

CARACTERIZACIÓN FÍSICO-QUÍMICA DE NAFTAS PRODUCIDAS EN LA REFINERÍA ESTATAL DE ESMERALDAS, MEDIANTE CROMATOGRAFÍA DE GASES

Danny Sinche, Andrés De La Rosa
danny19_07@hotmail.com; anferdelarosa@hotmail.com

Universidad Central del Ecuador. Facultad de Ingeniería Química. Casilla 17-01-3972

Recibido: 10 febrero 2013

Aceptado: 15 marzo 2013

RESUMEN

Se caracterizaron las naftas que produce la Refinería Estatal de Esmeraldas por medio de un análisis cromatográfico y se compararon los resultados con los datos de propiedades físicas obtenidos por medio de ensayos ASTM no cromatográficos.

Se tomaron tres muestras de las naftas en refinería, siguiendo un procedimiento normalizado de muestreo, estas se transportaron en refrigeración para que los componentes volátiles se conserven. Manteniendo fría la muestra, se tomó dos mililitros de ella, para ser sometida al método cromatográfico, y el resto de la muestra se utilizó para hacer ensayos ASTM de: destilación, densidad API y presión de vapor. Del método cromatográfico se obtuvo la identificación y cuantificación de los constituyentes de la muestra, además de propiedades físicas calculadas a partir de la composición de ésta.

Los resultados del método cromatográfico son de gran valía para el control de operación en refinería y, además, proporcionan una caracterización más detallada de los componentes de la nafta (C3-C13), que los obtenidos a partir de ensayos básicos ASTM.

PALABRAS CLAVES: Naftas; cromatografía de gases; análisis de hidrocarburos; caracterización físico-química; Refinería Estatal de Esmeraldas.

ABSTRACT

The naphthas produced by the Esmeraldas' State Refinery were characterized by chromatographic analysis and these results were compared with the physical properties data obtained by no chromatographic ASTM tests.

The naphthas' samples were taken at three different times from the refinery, following a standard procedure of sampling. These were transported on a cooling system to ensure that volatile components are retained. Two milliliters of the sample were taken for the GC method; the remaining of it was used for ASTM tests of: distillation, API gravity and vapor pressure. The identification and quantification of the constituents of the sample were obtained by the Chromatographic method, and the physical properties were calculated from the composition of this sample.

The results of the chromatographic method are of great value for the refinery operator control and also provide a more detailed characterization of the components of naphtha (C3-C13) than the basic tests ASTM.

KEYWORDS: Naphtha; gas chromatography; hydrocarbon analysis; physico-chemical characterization; Esmeraldas' State Refinery.

1. INTRODUCCIÓN

La caracterización química de naftas es de interés de muchas instancias nacionales y locales. La Facultad de Ingeniería Química de la Universidad Central del Ecuador es una de las instituciones donde se han realizado varios trabajos de investigación sobre productos derivados del petróleo. Una caracterización detallada de la composición química de las naftas producidas en la Refinería Estatal de Esmeraldas presenta cierto grado de dificultad debido a que son mezclas complejas, formadas por una gran variedad de hidrocarburos parafínicos, nafténicos, olefínicos y aromáticos. Aunque la destilación y los análisis clásicos de los productos proporcionan buena información, el desarrollo de nuevas tecnologías en cromatografía permite generar información ágil y confiable para conocer con exactitud la composición química de naftas por medio de un método más sencillo, con lo cual también se lograría verificar los resultados de los métodos tradicionales de análisis.

Generar esta información para la Refinería Estatal de Esmeraldas resultaría muy útil en la valoración de crudos, la predicción de propiedades físicas de gasolinas, el control y evaluación de procesos de refinación, la evaluación de la calidad del producto.

