

**DESARROLLO DE UN MODELO ESTADÍSTICO PARA EL
DIMENSIONAMIENTO DE SEDIMENTADORES DEL PROCESO DE
DESASFALTADO DE CRUDOS PESADOS ECP**

CARLOS EDUARDO LIZCANO PIMIENTO

**UNIVERSIDAD INDUSTRIAL DE SANTANDER
FACULTAD DE INGENIERIAS FISICOQUÍMICAS
ESCUELA DE INGENIERIA QUÍMICA
MAESTRÍA EN INGENIERÍA QUÍMICA
Convenio UIS-ICP
Bucaramanga, 2009**

**DESARROLLO DE UN MODELO ESTADÍSTICO PARA EL
DIMENSIONAMIENTO DE SEDIMENTADORES DEL PROCESO DE
DESASFALTADO DE CRUDOS PESADOS ECP**

AUTOR:
Ing. CARLOS EDUARDO LIZCANO PIMIENTO

Trabajo de investigación, presentado como requisito parcial para optar al
título de Magíster en Ingeniería Química.

CODIRECTOR UIS:
PhD. MARIO ALVAREZ

CODIRECTOR ICP:
Msc. GONZALO LEAL

**UNIVERSIDAD INDUSTRIAL DE SANTANDER
FACULTAD DE INGENIERIAS FISICOQUÍMICAS
ESCUELA DE INGENIERIA QUÍMICA
MAESTRÍA EN INGENIERÍA QUÍMICA
Convenio UIS-ICP
Bucaramanga, 2009**

AGRADECIMIENTOS

A mi madre, a mi hermana Martha y a toda mi Familia por su paciencia y comprensión durante todo este tiempo.

A mis directores Gonzalo Leal y Mario Alvarez, tanto por su orientación técnica, como por sus consejos para llegar al final.

A Tania, Carolina, Fabio, Sandro, Edwin y Edgar; compañeros y duendes mágicos, inventores de la alegría en los momentos más difíciles.

A los compañeros de Plantas Piloto del ICP, quienes siempre estuvieron dispuestos a prestarme su desinteresada colaboración.

A todos aquellos que me enseñaron que la mano derecha de la amistad es tan fuerte como la trompa de un elefante.

A Merlyth Katherine, la luz de un nuevo sendero.

TABLA DE CONTENIDO

INTRODUCCIÓN	1
1. REVISIÓN BIBLIOGRÁFICA.....	4
1.1 ESTADO DEL ARTE DEL FENOMENO DE PRECIPITACIÓN DE LOS ASFALTENOS EN EL CRUDO.	4
1.1.1 Modelos Termodinámicos existentes.	5
1.1.2 Componentes de los Crudos.	8
1.2 ESTUDIOS EXPERIMENTALES REALIZADOS CON ANTERIORIDAD.	12
1.3 DESARROLLO EN LA TECNOLOGÍA DE DESASFALTADO.	15
1.3.1 Tecnología KBR's ROSE (Residuum Oil Supercritical Extraction).	15
1.3.2 Tecnología UOP & Foster Wheeler.	16
1.3.3 Antecedentes en el ICP.	17
1.4 METODOLOGÍA ESTADÍSTICA A UTILIZAR PARA EL DESARROLLO DEL MODELO.	19
1.4.1 Metodología de Superficie de Respuesta.	20
1.4.2 Método del ascenso más pronunciado.	21
1.4.3 Análisis de los Datos Obtenidos.	21
1.5 MATERIAS PRIMAS	22
1.5.1 Crudo San Fernando.	22
1.5.2 Apiasol.	23
2. MEDODOLOGÍA EXPERIMENTAL.....	26
2.1 DESCRIPCIÓN DEL MONTAJE PROPUESTO.	26
2.1.1 Tanques de Almacenamiento.	27
2.1.2 Zona de Mezclado.	28
2.1.3. Zona de Sedimentación.	28
2.1.4. Separación de Solvente y DAO.	29

