Refinería "Nico López"	4,8	7,6	7,6	7,6	7,6
				P		
		0,308 441	0,107 38	0,107 38	0,107 38	0,107 38
	CEINPET	0,971 942	0,951 079	0,821 853	0,950 952	0,838 63
				P		
		0,878 286	0,750 861	0,118 526	0,750 006	0,158 164
Shapiro-Wilks	Suministrador	0,860 58	0,860 58	0,843 302	0,856 565	0,860 58
				P		
		0,227 125	0,227 125	0,171 109	0,212 912	0,227 125
	Refinería "Nico López"	0,927 316	0,912 493	0,840 771	0,841 527	0,911 914
				P		
		0,582 795	0,484 186	0,163 986	0,166 084	0,480 68

CEINPET Centro de Investigaciones del Petróleo.

fueron iguales, es decir, no existían diferencias significativas entre las desviaciones estándar a un nivel de confianza del 95 % ($p < 0,5$).

De la misma manera, el análisis de varianza mediante las pruebas de ANOVA y de múltiple rango de Duncan de los resultados correspondientes a los crudos estudiados

demonstró la no existencia de diferencias significativas entre las medias respectivas para un nivel de confianza de un 99 %.

Análisis de residuos

El análisis de los residuos demostró que se encontraban distribuidos en forma aleatoria (Fig. 3), es decir,

que no se apreció ninguna tendencia en los valores, lo que reveló la validez del método empleado y que el experimento fue bien diseñado. Los resultados fueron similares para todas las muestras de crudo.

CONCLUSIONES

Se determinó el intervalo de distribución de puntos de ebullición en el petróleo crudo por cromatografía gaseosa.

El método cromatográfico ensayado resulta repetible y reproducible.

Los resultados de la destilación simulada por cromatografía gaseosa obtenidos mediante la modificación de la norma ASTM D 5307-07 son similares a los del verdadero punto de ebullición (ASTM D 2892-05), por lo que el método diseñado puede ser implantado en los laboratorios de las refinerías de Cuba para la determinación de las fracciones del crudo de petróleo con la ventaja de que es un método más rápido y mucho menos consumidor de muestra que el método TBP.

BIBLIOGRAFÍA

1. Leburne G. Chimie des hydrocarbures, Paris, France: Editions Technip: 1978:p.6-14.
2. Aderson E.V. Optimism returns to Mexico's petrochemical industry, Chemical Engineering News, Mexico, 1986:p.147.
3. Gra R. Martínez V., Mederos R., Margined J. Identificación de petróleos crudos por cromatografía gaseosa de alta resolución. Revista CENIC Ciencias Químicas. 1987;18(2-3):126.
4. De Andrade Ferreira A. y De Aquino Neto R. A Destilação Simulada na Industria do Petróleo. Quimica Nova. 2005;28(3): 478-82.

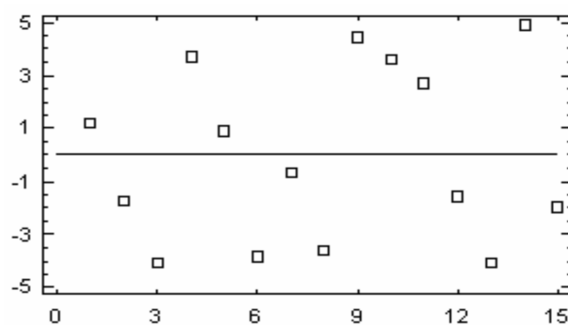


Fig. 3. Análisis de los residuos del Crudo Mesa 30 No. 13210. Representa un ejemplo del análisis realizado en cada muestra.

5. Coe D. High Temperature Simulated Distillation of Heavy Vacuum Residues and Crudes. Varian Application Note Number 55, GC55:0595, Varian Chromatography Systems, 2010.
6. ASTM D2892-05: Standard Test Method for Distillation of Crude Petroleum (15-Theoretical Plate Column).
7. ASTM D86-05: Standard Test Method for Distillation of Petroleum Products at Atmospheric Pressure.
8. ASTM D5307-07: Standard Test Method for Determination of Boiling Distribution of Crude Petroleum by Gas Chromatography.
9. ASTM D4057-06: Standard Practice for Manual Sampling of Petroleum and Petroleum Products.
10. Becerra EA. Estadística y Diseño de experimentos, Facultad de Química, Universidad de La Habana, 2006.