2. MEDIDA DE HIDROCARBUROS CONTENIDOS EN UNA GASOLINA POR CROMATOGRAFÍA DE GASES

La resolución de las columnas capilares permite hoy en día la separación de todos los componentes principales de una gasolina de

destilación directa. Las fases estacionarias más utilizadas son a base de siliconas, que dan un orden de elución de los hidrocarburos próximo al orden creciente de sus puntos de ebullición. En la cromatografía en fase gaseosa, al no ser un método de identificación, se deben identificar los componentes después de separarlos en la columna capilar. Esto se realiza acoplado dicha columna a un espectrómetro de masas, que permitirá la identificación de los compuestos por comparación con el catálogo de espectros. Pero se necesita realizar un trabajo considerable (una gasolina contiene alrededor de 200 compuestos) que no se puede repetir de una forma regular.

Por ello, los analistas han desarrollado técnicas que permiten identificar los componentes a partir de índices que relacionan su tiempo de retención en la columna con los de las parafinas normales (índices de Kovats).

2.1 Identificación de componentes por DHA método ASTM D 5134

Este método de ensayo cubre la determinación de hidrocarburos componentes de naftas de petróleo. Componentes que eluyen después de n-nonano (T_b 150,8 °C) se determina como un solo grupo. Este método de ensayo es aplicable a mezclas líquidas de hidrocarburos libres de olefinas (<2% olefinas por volumen de líquido) incluyendo naftas vírgenes, reformados y alquilados.

3. MATERIALES Y MÉTODOS

El estudio de las naftas que produce la Refinería Estatal de Esmeraldas fue realizado por

medio de un análisis cromatográfico y se compararon los resultados, con los datos de las propiedades físicas obtenidos por medio de ensayos ASTM no cromatográficos.

Los ensayos realizados fueron los siguientes:

- Muestreo del petróleo crudo y sus derivados. ASTM D 4057, INEN 930.
- Densidad API de petróleo crudo y productos del petróleo por el método del hidrómetro. ASTM D 287.
- Presión de vapor de productos de petróleo. Método Reid, ASTM D 323.
- Destilación de productos del petróleo a presión atmosférica. ASTM D 86.
- Análisis cromatográfico DHA. ASTM D 5134.

4. RESULTADOS

A continuación se indican los resultados obtenidos

Tabla 1. Número de componentes en las naftas

NÚMERO DE COMPONENTES						
Nafta liviana NC1	Nafta liviana NC2	Nafta Pesada NC1	Nafta Pesada NC2	Nafta Viscorred.	Nafta FCC	Nafta CCR
25	24	162	164	135	170	206

NC: Proceso no catalítico

FCC: Craqueo catalítico fluidizado

CCR: Reformado catalítico

Tabla 2. Número de octano por cromatografía

NÚMERO DE OCTANO CALCULADO							
	Nafta liviana NC1	Nafta liviana NC2	Nafta Pesada NC1	Nafta Pesada NC2	Nafta Viscorred.	Nafta FCC	Nafta CCR
Muestra1	76,9	75,7	69,9	69,9	74,8	89,6	-
Muestra 2	77,9	70,9	72,5	70,8	-	-	78,6
Muestra.3	76,3	78,4	71,4	70,6	73,5	90,2	85,0
PROMEDIO	77,1	75,0	71,3	70,4	74,1	89,9	81,8

Tabla 3. Análisis PIONA de gasolina súper

Gasolina súper %vol.					
RON	n-parafinas	Isoparafinas	Olefinas	Nafténicos	Aromáticos
90	8,4	46,7	12,2	12,8	19,9
91	10,5	41,9	13,5	11,2	22,7

