

Universidad
Autónoma
Metropolitana



Casa abierta al tiempo **Azcapotzalco**

CIENCIAS BÁSICAS E INGENIERÍA
LICENCIATURA EN INGENIERÍA QUÍMICA
PROPUESTA DE PROYECTO DE INTEGRACIÓN
EN INGENIERÍA QUÍMICA

TÍTULO:

REPRESENTACIÓN DE CRUDO MAYA CON COMPUESTOS MODELO PARA
LA COMPARACIÓN DEL EFECTO PIROLITICO DE DESTILADOS LIGEROS
PRIMARIOS

Proyecto de Investigación
Trimestre 14O

ALUMNO:

Villagrán Gutiérrez Guillermo

Matricula: 205304702

ASESORES:

Dr. Dávila Gómez José Ángel
Departamento de Energía
Asesor Interno

Mtro. Rizo Acosta Pavel
Asesor Externo

DICIEMBRE 2014

Nosotros, el Dr. Dávila Gómez José Ángel y el Mtro. Rizo Acosta Pavel declaramos que aprobamos el contenido del presente Reporte de Proyecto de Integración y damos nuestra autorización para su publicación en la Biblioteca Digital, así como en el Repositorio Institucional de la UAM Azcapotzalco.

Yo, Villagrán Gutiérrez Guillermo, doy mi autorización a la Coordinación de Servicios Información de la Universidad Autónoma Metropolitana, Unidad Azcapotzalco, para publicar el presente documento en la Biblioteca Digital, así como en el Repositorio Institucional de la UAM Azcapotzalco.

RESUMEN

El petróleo, como es bien sabido, es uno de los recursos energéticos más importante a nivel mundial y un motor importante del movimiento económico. En México, la extracción de los crudos Olmeca e ~~Itsmo~~ Istmo, por tener un bajo contenido de azufre, han hecho que sean productos apropiados de exportación, mientras que el crudo Maya, por su elevado contenido de azufre y contar con poco rendimiento en gasolinas, sea señalado como una alternativa para el consumo nacional, ~~además de contar con un poco rendimiento en gasolinas.~~

~~Es sabido. Por~~ estudios anteriores es sabida, la importancia y el efecto que da lugar la recirculación de destilados ligeros a la zona de agotamiento, formando compuestos de pirólisis y de más ligeros a través del craqueo pirolítico, esto ~~debido a la~~ recombinación de las fracciones del crudo, acompañada de la hidrosulfuración, ~~este proceso es difícil de explicar debido a la peculiar característica del crudo Maya empleado que deriva de la composición de los lotes del mismo.~~

Es por tal motivo, que este proyecto busca contribuir con bases para el estudio del efecto pirolítico que sufren ~~los las~~ naftas de crudo Mayas por efecto del craqueo térmico; estos es, a partir de la caracterización-representación de esta fracción-crudo con moléculas modelo; lo que permitirá la recirculación de destilados ligeros a la zona de pirólisis, a una temperatura de más de 170-180°C y libre de metales catalíticos.

Para dicha caracterización, la nafta del crudo maya obtenida por destilación diferencial se ha reproducido a partir de su análisis PIONA, con compuestos modelo, utilizando reactivos de laboratorio, para obtener una mezcla modelo-modelo-representativa para que posteriormente esfuese sometida a un proceso equiparable de destilación reactiva, obteniendo así como resultado para el análisis, sus curvas de destilación ASTM correspondientes ~~(TBP y Norma D86)~~, para así compararlas con las originalmente obtenidas de la fracción nafta del crudo Maya.

Esta comparación ~~ha proporcionado~~ información acerca del craqueo que sucede en la zona de ~~pirólisis~~ ~~pirolisis~~, ~~en ausencia respuestas de craqueo catalítico~~, en una destilación reactiva de una mezcla modelo ~~(a diferencia de la esperada en una destilación directa del crudo~~ ~~;~~ ~~cabe resaltar que en dicha zona solo está presente el “craqueo térmico”, pero para un crudo donde se encuentran tanto el “craqueo térmico” como y el “craqueo catalítico”,~~ ~~siendo este último el que más contribuye a la degradación de las moléculas.~~ ~~En ambos experimentos~~ En la destilación reactiva de este trabajo se, ha permitido confirmar una tendencia a la formación de hidrógeno (72%) y de olefinas ligeras (27%), siendo productos en mayor proporción de la fase gaseosa producida por degradación térmica, mientras que los destilados remanentes incrementan la temperatura de ebullición volumétrica de sus compuestos líquidos.

Este proyecto abre nuevas posibilidades de estudio para comprender mejor el mecanismo de la recombinación pirolítica de la cinética que se lleva a cabo en la degradación del crudo; así mismo, permite ~~indagar~~ ~~visualizar~~ ~~hacia~~ nuevos procesos de destilación reactiva sistemas para aumentar el rendimiento de los destilados ~~ligeros, en especial del crudo, maya.~~

INDICE

INTRODUCCIÓN..... 7

ANTECEDENTES..... 9

JUSTIFICACIÓN..... 14

OBJETIVO GENERAL..... 15

Objetivos Específicos 15

MARCO TEORICO 16

DESARROLLO DEL PROYECTO..... 21

Equipo y Montaje Experimental 20

RESULTADOS..... 23

ANÁLISIS Y DISCUSIÓN DE RESULTADOS..... 26

CONCLUSIONES..... 30

REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS..... 33

APÉNDICES..... 35

Apéndice I: Norma ASTM-D86 35

Apéndice II: CROMATOGRAFIA DE MASAS DE LOS GASES..... 38

INDICE DE FIGURAS.

FIGURA 1: Composición típica de crudos mexicanos	9
FIGURA 2: Esquema de la zona de pirólisis	10
FIGURA 3: Proceso de destilación del crudo	15
FIGURA 4: Sistema de destilación TBP y ASTM.....	19
FIGURA 5: Sistema de destilación reactiva	20
FIGURA 6: Curva TBP del n-Heptano.....	22
FIGURA 7: Curva TBP del Isooctano	22
FIGURA 8: Curva TBP del Ciclohexano.....	23
FIGURA 9: Curva TBP del Xileno.....	23
FIGURA 10: Curva ASTM de la mezcla modelo.....	24
FIGURA 11: Curva ASTM de la mezcla modelo en la destilación reactiva.....	24
FIGURA 12: Comparación ASTM de nafta y mezcla modelo.....	25
FIGURA 13: Comparación ASTM de la destilación extractiva y reactiva. Mezcla modelo.....	26
FIGURA 14: Comparación de destilado obtenido en la destilación extractiva y reactiva.....	26
FIGURA 15: Comparación ASTM de la nafta y mezcla modelo. Destilación reactiva.....	27

INDICE DE TABLAS.

TABLA 1: Tabla de densidades API.....	8
TABLA 2: Análisis PIONA de Nafta. Destilación <u>ExtractivaDiferencial</u>.....	11
TABLA 3: Análisis PIONA de Nafta. Destilación Reactiva.....	14
TABLA 4: Mecanismo de reacción de iniciación	17
TABLA 5: Mecanismo de reacción de propagación	17
TABLA 6: Análisis PIONA de Nafta por familia de Carbono	18
TABLA 7: Comparación de PIONA de Nafta entre la destilación extractiva y reactiva.....	18
TABLA 8: Condiciones para la prueba ASTM D-86.....	34
TABLA 9: Análisis de cromatografía de masas de los gases.....	36

INTRODUCCIÓN

Uno de los recursos energéticos más importantes de México son sus hidrocarburos, que se clasifican como Istmo, Maya y Olmeca; siendo el Olmeca el de ~~mejor mayor volatibilidad~~ calidad, seguido del Istmo y posteriormente del Maya; ~~siendo~~ éste último también el que cuenta con los niveles más altos de azufre y con un bajo rendimiento en gasolinas [1].

Con la idea de optimizar ~~el rendimiento~~ la utilidad del crudo Maya, se han realizado investigaciones para mejorar el rendimiento de los destilados de las fracciones ligeras de éste. Cabe mencionar que estos trabajos han permitido ~~indicar~~ resaltar la importancia y el efecto de recircular los destilados ligeros, de la zona de fraccionamiento a la zona de agotamiento, para formar compuestos más ~~ligeros homogéneos~~ a través del craqueo pirólítico, al producirse una recombinación de las fracciones del crudo acompañada de hidrodesulfuración ~~de mercaptanos~~; así también, han permitido seleccionar los compuestos representativos de las fracciones del crudo Maya [1,2].

El mecanismo señalado ~~sólo puede ser no puede ser bien~~ explicado mediante la representación del crudo con moléculas modelo, debido a la ~~peculiar característica~~ complejidad del crudo Maya ~~empleado, en las investigaciones mencionadas~~ en particular, derivada de la composición de lotes distintos y de su proveniencia.