2.2 PRUEBAS A REALIZAR PARA LA CARACTERIZACIÓN DE MATERIAS PRIMAS Y PRODUCTOS OBTENIDOS EN EL PROCESO.	30
2.3 DISEÑO DE EXPERIMENTOS.	30
2.3.1 Variables de Proceso.	31
2.3.2 Pruebas Preliminares.	33
2.3.3 Pruebas Definitivas.	33
3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN.	36
3.1 RESULTADOS.	36
3.1.1 Pruebas Preliminares.	36
3.1.2 Pruebas Definitivas.	37
3.2 ANALISIS DE RESULTADOS.	38
3.2.1 Análisis de Varianza.	38
3.2.2 Coeficientes de Regresión y Modelo Estadístico.	40
3.2.4. Interrelación de las Variables.	47
3.2.5. Comparación de los Datos observados con respecto a los predichos por el Modelo.	49
3.2.6 Validación del Modelo mediante los Resultados obtenidos en la Planta Piloto de Desasfaltado.	49
3.2.7 Dimensionamiento de un Sedimentador a Nivel Industrial a partir del Modelo Estadístico Obtenido.	53
3.2.8 Velocidad de Sedimentación de los Asfaltenos.	54
3.2.9 Balances de Masa.	58
3.2.10 Análisis SARA de los DAO Obtenidos.	60
3.2.11 Variación en las Propiedades del Crudo con Respecto a las Observadas en el DAO Obtenido.	61
3.2.12 Caracterización de los Asfaltenos Sedimentados.	67

LISTA DE GRÁFICAS

Gráfica 1. Representación simplificada de la separación de asfaltenos.....	9
Gráfica 2. Estructura Molecular de los Asfaltenos propuesta por Speight y Moschopedis 1981.....	10
Gráfica 3. Estructura propuesta para las Resinas del Crudo Castilla. (Navarro, et al, 2005).....	11
Gráfica 4. Curva de los puntos de Burbuja en la región de interés.	25
Gráfica 5. Diagrama del Montaje Utilizado.....	26
Gráfica 6. Variables del Proceso.	31
Gráfica 7. Diagrama de Pareto de los Efectos Estandarizados.....	40
Gráfica 8. Efecto de la variación de los parámetros de entrada sobre la Variable de Respuesta.....	42
Gráfica 9. Superficie de Respuesta para el valor óptimo de Velocidad de ascenso.....	43
Gráfica 10. Superficie de Contorno para el valor óptimo de Velocidad de ascenso.....	44
Gráfica 11. Superficie de Contorno para el valor óptimo de Presión.....	46
Gráfica 12. Superficie de Respuesta Estimada para una Presión de 62 psig.	47
Gráfica 13. Interacción de la Velocidad de Ascenso y la Temperatura.	47
Gráfica 14. Interacción de la Presión con la Temperatura.....	48
Gráfica 15. Gráfica de Paridad de los Valores Observados y los predichos por el Modelo.	49
Gráfica 16. Valores Experimentales Medidos en Planta Piloto comparados con los Valores Obtenidos del Modelo.....	53
Gráfica 17. Zonas características del proceso de sedimentación.	55
Gráfica 18. Densidades de Flujo en un Sedimentador. a) Densidad de Flujo Total. b) Densidad de Flujo de Sedimentación	56
Gráfica 19. Efecto de la Temperatura y el Tamaño de Partícula sobre la Velocidad de Precipitación de los Asfaltenos en el Sedimentador.	58
Gráfica 20. Asfaltenos en el DAO.....	61

Gráfica 21. Variación en la Curva de Destilación del Crudo con respecto al DAO producido.	64
Gráfica 22. Comparativo de las Fracciones Obtenidas a partir del Crudo San Fernando y el DAO.	65
Gráfica 23. Curvas de Viscosidad del Crudo y de los DAOs productos del Proceso de Desasfaltado.....	66