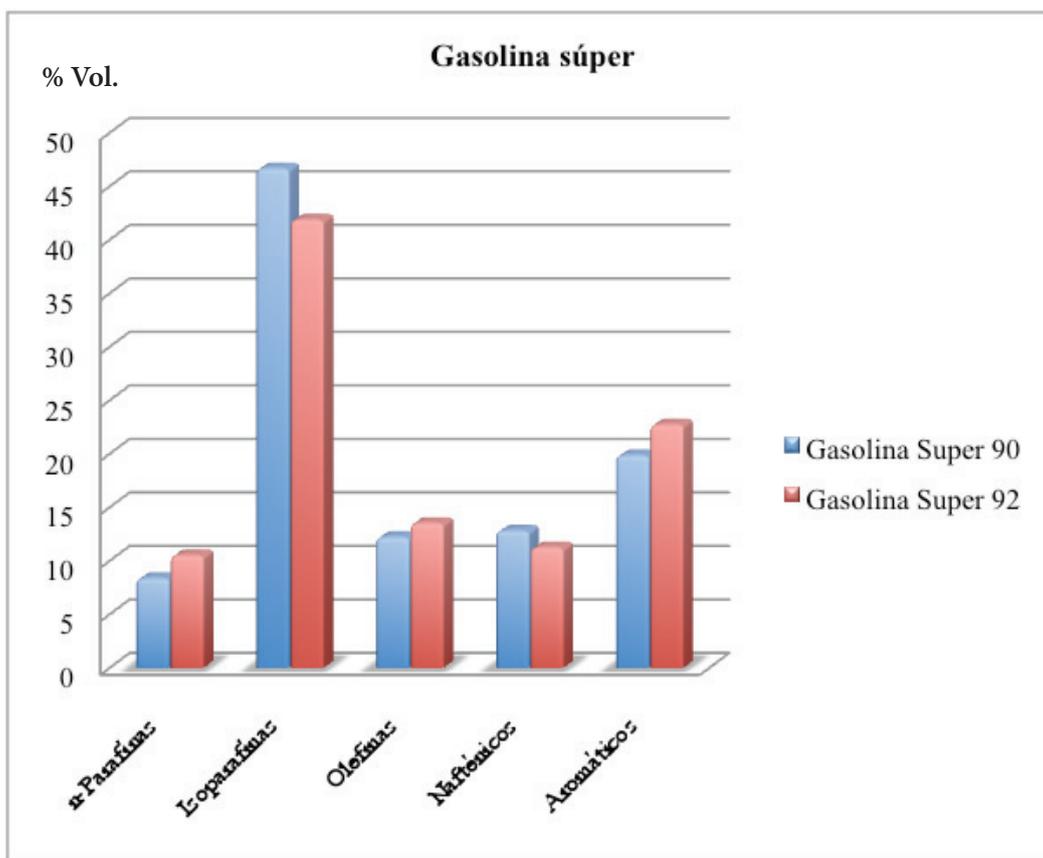


Figura 1. Análisis PIONA de gasolina súper

Tabla 4. Análisis PIONA de gasolina extra

Gasolina Extra % vol					
RON	n-parafinas	Isoparafinas	Olefinas	Nafténicos	Aromáticos
81	12,5	44,4	6,8	21,2	15,0
87	13,5	41,7	10,1	14,8	19,9