Con lo anterior, este proyecto contribuye con más bases para mejorar el rendimiento y la calidad de las fracciones destiladas del crudo Maya, en especial de naftas, a través de la caracterización de ésta. Para ello, esta fracción se ha reproducido con compuestos modelo, utilizando reactivos de laboratorio para que posteriormente fuesen sometidos a un proceso equiparable de destilación reactiva, obteniendo así, como respuestas, sus curvas de destilación ASTM correspondientes ~~(TBP y Norma D86)~~, para así compararlas con ~~las originalmente~~ las obtenidas para del crudo Maya.

Esta comparación ha proporcionado información acerca del craqueo que sucede en la zona de pirólisis en una destilación reactiva de una mezcla modelo; en dicha zona solo está presente el craqueo térmico para la mezcla modelo pero para el crudo se encuentran el craqueo térmico y el craqueo catalítico, siendo este último el que más contribuye a la degradación de las moléculas formando moléculas de menor y mayor peso molecular. En ambos casos permite confirmar la tendencia de los

gases producidos a la formación-liberación de hidrógeno (72%) y producción de olefinas ligeras (27%), en mayor proporción.

Este proyecto abre nuevas posibilidades de estudio para comprender mejor las reacciones que se llevan a cabo en la degradación del crudo y así, poder analizar nuevos sistemas para aumentar el rendimiento de los destilados ligeros y/o la producción de hidrógeno, en especial del crudo maya.

ANTECEDENTES

El petróleo es una mezcla de hidrocarburos, principalmente conformado por átomos de carbono e hidrógeno. De igual forma, cuenta con heterocompuestos que contienen átomos de nitrógeno, azufre, oxígeno; así como algunos metales como níquel y vanadio. La composición media del petróleo sería de 85% carbono, 12% hidrógeno y 3% azufre y/u oxígeno y/o nitrógeno; aunque esta composición puede variar dependiendo del lugar donde se haya formado [3].

La destilación primaria del petróleo genera principalmente las siguientes fracciones importantes:

- ✓ Destilados ligeros
- ✓ Naftas
- ✓ Queroseno
- ✓ Gasóleo
- ✓ Combustóleo y más pesados

Estas fracciones mencionadas, en general, son una forma de clasificar a la gran variedad de hidrocarburos que constituyen el petróleo, y, entre muchas propiedades, estos compuestos se pueden diferenciar por su volatilidad (dependiendo de la temperatura de ebullición). Al calentarse el petróleo, se evaporan preferentemente los compuestos ligeros (de estructura química sencilla y bajo peso molecular), de tal manera, que conforme aumenta la temperatura, los componentes más pesados van incorporándose al vapor [4].

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

Aceite crudo	Densidad (g/ cm3)	Densidad grados API
Extra pesado	>1.0	10
Pesado	1.0 - 0.92	10.0 - 22.3
Mediano	0.92 - 0.87	22.3 - 31.1
Ligero	0.87 - 0.83	31.1 – 39
Súper ligero	< 0.83	> 39

Tabla 1: Tabla de densidades API del Instituto Mexicano del Petróleo [4].

Para exportación, en México se preparan producen principalmente tres variedades-tipos de petróleo crudo para sus efectos comerciales de exportación, de refinación y de petroquímica:

- ✓ Olmeca: Súper ligero con densidad de 39.3 grados API y 0.8% de azufre en peso
- ✓ Istmo: Ligero con densidad de 33.6 grados API y 1.3% de azufre en peso
- ✓ Maya: Pesado con densidad de 22 grados API y 3.3% de azufre en peso

Una forma de distinguir a los tipos de petróleo y conocer sus rendimientos, que se obtienen por separación directa, son las curvas de destilación TBP (del inglés “True Boiling Point”, temperatura real de ebullición) que nos indican la temperatura real de ebullición de los hidrocarburos destilados. Por ejemplo, mientras que en el crudo Istmo se obtiene un rendimiento directo de 26 % volumétrico de gasolina, en el Maya sólo se obtiene 15.7 % [5].

El crudo Maya es un crudo pesado, como se ha indicado, con 22 °API y con un contenido de azufre de 3.3% peso. Los métodos de destilación clasifican a este crudo como parafínico y nafténico. Lo anterior, ha hecho que desde junio de 1998, el complejo petroquímico La Cangrejera (localizada en Coatzacoalcos Veracruz), se dedique a procesar los productos de la destilación de éste crudo, principalmente nafta pesada para producir aromáticos (benceno, tolueno y ligeros) [5].

Dado que en México la destilación primaria de crudo maya ~~al 100 %~~ produce la menor cantidad de nafta, con respecto a los diferentes tipos de petróleo que se producen (línea superior de la figura 1) que no se exporta como tal; los centros de refinación del país procesan una mezcla de crudo Istmo con

Maya con el fin de obtener la mayor cantidad de nafta posible de este último [2]. En efecto, el crudo Olmeca se comercia exclusivamente para exportación (al igual que mucho del Istmo y parte del Maya).

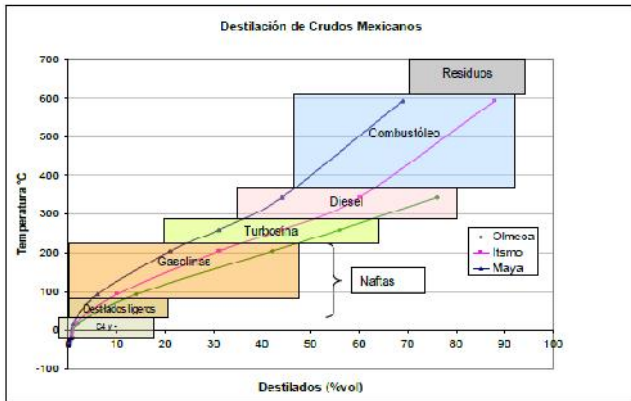


FIGURA 1: Composición Típica de Crudos Mexicanos [6]. La línea azul indica el rendimiento del crudo Maya, observando que se obtiene menos del 25% de gasolinas y destilados ligeros.

Para México la destilación de Crudo Maya ha venido siendo un gran tema de estudio; varias empresas e instituciones académicas (públicas o privadas) han venido realizando investigaciones al respecto, todos con la misma idea, el de optimizar el rendimiento de las fracciones destiladas de éste. De manera particular, la Universidad Autónoma Metropolitana ha realizado investigaciones que han permitido verificar la posibilidad de, mediante craqueo térmico de naftas ligeras, generar hidrógeno durante la destilación del crudo y aprovecharlo para llevar a cabo la hidrogenación, en el sitio, de las moléculas orgánicas que contienen azufre [1].

De igual forma, se ha estudiado la reacción de un crudo tipo Maya al recircular un destilado ligero a la zona de pirólisis, lo que ha permitido conocer el efecto de esta recirculación, principalmente en la hidrosulfuración de las especies de azufre contenidas en el petróleo crudo; también, ha permitido mejorar el rendimiento de la nafta y destilados medios; estos dos efectos son el resultado de la producción de hidrógeno mediante las reacciones de desintegración, el cual, reacciona con las moléculas de azufre y/o se recombina con las moléculas desintegradas enriqueciendo a los destilados medios. Esta zona de pirólisis está definida a una temperatura de 137°C; ya que de 90°C a 137°C hay una zona de recombinación de moléculas; pero a una temperatura de 180°C se asegura el craqueo de las moléculas.

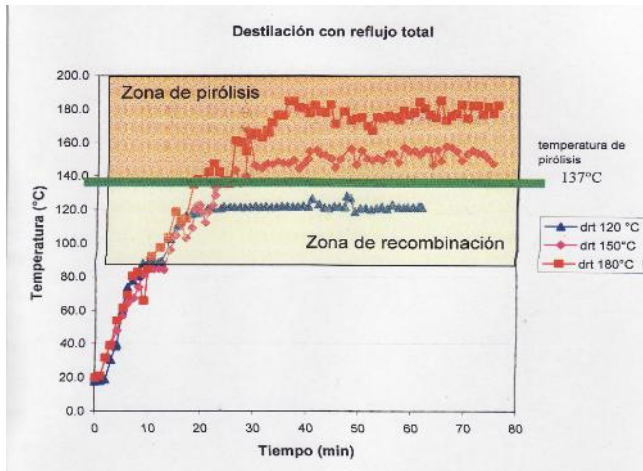


FIGURA 2: Esquema de la zona de pirólisis (137°C) y la zona de recombinación [1].