LISTA DE TABLAS

Tabla 1. Composición Típica de Elementos presentes en Moléculas de Asfalteno.....	11
Tabla 2. Principales Propiedades Físico-químicas del Crudo San Fernando....	23
Tabla 3. Composición del Apiasol.....	23
Tabla 4. Puntos de Burbuja para el Apiasol.....	24
Tabla 5. Pruebas para la caracterización de Materias Primas y productos del proceso.....	30
Tabla 6. Condiciones empleadas en la realización de las pruebas de sedimentación de Asfáltenos.....	33
Tabla 7. Caudales de Crudo y Solvente para las diferentes Velocidades de Ascenso.....	34
Tabla 8. Matriz Experimental.....	34
Tabla 9. Resultados obtenidos en la Pruebas Preliminares.....	36
Tabla 10. Porcentaje de Asfaltenos presentes en la corriente a la salida de la cima del sedimentador.....	38
Tabla 11. Análisis de Varianza.....	39
Tabla 12. Coeficientes de Regresión.....	40
Tabla 13. Intervalos de Temperatura en los cuales se empieza a evidenciar el Efecto de la Tensión Superficial del Fluido sobre el de la Viscosidad.....	45
Tabla 14. Dimensionamiento de los Sedimentadores.....	51
Tabla 15. Valores para las Variables de Entrada en el Proceso.....	51
Tabla 16. Valores Normalizados de las Variables para ser Introducidos en el Modelo.....	52
Tabla 17. Porcentajes de Asfaltenos en la Corriente de Cima a Intervalos de 60 minutos.....	52
Tabla 18. Valores de Densidad y Viscosidad en el Rango de Temperatura de Operación de la Corriente de Cima.....	57
Tabla 19. Velocidades de Sedimentación de las Partículas de Asfaltenos.....	57
Tabla 20. Balances de Masa.....	59

Tabla 21. Análisis SARA de los DAO Obtenidos.	60
Tabla 22. Porcentaje de Metales Pesados retirados del Crudo después del Proceso de Desasfaltado.....	62
Tabla 23. Valores de Destilación Simulada del Crudo San Fernando.....	62
Tabla 24. Valores de las Destilaciones Simuladas de los DAOs Seleccionados.	63
Tabla 25. Porcentaje de las Fracciones Destiladas en el Crudo y el DAO Obtenido.	64
Tabla 26. Contenido de Asfaltenos y Valores de Viscosidad en el Crudo y en los Productos Desasfaltados.	66
Tabla 27. Caracterización de los Asfaltenos precipitados en el Crudo San Fernando.....	67
Tabla 28. Composición C/H de Asfaltenos presentes en diversos crudos.	68

LISTA DE FOTOGRAFÍAS

Fotografía 1. Tanque de Almacenamiento de Mezcla Crudo-Solvente	27
Fotografía 2. Sedimentador	28
Fotografía 3. Equipo de Rotoevaporación Empleado.	29
Fotografía 4. Apariencia de los Asfaltenos Sedimentados.	67

LISTA DE ANEXOS

ANEXO A. GRÁFICAS DEL SEDIMENTADOR Y DE LOS BAFLES UTILIZADOS COMO INTERNOS EN LAS PRUEBAS PRELIMINARES.

ANEXO B. CONDICIONES DE OPERACIÓN Y CONTENIDO DE ASFALTENOS EN LAS MUESTRAS TOMADAS EN LAS DERIVACIONES DEL SEDIMENTADOR.

ANEXO C. ANÁLISIS DE LABORATORIO.

ANEXO D. TABLAS ESTADÍSTICAS.

TÍTULO: DESARROLLO DE UN MODELO ESTADÍSTICO PARA EL DIMENSIONAMIENTO DE SEDIMENTADORES DEL PROCESO DE DESASFALTADO DE CRUDOS PESADOS DE ECOPETROL*

AUTOR: CARLOS EDUARDO LIZCANO PIMIENTO**

PALABRAS CLAVES: MODELO ESTADÍSTICO, DESASFALTADO, ASFALTENOS, SEDIMENTADOR.