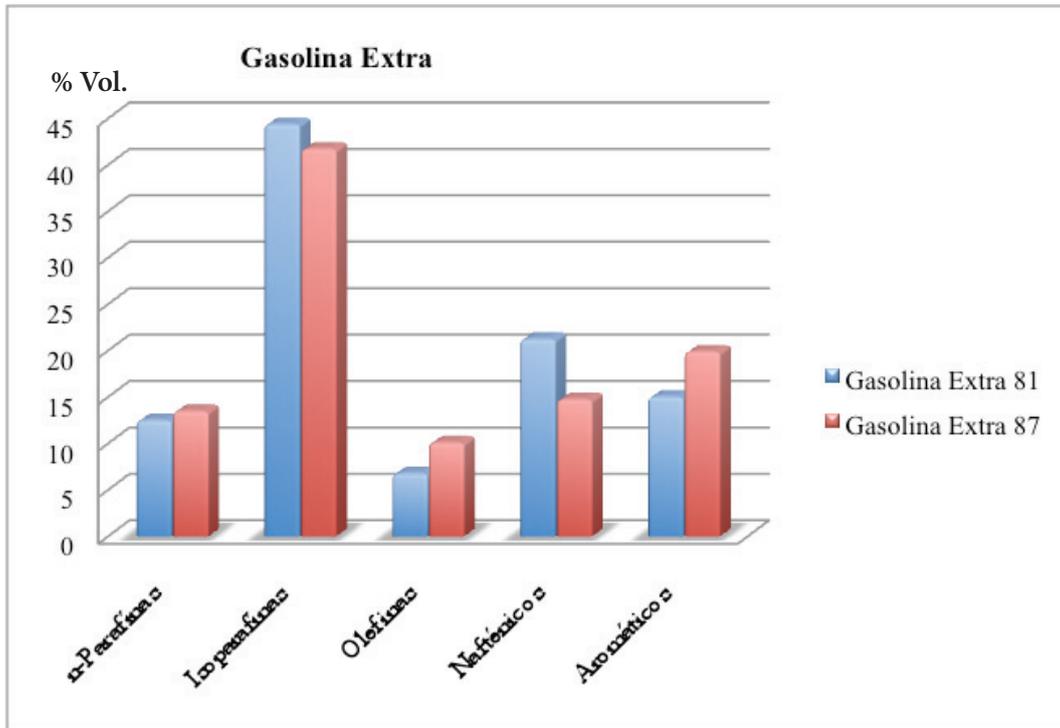


Figura 2. Análisis PIONA de gasolina extra

Tabla 5. Correlación entre destilación TBP-ASTM D 86

Nafta CCR		
T, °C		
%V	T _{ASTM}	T _{TBP}
IBP	70	28
10	89	63
30	104	92
50	123	121
70	147	153
90	166	177
FBP	188	201

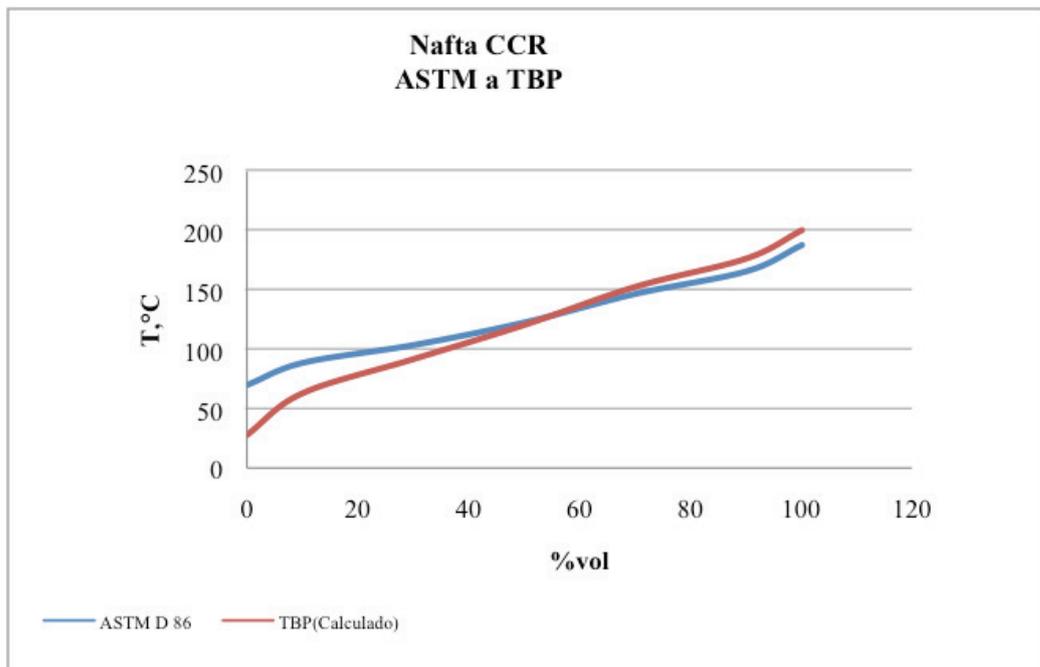


Figura 3. Correlación destilación TBP-ASTM D 86

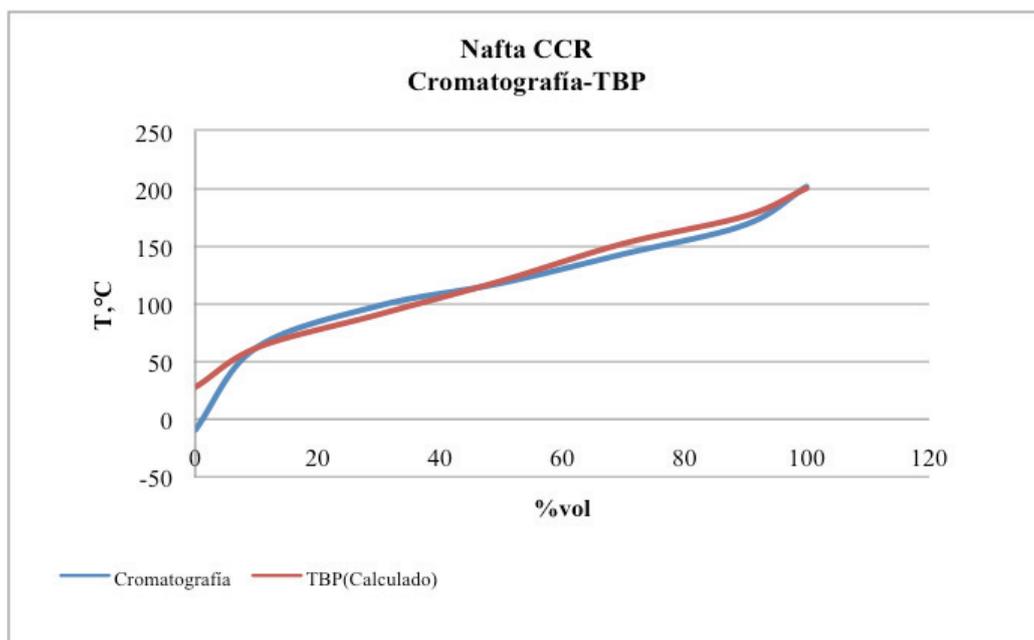


Figura 4. Cromatografía-Destilación TBP

5. DISCUSIÓN

- Los análisis cromatográficos realizados a las muestras proporcionan la composición química de las mismas, en la que los constituyentes quedan identificados y cuantificados, pero no es su totalidad en algunos casos, ya que el programa de procesamiento de datos utilizado (DHA plus versión 07.06.00), cuenta con una base de datos limitada de 330 componentes. Es por ello que cuando la nafta tiene un gran número de picos en el cromatograma, es muy posible que existan varios de ellos que no puedan ser asociados con un componente de la base de datos.
- Al representar por medio de una gráfica la distribución de puntos de ebullición que reporta el cromatógrafo, se obtiene una curva con pequeñas ondulaciones en ciertas partes, debido a que los datos de temperatura en función del porcentaje de recuperado, son valores calculados a partir de la composición de las muestras. Si comparamos las curvas obtenidas de cromatografía y del método de destilación ASTM D 86, se parecía que para las naftas livianas las curvas difieren hasta el 70% de recuperado, de ahí en adelante las curvas aproximadamente se superponen, lo que se debe a que la columna cromatográfica tiene una gran eficiencia y por ello separa e identifica a los componentes muy livianos (propano, butano, i-butano, etc.) y demás constituyentes, es por ello que la curva de destilación obtenida por este método se asemeja a una destilación TBP.
- El método cromatográfico, a pesar de utilizar una columna capilar que posee una gran eficiencia para separar los componentes, tiene la limitación de no separar las olefinas de un número de átomos de carbono superior a ocho, debido a que por encima de este valor el número de isómeros crece rápidamente con la posición del doble enlace, las ramificaciones y los isómeros cis-trans. Además, las olefinas coeluyen con algunas parafinas, iso-parafinas, por lo que la identificación de componentes