Estos destilados fueron sometidos a un análisis con el propósito de determinar la cantidad presente de PIONA (Parafina, Isoparafinas, Olefinas, Naftenos y Aromáticos) para posteriormente, los destilados ligeros (Naftas), ser sometidos a un análisis de cromatografía de masas; en donde se muestra que en una destilación diferencial el producto líquido está constituido por productos pesados tales como octano, nonano, xilenos, tolueno y dodecano, mientras que la fracción obtenida por una destilación con recirculación muestra que está constituida, principalmente, por compuestos de fracciones ligeras tales como butano, pentano, hexano, así como diferentes isoparafinas. Con la cromatografía de masas también se puede observar que los compuestos más representativos de la fracción de nafta son los siguientes compuestos: n-heptano (parafina), Iso-octano (isoparafina), 1-Hexeno (olefina), ciclo hexano (Nafteno) y xileno (aromático) [2].

Tabla 2. Análisis del producto líquido de destilación extractiva (Naftas)

Familia de Hidrocarburos	Destilación Diferencial	
	% Peso	% Volumen
Total P	29.76	31.75
Total I	26.41	27.53
Total O	9.67	10.38
Total N	19.88	18.53
Total A	13.57	11.13

Pesados	0	0
No identificados	0.71	0.68
Total	100	100

Tabla 2: Se observa la cantidad de cada familia de hidrocarburos (PIONA) presentes en una destilación diferencial por lotes [2]; constituida por parafinas e isoparafinas, principalmente.

Tabla 3: Se observa la cantidad de cada familia de hidrocarburos (PIONA) presentes en una destilación reactiva [2], que de igual manera, se encuentra constituida por parafinas e isoparafinas.

Análisis del producto líquido de destilación Reactiva (Naftas)		
Familia de Hidrocarburos	Destilación con Recirculación Externa	
	% Peso	% Volumen
Total P	39.51	41.29
Total I	29.22	30.26
Total O	7.58	7.86
Total N	17.13	15.47
Total A	6.47	5.04
Pesados	0	0
No identificados	0.09	0.08
Total	100	100

Con la recomendación de trabajar con compuestos modelo y la idea de mejorar el rendimiento del crudo Maya, en este proyecto intenta comprender y observar, de mejor manera, los mecanismos de pirólisis y de desulfuración térmica; mediante la representación de la fracción ligera de dicho crudo (nafta). Ésta se ha reproducido con reactivos de laboratorio o compuestos modelo, para posteriormente generar una mezcla modelo, la cual, se sometió a un proceso equiparable de destilación reactiva, obteniendo así, sus curvas de destilación ASTM correspondientes (TBP y Norma D86), para finalmente compararlas con las obtenidas del crudo Maya. Así mismo, nos permitirá analizar el efecto que provoca la composición de los compuestos modelo y así desarrollar nuevos métodos de recirculación y aumentar el rendimiento del crudo Maya, independientemente de su composición inicial. Aunque no es un proyecto enfocado a gasolinas, éste posibilitará analizar formas para mejorar la calidad de las mismas.

A continuación se menciona la definición de la fracción ligera y de pirólisis como partida de inicio para su estudio y caracterización:

- ✓ Nafta: Término aplicado a los productos de destilación parcial o completa del petróleo y productos líquidos del gas natural. Estos destilan a menos de 240 °C y generalmente son destilados ligeros y gasolinas [2].
- ✓ Pirólisis: Es la transformación de un compuesto en uno o varios compuestos, esto debido a la acción del calor adicionado sin llegar a emplear la oxidación [7]. Principalmente, las moléculas que cuentan con un peso molecular grande se degradan formando moléculas más ligeras de peso molecular menor; aunque en ocasiones, puede darse la isomerización de las mismas y así, dar paso a la formación de moléculas de peso molecular mayor.

JUSTIFICACIÓN

En el interés de optimizar el aprovechamiento del crudo Maya para incrementar el rendimiento de las fracciones ligeras, el proyecto comprende la formulación y la caracterización de los compuestos modelo del crudo y de sus fracciones ligeras. Esto se realizará al nivel de laboratorio trabajando con los reactivos más representativos.

La operación permitirá:

- Emular las propiedades del crudo maya mediante la formulación de mezclas representativas utilizando compuestos modelo
- Establecer a nivel laboratorio integral el proceso de las fracciones de destilación de crudo maya, y
- Obtener la comparación de la aplicación reactiva (recirculación de destilados ligeros a la zona pirolítica), con compuestos modelo

Realizado este trabajo y revisado sus alcances, se tendrán las bases para su escalamiento a una planta piloto de mayor capacidad, e incluso, proponerse para su implementación en refinería, con el fin de mejorar la producción de nafta contenida en el crudo Maya, ya que el contenido obtenido de esta fracción es bajo en comparación con el procesamiento de los otros crudos más ligeros, que el país exporta.

OBJETIVO GENERAL

- ✓ Formular y caracterizar representación del crudo Maya a partir de compuestos modelo, para la comparación del efecto pirolítico de sus destilados ligeros primarios.

OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- ✓ Definir compuestos modelo para la representación del crudo Maya empleando reactivos de laboratorio a partir de su análisis PIONA
- ✓ Caracterizar diferentes mezclas relacionadas con la composición PIONA de los destilados por lotes y de los destilados de reciclamiento de crudo Maya
- ✓ Comparar las curvas de caracterización a presión normalizada de las fracciones del crudo maya y de las mezclas resultantes una vez las experimentaciones pirolíticas hayan sido realizadas

MARCO TEORICO

El petróleo es un recurso natural no renovable con una gran importancia en todo el mundo. Es una mezcla de hidrocarburos conformado principalmente por átomos de carbono y de hidrógeno además, de contar con otros átomos como azufre (S), nitrógeno (N), Vanadio (V), níquel (Ni), etc. De

forma general, una composición promedio de esta mezcla sería de 85% carbono, 12% hidrógeno y 3% azufre y/o oxígeno y/o nitrógeno; la cual, varía dependiendo de la calidad del crudo [3].

En la industrial los crudos son sometidos a un proceso de refinación; dicho proceso, permite obtener las fracciones ligeras, como son: destilados ligeros, naftas, keroseno, gasóleo, combustóleo y demás pesados (Figura 2). Así mismo, esta industria ha clasificado a estos crudos principalmente por su densidad en grados API (parámetro internacional del Instituto Americano del Petróleo).

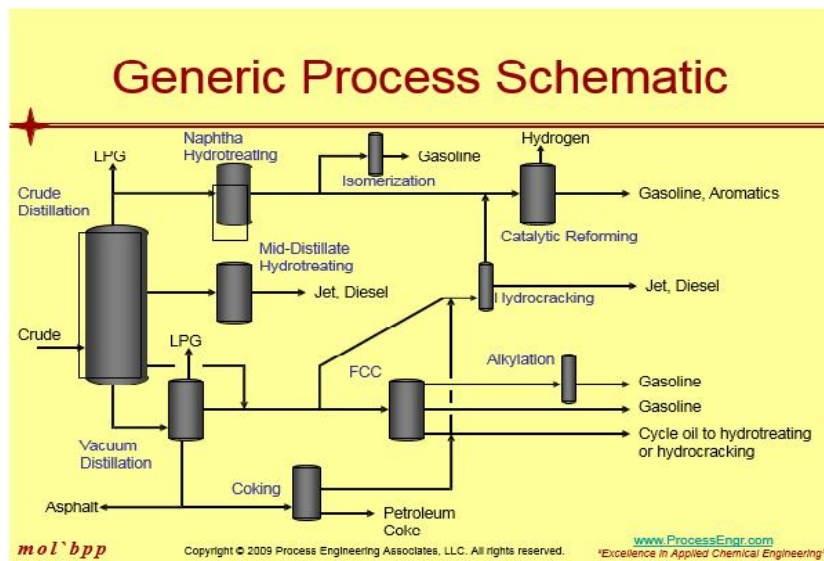


FIGURA 3: Proceso de destilación del crudo a nivel industrial. Descripción gráfica [8].

Como podemos observar, el crudo es sometido a una destilación diferencial primaria para la obtención de sus fracciones ligeras (gas LPG, Nafta, Jet, Diésel, y Pesados). El gas LPG es directamente almacenado para su consumo. La nafta pasa un reactor de hidrogenación y de isomerización para la obtención de gasolinas, los residuos pasan a un reactor catalítico para obtener compuestos aromáticos e hidrógeno. El jet y el diésel son separados para su consumo como combustibles en reactores de combustión interna. El crudo pesado es sometido a una destilación a vacío para la obtención de más gas LPG, el remanente pasa un reactor FCC para que con ayuda de una alquilación se obtenga como producto gasolina. Y el sobrante obtenido pasa a otro reactor para obtener coque.