DESCRIPCIÓN:

En el presente trabajo de investigación se logró establecer un modelo estadístico con el propósito de predecir el porcentaje de asfaltenos en la corriente de cima del proceso de desasfaltado de crudo San Fernando; el cual, será empleado posteriormente para realizar el dimensionamiento del sedimentador a nivel industrial. Dicho modelo, tiene como variable de salida el contenido de asfaltenos en la corriente de cima del sedimentador y tres variables de entrada: temperatura, presión y velocidad de ascenso del fluido a través del equipo.

La fase experimental consistió en el desarrollo de una serie de pruebas, en las cuales, una corriente de apiasol-crudo en una proporción 1:1 en volumen, se une con otra de solvente puro en un mezclador estático hasta obtener una relación solvente/crudo de 5/1, esta mezcla pasa por un intercambiador de calor y finalmente, entra al sedimentador en donde se lleva a cabo fenómeno de sedimentación de los asfaltenos. Empleando un análisis de Varianza (ANOVA), se determinó la influencia de cada una de las variables de entrada sobre el contenido de asfaltenos en la corriente de cima y posteriormente, se pudo establecer un modelo estadístico de segundo grado, en el cual, las variables que presentan un mayor grado de afectación son la temperatura y la velocidad de ascenso de la corriente.

La validación del modelo se realizó con base en datos obtenidos en la Planta Piloto de Desasfaltado del Instituto Colombiano del Petróleo ICP, en la cual se utilizan caudales 20 veces superiores a los empleados en el montaje experimental. Haciendo un escalamiento tomando como base el Número de Froude, se obtuvieron resultados con errores residuales menores al 10%; lo cual representa un alto grado de confiabilidad para el modelo estadístico obtenido.

* Trabajo de Investigación.

** Facultad de Ingenierías Físicoquímicas. Maestría en Ingeniería Química, Directores: Gonzalo Leal y Mario Álvarez.

TITLE: DEVELOPMENT OF A STATISTICAL MODEL FOR THE SIZING OF SEDIMENTATORS FOR THE PROCESS OF DEASPHALTING HEAVY CRUDE OF ECOPETROL

AUTOR: CARLOS EDUARDO LIZCANO PIMIENTO**

KEY WORDS: STATISTICAL MODEL, DEASPHALTING, ASPHALTENES, SETTLER TANK.

DESCRIPTION:

In the present research it was established a statistical model in order to predict the percentage of asphaltenes in the overhead stream of, deasphalting process of San Fernando oil, which will be subsequently used for sedimentator sizing purposes at industrial level. This model consider overhead's asphaltenes content as a single output variable, and three input variables: temperature, pressure and ascent rate of the fluid through equipment.

The experimental pilot phase consisted of a series of tests in which a stream of raw "apiasol" in a 1:1 ratio by volume, is joined with another solvent mixture into a static mixer to obtain a 5 / 1 (solvent / oil) ratio, This mixture was passed through a heat exchanger and eventually settled inside of a settler tank where asphaltenes sedimentation phenomena took place. By means of analysis of variance (ANOVA), the influence of each input variables on the content of asphaltenes in the top stream was determined and then, it was established a second degree statistical model in which the variables that have a greater degree of involvement are the temperature and ascent rate of the stream.

The model validation was performed based on data from the De-asphalting Pilot Plant that belongs to the Instituto Colombiano del Petróleo (ICP), in which typical flows are 20 times greater than those employed in experimental assembly. By a scaling based on *Froude* number, results were obtained with residual errors less than 10% which represents a high degree of reliability to the statistical model obtained.

* Trabajo de Investigación.