para mezclas de gran variedad de constituyentes la identificación, separación y cuantificación no es 100% fiable. Se tiene este inconveniente en las naftas que provienen de FCC y del proceso de viscorreducción.

6. CONCLUSIONES

- La cantidad de componentes identificados depende de la complejidad de la nafta y por ello del proceso del cual se la obtiene. Las naftas livianas y pesadas que provienen de la destilación atmosférica del petróleo presentan una identificación completa de sus constituyentes, no siendo así aquellas que provienen de procesos catalíticos y de craqueo térmico.
- Las propiedades físicas de las muestras calculadas a partir de la identificación y cuantificación de los componentes, son aproximaciones que, mientras mayor sea la cantidad de componentes identificados, más se aproximan a los valores de los datos obtenidos de los ensayos no cromatográficos.
- Las gasolinas súper y extra de nuevo octanaje que se comercializan en el país tienen un aumento en el contenido de hidrocarburos aromáticos y olefínicos, con respecto a las anteriores, razón por la cual se tiene un incremento del número de octano.
- La nafta del proceso de craqueo catalítico fluidizado está constituida por una mezcla de 170 hidrocarburos aproximadamente. La nafta reformada es la que mayor cantidad de hidrocarburos presenta en su composición teniendo aproximadamente 206 hidrocarburos.
- Las naftas de FCC y CCR, son corrientes constituidas por hidrocarburos que van desde los tres átomos de carbono hasta componentes con trece carbonos, existiendo en gran cantidad hidrocarburos insaturados, tanto cíclicos, lineales y ramificados, como resultado del proceso catalítico del que provienen respectivamente.

AGRADECIMIENTO

A los directivos de la Refinería Estatal de Esmeraldas por el apoyo brindado durante la ejecución del trabajo.

BIBLIOGRAFÍA

- AC. ANALYTICAL Control by PAC, AC DHA. Operator Manual Version 2007/2.2. Houston, 2007.
- CHRISTIE, William W. *Gas Chromatography and Lipids*, Chapter 3 [en línea]. 2012. [fecha de consulta: 05 de mayo del 2012]. Disponible en: http://lipidlibrary.aocs.org/gc_lipid/03_theor/index.htm
- MAXWELL, J.B. *Data Book On Hydrocarbons*. Ninth edition. Florida: Robert E. Krieger Publishing Company, Inc., 1977.
- IUPAC. *Nomenclatura para Cromatografía* [en línea]. Madrid, 1995. [fecha de consulta: 05 de mayo de 2012]. Disponible en: http://www.secyta.org/secyta/documentos/nomenclatura/Libro_Completo_Nomenclatura.pdf
- UNIVERSIDAD CENTRAL DE VENEZUELA. *Guía para cromatografía* [en línea]. Caracas. 2008. [fecha de consulta: 10 de abril de 2012]. Disponible en: <http://www.ciens.ucv.ve:8080/generador/sites/LIAPregrado/archivos/Guia%20para%20cromatografia.pdf>
- SKOOG, Douglas; HOLLER, F. James; NIEMAN, Timothy. *Principios de Análisis Instrumental*. Quinta edición. Madrid: Mc Graw Hill, 2001. 1004 p.
- WAUQUIER, J.P. *El Refino del Petróleo, Petróleo crudo, Productos petrolíferos, Esquemas de Fabricación*. Vol.1. Traducida del francés. Madrid: Editorial Edígrafos S.A., 2004. 461 p.