De todo este proceso, se ha venido estudiando la parte inicial, en donde el crudo es sometido a una destilación diferencial. Se propone que en vez de ser un proceso de destilación diferencial, sea un proceso de destilación reactiva, operación donde se presenta al mismo tiempo, la reacción química y la separación por destilación; esto sucede, recirculando, de forma externa, los destilados ligeros obtenidos a la zona de pirólisis para obtener un mayor rendimiento de destilados ligeros.

Lo anterior, ha permitido conocer el efecto de esta recirculación, principalmente en la hidrodesulfuración de las especies de azufre contenidas en el petróleo crudo; también, ha permitido mejorar el rendimiento de la nafta y destilados medios; estos dos efectos son el resultado de la producción de hidrógeno mediante las reacciones de desintegración, el cual, reacciona con las moléculas de azufre y/o se recombina con las moléculas desintegradas enriqueciendo a los destilados medios [2].

Para comprender lo antes dicho, es necesario conocer lo que sucede en la zona de pirólisis. Aquí, se lleva a cabo la ruptura de enlaces de los compuestos de hidrocarburos por efecto de la temperatura, craqueo térmico; y por efecto de la presencia de catalizadores, craqueo catalítico. El agrietamiento del camino de una reacción de craqueo térmico de una mezcla de hidrocarburos, implica la producción de radicales libres, a partir de moléculas sin carga, haciéndolos extremadamente reactivos y con un escaso tiempo de vida; de acuerdo con el hidrocarburo, en el mecanismo de reacción de craqueo térmico, los radicales libres más pequeños, tales como H^* , CH_3^* , $C_2H_5^*$ son los portadores de cadena. Estas reacciones de radicales libres siguen las siguientes etapas: iniciación, propagación y terminación [9] [10].

Para la primera etapa, que es la de iniciación han considerado algunas reacciones que se llevan a cabo: la ruptura de un hidrogeno de la cadena parafínica, la ruptura de un enlace C-C y la ruptura de un enlace en la posición α de un doble enlace (tabla 4).

TABLA 4: Mecanismo de Reacción para las reacciones de iniciación en el craqueo térmico [11].		
Reacciones de iniciación	A) Ruptura del enlace parafínico C-H	
	B) Ruptura del enlace C-C	

Para la etapa de propagación se proponen las siguientes reacciones principales: abstracción del hidrógeno a partir de los radicales libres, la descomposición de radicales con dobles enlaces y la isomerización de radicales libres (Figura 5).

TABLA 5: Abstracción del hidrógeno, Descomposición de la ruptura de un enlace en la posición α y en la posición β y Reacciones de Isomerización [11].		
Reacciones de Propagación	Abstracción del H	$C_2H_6 \longrightarrow 2CH_3^\cdot$
	Descomposición	α - posición
		β - Posición
	Isomerización	$1-C_3H_7^\cdot \longrightarrow 2-C_3H_7^\cdot$ $ts = (H_2C-CH-CH_3)^\cdot$

Para la etapa de finalización se observa que los compuestos obtenidos son diferentes a los iniciales derivados por la degradación. Para seguir estudiando y comprendiendo este efecto en la zona de pirólisis, se ha propuesto comparar el efecto pirolítico que se da al recircular los destilados ligeros a la zona de pirólisis en el crudo Maya con moléculas modelo; dichas moléculas se han seleccionado a partir de la comparación del análisis PIONA de los productos obtenidos en la destilación diferencial y reactiva del crudo Maya.

TABLA 6: Análisis PIONA de la nafta según la familia de carbono en una destilación por lotes y en una destilación de recirculación de craqueo térmico [11].										
Familia de Carbono	P		I		O		N		A	
	Batch	Craqueo	Batch	Craqueo	Batch	Craqueo	Batch	Craqueo	Batch	Craqueo
C1-C4	1.01	1.06	0.08	0.07	1.01	0.77	0	0	0	0
C5	3.34	4.22	0.97	1.16	3.18	3.03	0.47	0.99	0	0
C6	9.16	33.58	5.9	24.27	3.51	3.63	5.36	14.78	1.01	5.11
C7	12.82	0.57	10.81	3.71	1.61	0.14	10.03	1.35	4.99	0.43
C8	3.04	0.08	6.68	0.01	0.27	0	3.59	0.01	7.45	0.92
C9-C12	0.38	0	1.98	0.01	0.09	0	0.42	0	0.12	0
Total	29.75	39.51	26.42	29.23	9.67	7.57	19.87	17.13	13.57	6.46

De la tabla 6 se muestra la comparación entre las dos destilaciones; así mismo, se puede observar lo que pasa en cada familia de carbono cuando el crudo es sometido a dichas operaciones, lo que permite seleccionar las moléculas modelo que representan al crudo Maya, las cuales, son Heptano (parafina), Iso-octano (isoparafinas), Hexeno (Olefina), Ciclohexano (Nafteno) y Xileno (Aromático).

Las porciones volumétricas empleadas para cada una de las familias están determinadas a partir de la cantidad de PIONA obtenida en una muestra de crudo Maya a destilación diferencial. Estas porciones son 31.75%V de parafinas, 27.53%V de isoparafinas, 10.38%V de olefinas, 18.53%V de naftenos y 11.13%V de aromáticos, (Tabla 7).

TABLA 7: Comparación PIONA de la Destilación por lotes y la Destilación Reactiva [11].					
Familia de Hidrocarburos	Destilación por Lotes		Destilación Reactiva		
	% Peso	% Volumen	% Peso	% Volumen	
Total P	29.76	31.75	39.51	41.29	
Total I	26.41	27.53	29.22	30.26	
Total O	9.67	10.38	7.58	7.86	
Total N	19.88	18.53	17.13	15.47	
Total A	13.57	11.13	6.47	5.04	
Pesados	0	0	0	0	
No identificados	0.71	0.68	0.09	0.08	
Total	100	100	100	100	

Con todo lo anterior como base, se puede iniciar la fase de experimentación para la comparación del efecto pirolítico de los destilados ligeros del crudo Maya y de la mezcla modelo.

DESARROLLO DEL PROYECTO

Una vez que ya se han definido las moléculas modelo y sus respectivas porciones, se determinó realizar en primera instancia, pruebas del equipo y de las instalaciones donde se fue desarrollado el proyecto para tomar las precauciones pertinentes.

Cabe resaltar que hubo un reactivo con el cual no se pudo contar que fue el hexeno (olefina); en este caso la parte correspondiente a este reactivo se reemplazó con la parte proporcional de los demás reactivos presentes en la mezcla modelo, teniendo una mezcla PINA, por la falta de la olefina.

Las pruebas realizadas a los reactivos puros y a la mezcla modelo, son descritas a continuación:

- ✓ La Destilación TBP es una prueba que consta de una destilación por lotes ~~de 100 ml~~ a presión atmosférica; esta prueba tiene la finalidad de obtener la curva del punto real de ebullición (True Bolling Point) en una destilación diferencial. Ésta se realizó para cada reactivo utilizado y así obtener un marco de referencia para las pruebas posteriores [12].
- ✓ La Destilación ASTM-D86 es una prueba que consta de una destilación por lotes de 100 ml a presión atmosférica; esta prueba tiene la finalidad de obtener la curva ASTM en una destilación diferencial de cada una de las mezclas propuestas para el estudio.
- ✓ La Destilación Reactiva (DR) es una prueba que consta de una destilación por lotes a reflujo 5:1 y con rectificación; esta prueba tiene la finalidad de obtener una mezcla a partir de la destilación reactiva de misma, recirculando el condensado a la zona de pirólisis de la mezcla destilada [13]. Finalmente la mezcla obtenida se somete a una prueba de destilación ASTM-D86 para obtener su curva ASTM ~~de caracterización en una destilación diferencial~~ correspondiente.

Equipo y Montaje Experimental

Destilación TBP y ASTM-D86: Estas pruebas se realizaron utilizando el siguiente material de laboratorio para lotes de 100 ml.

- ✓ Un matraz de bola de 250 ml con entrada 24/40 y con junta esmerilada.
- ✓ Un conector de 3 vías con inclinación de 75°, con 2 entradas 24/40 esmeriladas y una salida 24/40 esmerilada.
- ✓ Un tubo refrigerante recto con entrada 24/40 y esmerilada, de 40 cm de longitud.
- ✓ Una probeta de 100 ml de vidrio graduada.
- ✓ Una parrilla eléctrica de calentamiento.
- ✓ Un cronómetro
- ✓ Un reductor de diámetro con termómetro.

Las pruebas consisten en la lectura de la temperatura a la cual se obtiene cierto volumen de destilado; se inicial la lectura de temperatura al obtener la primer gota de destilado y posteriormente a cada 5 ml de destilado obtenido. Cabe señalar que estas pruebas se realizan bajo las condiciones más cercanas a la norma ASTM-D86 (Apéndice I).

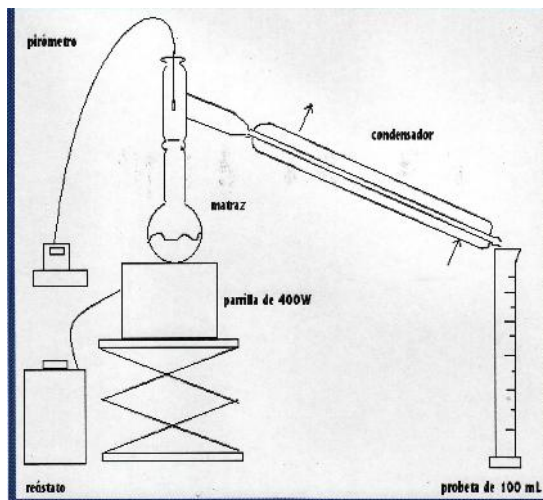


FIGURA 4: Sistema de destilación para obtener las curvas TBP y ASTM [1].

Destilación Reactiva (DR): Esta prueba se realizó utilizando el siguiente material de laboratorio para lotes de 500 ml.

- ✓ Un matraz de 3 bocas de 1 L con entradas 24/40 y juntas esmeriladas.
- ✓ Un tubo conector con entrada y salida 24/40 esmeriladas y una longitud de 40 cm.
- ✓ Un conector de 3 vías con inclinación de 75°, con 2 entradas 24/40 esmeriladas y una salida 24/40 esmerilada.
- ✓ Un tubo refrigerante recto con entrada 24/40 y esmerilada, de 40 cm de longitud.
- ✓ Una parrilla eléctrica de calentamiento.
- ✓ Un cronómetro.
- ✓ Un reductor de diámetro con una trampa de gases.
- ✓ Un reductor de diámetro para el reflujo en el matraz.
- ✓ Empaque Steel Pro-Pack.
- ✓ Mangueras de Hule.

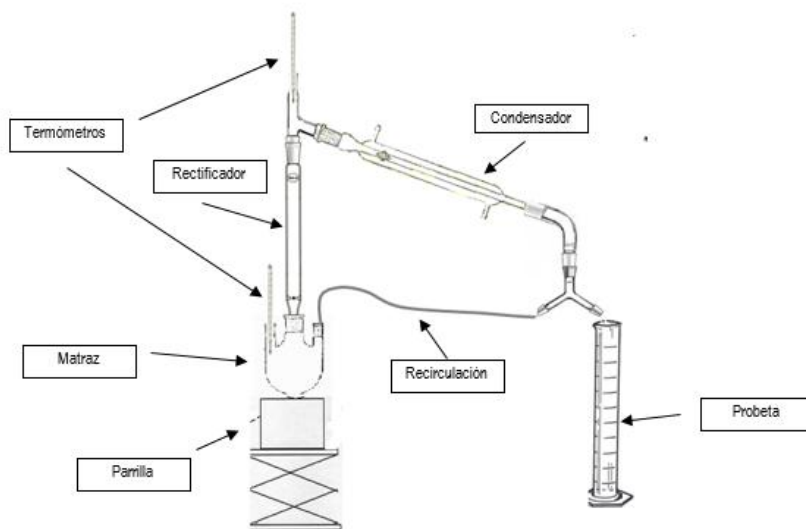


FIGURA 5: Sistema para la destilación reactiva.

La prueba consiste en realizar una destilación con rectificación, donde el destilado es condensado y recirculado totalmente al matraz de calentamiento esto a una temperatura por encima de los 170°C, con la finalidad de garantizar un craqueo de las moléculas y obtener la muestra de los gases producidos. Puesto que la temperatura de equilibrio de los compuestos modelo no permitían mantener el rango de 170-180°C requerido para la desintegración térmica dentro del matraz receptor, se adicionó al mismo un aceite pesado de corte +220°C.

Inicialmente se obtuvieron las curvas TBP de cada uno de los reactivos con los que se trabajó, obteniendo tu temperatura promedio de destilación. Posteriormente, se realizó la mezcla modelo de la cual se obtuvo su ASTM correspondiente. Finalmente, la mezcla modelo se sometió a una destilación reactiva obteniendo los gases en unla trampa ~~(de gases~~ (los cuales fueron sometidos a un análisis de cromatografía de masas) y posteriormente al líquido remanente se le obtuvo ~~su~~su curva de caracterización ASTM.

Los valores obtenidos y presentados en las gráficas de resultados, se recalcularon a presión normalizada apoyados en las temperaturas de ebullición observadas en el laboratorio y las de ebullición normal reportadas por la bibliografía. La norma ASTM D-86 da, para los casos de mezclas de hidrocarburos, la correlación correspondiente a la corrección a aplicar; para este trabajo, una comparación entre ambas correcciones indicó similitud respectiva, por lo que, las representaciones normalizadas que se realizan entre fracciones del crudo y de mezclas de compuestos modelos tienen validez

RESULTADOS

A continuación se muestran las gráficas obtenidas en cada una de las pruebas realizadas, tanto de los compuestos modelo puros, como de la mezcla modelo sometida a una destilación diferencial (DD) y a una destilación con recirculación o reactiva por degradación térmica (DR).

PRUEBAS TBP: Las curvas TBP para cala uno de los reactivos utilizados a una presión normalizada son las siguientes [12]:

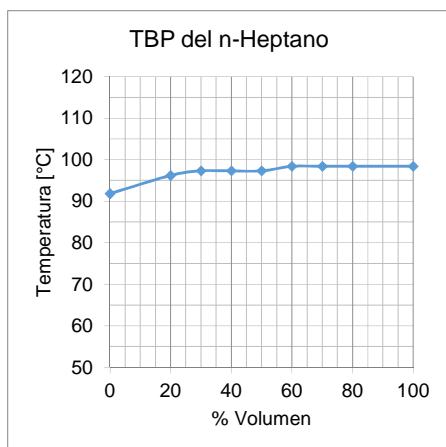


FIGURA 6: Gráfica del punto real de ebullición del n-Heptano. Recuperando el volumen de la zona isotérmica eliminando la mayor cantidad de impurezas para la mezcla modelo (97-98°C).

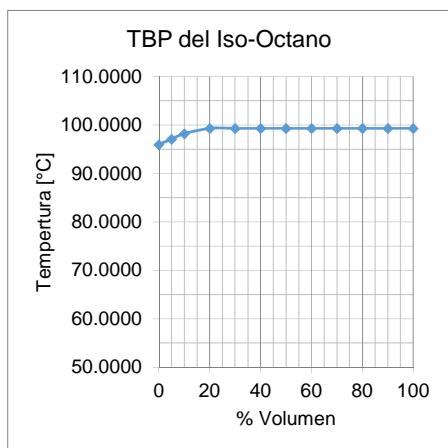


FIGURA 7: Gráfica del punto real de ebullición del Iso-octano. Recuperando el volumen de la zona isotérmica eliminando la mayor cantidad de impurezas para la mezcla modelo (99°C).

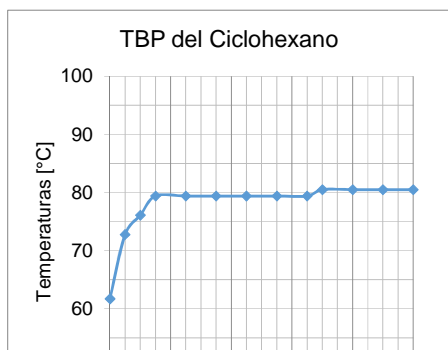


FIGURA 8: Gráfica del punto real de ebullición del Ciclohexano. Recuperando el volumen en la zona isotérmica eliminando la mayor cantidad de impurezas para la mezcla modelo (78-79°C).

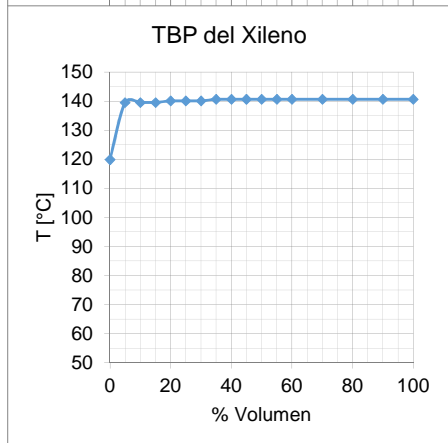


FIGURA 9: Gráfica del punto real de ebullición del Xileno. Recuperando el volumen en la zona isotérmica eliminando la mayor cantidad de impurezas para la mezcla modelo (137-138°C).

PRUEBA ASTM-D86: La gráfica obtenida a presión normalizada de la mezcla modelo en una destilación extractiva es la siguiente y el cálculo de su TEMV fue de 107.31 °C, con pendiente 10-90 ml de 0.43 °C/ml.

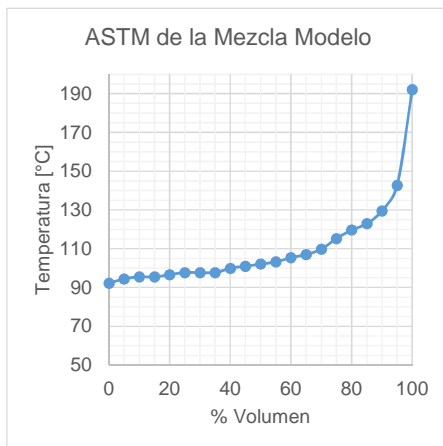


FIGURA 10: Gráfica de la curva ASTM de la Mezcla modelo. A la mezcla modelo se le agrego diésel libre de destilados ligeros como un medio extra.

PRUEBA DR: Los datos para la gráfica de la ASTM de la prueba de Destilación Reactiva a presión normalizada es la siguiente, allí mismo se consigna que la TEMV fue para la mezcla

recuperada (de tres quintas partes de la inicial), de 118.02 °C; +10.71°C del valor inicial de la misma temperatura de ebullición volumétrica de la mezcla modelo de acuerdo a su destilación diferencial.:

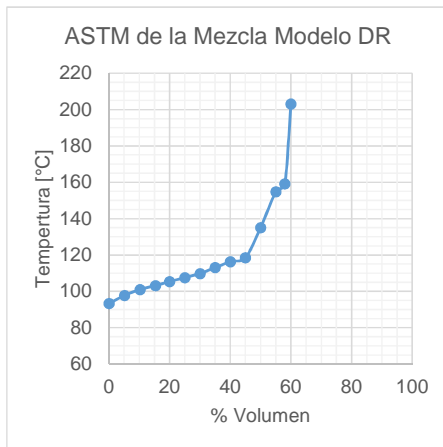


FIGURA 11: Gráfica de la curva ASTM de la mezcla modelo en la destilación reactiva. Obteniendo aproximadamente 60 ml de destilado.

ANÁLISIS Y DISCUSIÓN DE RESULTADOS

En esta sección se analizan con la ayuda de gráficos. Con los datos obtenidos de cada una de las pruebas realizadas en este trabajo, principalmente en particular con los de la destilación diferencial sin recirculación y de la destilación con recirculación (reactiva) de la mezcla modelo y se comparan con los datos de las destilaciones respectivas del crudo Maya. Esto permite observar el comportamiento que tiene la mezcla modelo con respecto al comportamiento del crudo Maya.

La primera comparación entre las DDE's de la nafta y la mezcla modelo, se puede ver que la mezcla modelo presenta un comportamiento muy parecido a la de la nafta del crudo, solo que a diferente temperatura de ebullición; la diferencia entre ambas curvas se debe a las moléculas modelo empleadas, cuatro para esta mezcla y, detectadas, más de cien moléculas en la nafta obtenida del crudo. Se observa que tanto la pendiente 10-90, como los extremos prácticamente corresponden a mismos compuestos. lo que nos asegura que la mezcla modelo es una buena representación del crudo Maya (FIGURA 12+).

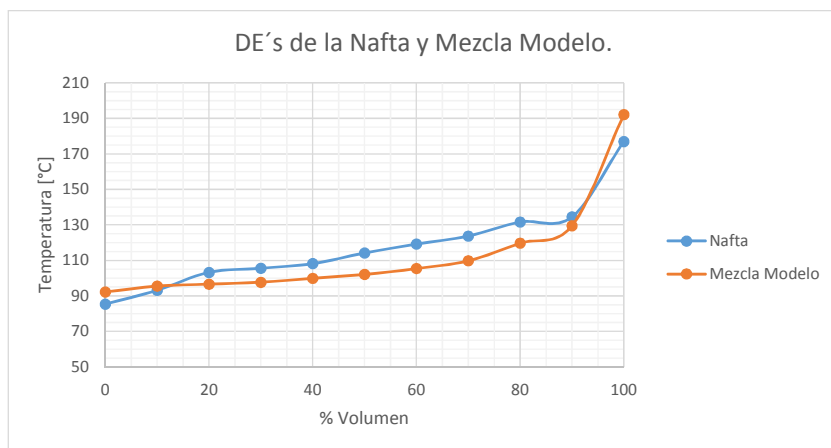


FIGURA 12: Comparación de las ASTM de Nafta y de la Mezcla Modelo.

Así mismopues, la ASTM de la mezcla modelo, nos permite tener un punto de comparación para la siguiente prueba de destilación reactiva, con el fin de comparar los resultados obtenidos.

Con los datos de la prueba de Destilación Reactiva, se comparan la ASTM de esta prueba con la ASTM de la Destilación Extractiva, ambos, de la mezcla modelo; observamos que inician a una temperatura casi en común, aumentando gradualmente a diferentes pendientes hasta un 20% del volumen obtenido, del 20 al 70% sigue un cambio constante y del 70% al 100% hay una variación considerable que, aparentemente, se debe al craqueo térmico de las moléculas pesadas presentes (FIGURA 132).

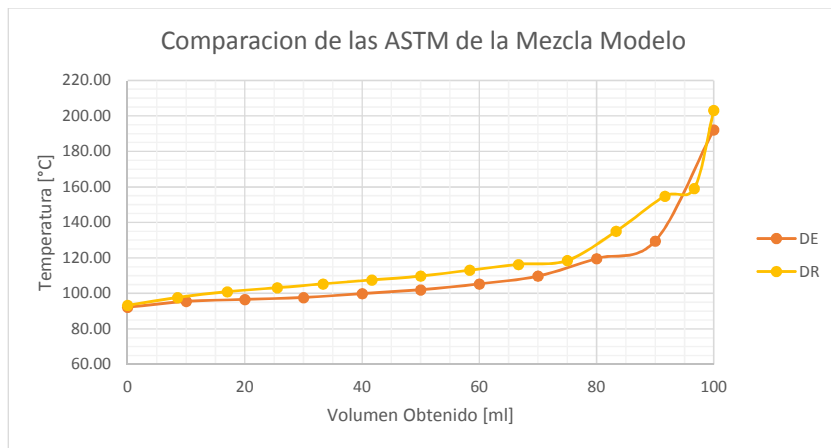


FIGURA 13: Comparación de las ASTM's de la DE y DR de la Mezcla Modelo.

Cabe mencionar que el craqueo que se lleva a cabo es únicamente térmico, a una temperatura de 180 °C (temperatura de pirólisis), dicho craqueo es más evidente al comparar el destilado obtenido en la destilación diferencial con el obtenido de la destilación reactiva [como lo muestra la figura 14](#).

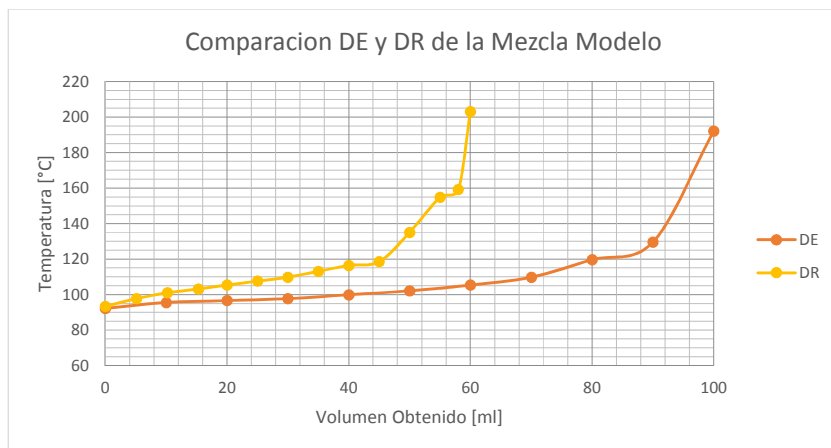


FIGURA 14: Comparación de los volúmenes obtenidos de la destilación extractiva y la destilación reactiva.

TABLA 8. Cromatografía de gases

Componente	% peso
Hidrógeno	71.87
C5=/C6+	23.64
Propano	0.25
Propileno	0.28
Etileno	3.42
1-Buteno	0.01
t-2-Butano	0.06
CO	0.17
Metano	0.29
Total	100

Con formato: Fuente: Times New Roman, 12 pto

Tabla con formato

Con formato: Fuente: 12 pto

Con formato: Izquierda

Con formato: Izquierda

Con formato: Izquierda

Con formato: Izquierda

Con formato: Izquierda

Con formato: Izquierda

Con formato: Izquierda

Con formato: Izquierda

Con formato: Izquierda

Con formato: Izquierda

Con formato: Izquierda

Esta comparación nos permite observar la presencia de un craqueo térmico y vaporización y gasificación importante en una destilación reactiva en base a la diferencia de volúmenes obtenidos. Obteniendo la presencia de un gas que contiene productos más ligeros (no condensables) y condensables líquidos un líquido con compuestos menos ligeros pesados (condensables), que son productos de la degradación de las mismas moléculas presentes y/o por recombinación de las moléculas ligeras y pesadas. Esta deducción surge del análisis de cromatografía de masas de los gases de la tabla 8, donde se observa la composición de los gases presentes, de donde se observa que el 72% es de Hidrógeno, el 27% son Olefinas y el 1% son otros gases, todos ellos, que no se encuentran presentes en la mezcla modelo.

Para el líquido condensable líquido de compuestos pesados menos ligeros, será necesario realizar un análisis PIONA, de cromatografía líquida correspondiente, para determinar los sus compuestos presentes en la muestra y tener información más concreta de lo que sucede en esta zona pesada de la mezcla modelo y poder observar si sigue la tendencia a formar parafinas e isoparafinas como es el caso que sucede en el crudo Maya.

Una última comparación es entre las ASTM de la nafta en la destilación extractiva con las de la mezcla modelo en dicha destilación. Se observa que en la zona de 75 a 100% del volumen obtenido hay un comportamiento parecido al de la nafta. Con ello, nos asegura que el craqueo que se lleva a

cabo en la zona de pirólisis es térmico y catalítico, aunque este último en mayor proporción; el análisis de esta situación permite ponderar el papel del medio (matriz), de alta temperatura empleado: residuo del crudo para la recirculación de la nafta –que contiene cantidades importantes de óxidos metálicos de níquel y vanadio-; y diésel tratado para la recirculación de los destilados de la mezcla modelo, con matriz exenta de esos óxidos, lo que se traduce en la sola existencia de craqueo térmico.-

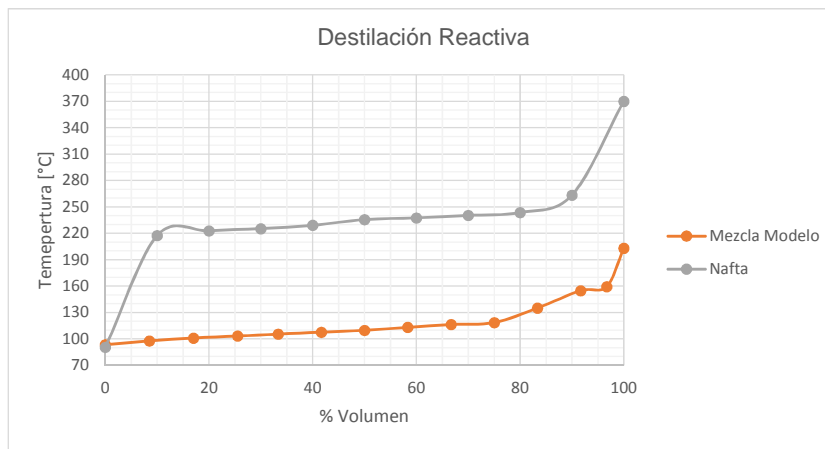


FIGURA 15: Comparación de las ASTM's del crudo Maya y de la mezcla modelo.

CONCLUSIONES

Las moléculas modelos seleccionadas son una buena representación de los destilados ligeros del crudo Maya; su recirculación muestra modificación positiva en el sentido de la similitud con la nafta del crudo.

La comparación de las curvas ASTM de la destilación diferencial y reactiva de la mezcla modelo permite observar que el efecto térmico en la zona de pirólisis da lugar a la formación de dos fases, una líquida, con moléculas más pesadas, y de 2/5 partes que se desintegraron térmicamente en compuestos gaseosos más ligeros.

La cromatografía de gases de los incondensables corrobora la formación de hidrógeno y su recombinación *in situ* así como la tendencia a formar olefinas ligeras (inexistentes éstas en la mezcla modelo inicialmente formulada).

El análisis comparativo de las cuatro curvas de caracterización ASTM, dos de la mezcla modelo y dos de la nafta -destiladas y recirculadas-, permiten concluir que la recirculación de los destilados de la mezcla modelo mantienen un comportamiento paralelo al de los destilados del crudo. Siendo la diferencia observada solamente derivada del no contenido de óxidos de vanadio y níquel del crudo pesado Maya, cuya actuación catalítica queda así demostrada.

Como recomendación general, se considera de interés realizar nuevas caracterizaciones de representaciones de la nafta del crudo incorporando óxidos metálicos y compuestos modelos azufrados presentes en la nafta del crudo con el objetivo de observar y discriminar su influencia en la calidad de la desintegración reactiva y sus productos.

~~Las moléculas modelo seleccionadas, a partir del análisis PIONA del crudo Maya, presentan un comportamiento muy parecido al de la fracción de Nafta del crudo Maya, haciendo de su mezcla una buena representación del mismo.~~

~~La comparación de las curvas ASTM de la nafta y de la mezcla modelo permite observar que en la mezcla modelo, el craqueo térmico está presente en la zona de pirólisis y que las moléculas formadas dependerán de las moléculas que estén presentes, es decir, el craqueo hacia nuevas moléculas será hacia mayor, igual o menor peso molecular que las moléculas presentes inicialmente.~~

~~La cromatografía de masas de los gases permite corroborar la información, de estudios anteriores, sobre la formación de hidrógeno *in situ*, así mismo nos permite observar una tendencia a formar olefinas ligeras, las cuales, no se tenían presentes inicialmente.~~

~~A pesar de que este proyecto no está enfocado para gasolinas, se sugiere trabajar con catalizadores y con compuestos azufrados presentes en la mezcla modelo para seguir analizar el comportamiento del efecto pirolítico, para estudiar el craqueo catalítico y del proceso de desulfuración, esto con el fin de analizar nuevos sistemas que permitan comprender el efecto pirolítico en la destilación primaria y así optimar el rendimiento del crudo Maya, para la obtención de gasolinas e hidrógeno como combustibles.~~

REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] Guerrero Martínez A. (2008). Pirólisis e Hidrogenación *in situ* de Crudos Pesados con Naftas. *Proyecto Terminal en Ingeniería Química*. Diploma a la Investigación. Universidad Autónoma Metropolitana, Unidad Azcapotzalco.
- [2] Rizo Acosta P. (2010). Efecto de la Recirculación de Cortes de Destilación Primaria del Crudo Maya en la Zona de Pirolisis. *Proyecto Terminal en Ingeniería Química*, Universidad Autónoma Metropolitana, Unidad Azcapotzalco.
- [3] Universidad de las Américas de Puebla (ULAP **28/Mayo/2014**). catarina.udlap.mx/u_dl_a/tales/documentos/mqi/gomez_s_mi/capitulo4.pdf
- [4] Instituto Mexicano del Petróleo (IMP **29/Mayo/2014**). www.imp.mx/petroleo/?imp=tipos
- [5] Tenorio L., Herrera D., (2005), Guide to World Crudes, Memoria de labores IMP, pp. 5-9.
- [6] Dávila Gómez J. A. (2006), Calidad de Gasolinas y Estrategia de Hidrógeno” Seminario “Química de Materiales”, Universidad Autónoma Metropolitana Unidad Azcapotzalco, Enero.
- [7] Lewis R. J. “Hawley’s Condensed Chemical Dictionary”. 14 Ed. John Wiley & Sons Inc. 2001. USA.
- [8] Engineering Process Asociation. “Oil Refinery Process”. (28/Dic/2014) http://www.processengr.com/ppt_presentations/oil_refinery_processes.pdf
- [9] Willems P A and Froment G F (1988), “Kinetic Modeling of the Thermal Cracking of Hydrocarbons. 2. Calculation of activation energies”, *Industrial & Engineering Chemistry Research*, Vol. 27, No. 11, pp. 1966-1971.

- [10] Willems P A and Froment G F (1988), “Kinetic Modeling of the Thermal Cracking of Hydrocarbons. 1. Calculation of frequency factors”, *Industrial & Engineering Chemistry Research*, Vol. 27, No. 11, pp. 1959-1966.
- [11] Rizo Acosta P., Dávila Gómez J. A., Delgado Nuñez M. L., Linares Vallejo M. T., Muñoz Arroyo J. A. Middle Distillates PIONA Analysis Modification by Thermal Cracking of Heavy Maya Crude Primary Naphthas. *International Journal of Engineering Research ans Science & Technology*. Vol 3 Agosto 2014.
- [12] Wauquier J. P. (1994). *El Refino del Petroleo*. Tomo 1. Ed. Technip. France.
- [13] Designation ASTM-D86 “Standard Test Method for Distillation of Petroleum Products at Atmospheric Pressure”. 2007.
- [14] ASTM (2005), A. S. T. M. Standard Test Method for Distillation of Crude Petroleum (15-Theoretical Plate Column).
- [15] Perry R. H., Green D. W. (1999). *Perry’s chemical Enginer’s Handbook*. 7a Ed. Mc Graw Hill.

APÉNDICES

Apéndice I: Norma ASTM-D86

MÉTODO DE PRUEBA ESTÁNDAR PARA LA DESTILACIÓN DE PRODUCTOS DEL PETRÓLEO A PRESIÓN ATMOSFÉRICA.

PROCEDIMIENTO.

1. Aplicar calor al matraz de destilación y contenidos. El calentamiento en esta etapa debe ser regulada de tal modo que el intervalo de tiempo entre la primera aplicación de calor y el punto de ebullición inicial es como se indica en la tabla 6.
2. Observar y registrar el punto de ebullición inicial. Si no se utiliza un deflector receptor, mover inmediatamente el graduado de tal forma que la punta del condensador toque su pared interior.
3. Regular el calentamiento de tal manera que el tiempo desde el punto inicial de ebullición hasta el 5 o 10% del recuperado es como se indica en la tabla 6.
4. Continuar regulando el calentamiento de tal manera que la tasa media uniforme del condensado, desde el 5 o 10% recuperado hasta los últimos 5 ml de residuo en el matraz, sea de 4 o 5 ml por minuto.
5. Repetir alguna destilación que no cumpla con las condiciones anteriores.
6. Si se observa un punto de descomposición, suspender el calentamiento y proceder como se indica en el punto 10.
7. En el intervalo entre el punto inicial de ebullición y el final de la destilación, observar y registrar los datos necesarios para el cálculo y la notificación de los resultados como se requerida en la especificación implicada. Estos datos observados pueden incluir lecturas del termómetro en porcentajes prescritos recuperados, porcentajes recuperados en lecturas prescritas del termómetro, o ambos. Registrar todos los volúmenes en el equipo graduado con

una precisión de 0.5 o 1 ml y todas las lecturas del termómetro al 0.5 o 0.1 °C más cercano, según sea lo más apropiado para el equipo utilizado.

- 7.1 Grupo 0: En los casos en donde no se han indicado los datos específicos requeridos, registrar el punto inicial de ebullición, el punto final y las lecturas del termómetro en cada múltiplo de 10% recuperado de 10 a 90, inclusive ambos.
- 7.2 Grupos 1, 2, 3 y 4: En los casos en donde no se han indicado los datos específicos requeridos, registrar el punto inicial de ebullición, el punto final, o la punta seca, o ambos y las lecturas del termómetro a los 5, 15, 85, 95% del volumen recuperado y en cada múltiplo de 10% recuperado de 10 a 90, inclusive.
8. Cuando el residuo líquido en el matraz es aproximadamente 5 ml, hacer un ajuste final al calor, de modo que los 5 ml del residuo líquido en el matraz hasta el punto final (punto de ebullición final) deberá estar dentro de los límites prescritos en la tabla 6. Si esta condición no se cumple, repetir la prueba con la modificación del ajuste final de calor.
9. Observar y registrar el punto final (punto de ebullición final) o punto seco, o ambos según se requiera; y detener el calentamiento.
10. Mientras que el tubo del condensador continúe drenando líquido en el deflector graduado, observar el volumen del condensado en intervalos de 2 minutos hasta que 2 observaciones sucesivas coincidan. Registrar el volumen con precisión según corresponda al equipo como porcentaje de recuperación. Si la destilación fue detenida previamente por debajo de las condiciones del punto de descomposición, deducir el porcentaje recuperado de 100, reportar estas diferencias como porcentaje de residuo y pérdidas; y omitir el procedimiento del paso 11.
11. Después de que el matraz se ha enfriado, se vierte el contenido en un recipiente de 5 ml graduado hasta que el volumen del líquido recuperado no cambie considerablemente.
 - 11.1. GRUPO 0: Enfriar el volumen recolectado a los 0.1 ml más cercanos, como porcentaje de residuos.

- 11.2. GRUPO 1, 2, 3 y 4: registrar el volumen recolectado a los 0.1 ml más cercanos, como porcentaje de residuo.
12. La suma del porcentaje recuperado (véase paso 10) y el porcentaje de residuo (véase paso 11) es el porcentaje total recuperado. Deducir el porcentaje total recuperado de 100 hasta obtener el porcentaje de pérdidas.

TABLA 8: Condiciones durante el procedimiento de prueba.

		Grupo 0	Grupo 1	Grupo 2	Grupo 3	Grupo 4
temperatura de enfriamiento	°C	0 a 1	0 a 1	0 a 4	0 a 4	0 a 60
	°F	32 a 34	32 a 34	32 a 40	32 a 40	32 a 140
temperatura del deflector	°C	0 a 4	13 a 18	13 a 18	14 a 18	3
	°F	32 a 40	53 a 65	54 a 65	55 a 65	5
Tiempo desde la primera aplicación de calor hasta el punto inicial de ebullición [min]		2 a 5	5 a 10	6 a 10	7 a 10	5 a 15
Tiempo desde el punto inicial de ebullición						
Hasta el 5% recuperado [seg]		...	60 a 75	60 a 75
Hasta el 10% recuperado [min]		3 a 4
Tasa media uniforme de condensación desde el 5% recuperado hasta los 5 ml de residuo en el matraz [ml/min]		4 a 5	5 a 10	4 a 5	4 a 5	4 a 5
Tiempo registrado desde los 5 ml de residuo hasta el punto final [min]		3 a 5	4 a 5	5 a 5	5 max	5 max

Apéndice II: CROMATOGRAFIA DE MASAS DE LOS GASES

Data File C:\CHEM32\1\DATA\25112014\SIG1000025.D

Sample Name: MUESTRA ALPHA

Instrument 1 12/10/2014 12:43:30 PM PRC

```
=====
Acq. Operator:   PRC
Acq. Instrument: Instrument 1      Location:   Vial 1
Injection Date:  10-Dec-14, 12:00:33  Inj:       1
                                           Inj Volume: Manually

Acq. Method:    C:\CHEM32\1\METHODS\REFAND2014OK.M
Last changed:   12/10/2014 11:22:33 AM by PRC (modified after loading)
Analysis Method: C:\CHEM32\1\METHODS\REFAND2014OK.M
Last changed:   12/10/2014 12:42:29 PM by PRC (modified after loading)
Method Info:    RGA #1029
=====
```

Normalized Percent Report

```
=====
Sorted By:      Retention Time
Calib. Data Modified: 12/10/2014 12:42:44 PM
Multiplier:     1.0000
Dilution:       1.0000
Use Multiplier & Dilution Factor with ISTDs
Signal 1: FID1 A
Signal 2: TCD2 B
=====
```

2 Warnings or Errors:

Warning: Calibration warnings (see calibration table listing)

Warning: Calibrated compound(s) not found

```
=====
*** End of Report ***
```

RetTime [min]	Sig	Type	Area	Amt/Area	Norm %	Grp Name
2.056	2	BB	180.82385	8.14E-03	1.824105	Hydrogen
2.956	1	MM	4.51E+04	1.07E-05	0.600142	C5=/C6+
4.314	2		-	-	-	Carbondioxide
5.415	1	VV	22.86386	2.21E-04	0.006271	Propano
5.982	1	VB	25.77932	2.26E-04	0.007208	Propileno
6.199	2	MM	45.27945	1.55E-03	0.086762	Ethylene
6.35	1		-	-	-	i-Butane
6.867	2		-	-	-	Ethane
6.991	1		-	-	-	Propadiene
7.214	1		-	-	-	n-Butano
7.783	1	BB	4.23861	7.07E-05	0.000371	1-Butane
8.867	1		-	-	-	i-Butylene
9.226	1	BB	5.31208	2.35E-04	0.001546	t-2-Butene
10.648	1		-	-	-	c-2-Butene
10.882	2		-	-	-	Hydrogensulfide
10.883	1		-	-	-	i-Pentane
12.095	1		-	-	-	1,3-Butadiene
13.204	1		-	-	-	n-Pentane
15.609	2	VV	1.12E+04	1.18E-03	16.458977	Oxygen
15.992	2	MF	4.63E+04	1.41E-03	81.002851	Nitrogen
17.726	2	MM	3.38316	1.06E-03	0.00444	Carbonmonoxide
18.629	2	MM	2.99558	1.97E-03	0.007326	Methane
Totals:					100	

TABLA 9: Resultados del análisis de la cromatografía de masas de los gases.