** Facultad de Ingenierías Físicoquímicas. Maestría en Ingeniería Química, Directores: Gonzalo Leal y Mario Alvarez.

INTRODUCCIÓN

Según proyecciones de la Agencia Nacional de Hidrocarburos (ANH), el nivel actual de reservas de crudo con que cuenta el país (1.358 millones de barriles) garantiza el autoabastecimiento hasta el 2014, pero las nuevas inversiones en el sector permitirán ampliar tal condición por lo menos por tres años más.^[33]

La producción de crudos pesados se concentra principalmente en los departamentos de Meta y Casanare, con una tasa de producción promedio de unos 108.000 barriles diarios extraídos de 20 campos. El proyecto de crudos pesados de Ecopetrol apunta a que en el año 2009 la producción de crudos pesados ascienda a 160 mil barriles por día. Este tipo de crudos se caracteriza por tener una densidad API menor de 13, altas viscosidades, alto contenido de azufre y metales pesados. En diversos estudios realizados por ECOPETROL se ha encontrado que los asfaltenos y los compuestos aromáticos conforman una fracción importante en algunos crudos pesados, especialmente los existentes en los Llanos Orientales.

La mayor cantidad de heteroátomos en un crudo (azufre, nitrógeno, oxígeno etc.) se concentra en los asfaltenos, y se ha reportado que más del 80% de los metales presentes en los aceites crudos se encuentran en la fracción asfáltica. A pesar que la precipitación de asfaltenos es un problema muy conocido y estudiado dentro de la industria petrolera, sus principales causas, y en particular, sus mecanismos no han podido ser totalmente comprendidos hasta el momento.

Con base en la información experimental se ha propuesto que el fenómeno de precipitación de asfaltenos puede ser descrito como un proceso en varias etapas que van desde la asociación de asfaltenos para formar pequeños agregados o pseudo-micelas, pasando por el crecimiento de éstos para

conducir a agregados más grandes, los cuales en condiciones favorables, crecen lo suficiente como para precipitar.

Los asfaltenos representan la causa de diversos problemas en el manejo de los crudos pesados, como taponamiento en equipos, precipitación en tuberías, reducción de la producción de destilables en la refinación del aceite crudo debido a su alta resistencia a la desintegración, iniciadores y/o catalizadores de formación de coque en los procesos catalíticos ocasionando una desactivación acelerada en los catalizadores, etc. Adicionalmente, debido a la presencia de metales pesados, los asfaltenos son difíciles de biodegradar, convirtiéndolos en los compuestos más indeseables desde el punto de vista de tratamiento de residuos del petróleo.

Por todo lo anterior, a nivel tecnológico se han realizado esfuerzos en el desarrollo de procesos físico-químicos que buscan retirar el material asfáltico presente en los crudos y de esta forma mitigar las dificultades que estos compuestos tienen en los procesos convencionales de refinación. Dentro de la gama de procesos que se han desarrollado, los de mayor éxito y eficiencia están relacionados con la extracción líquido-líquido con el uso de solventes parafínicos para desestabilizar el equilibrio termodinámico de los agregados e inducir que se separen en una fracción insoluble; se han usado diferentes solventes, algunos de los cuales requieren que las condiciones de proceso lleguen a nivel de supercríticas, las cuales implican altas presiones y por ende equipos más robustos. Estos procesos generalmente reciben el nombre de desasfaltado, pues su objetivo final es el retiro en un alto porcentaje de los asfaltenos que están contenidos en una determinada corriente o crudo.

En una planta de desasfaltado, los equipos que rigen el rendimiento de todo el proceso son los sedimentadores y/o torres de contacto, en los cuales se llevan a cabo los diferentes fenómenos de interacción entre el crudo y el solvente a condiciones óptimas de presión y temperatura con las cuales se provoca la sedimentación de las fracciones pesadas.

ECOPETROL-ICP ha desarrollado un proceso a presiones y temperaturas moderadas que permiten precipitar agregados asfálticos de los crudos pesados y extrapesados y con esto mejorar la calidad de éstos, proceso que tiene la posibilidad de ser implementado en el área de los Llanos Orientales. Experimentalmente se ha obtenido información adecuada y suficiente para hacer el dimensionamiento del equipo central del proceso: el sedimentador; pero teniendo en cuenta que las exigencias actuales de procesos requieren como herramienta de optimización de los mismos el modelado matemático, surge el interés en el desarrollo de un modelo de tipo estadístico para el diseño de sedimentadores, que posteriormente se pueda convertir en una herramienta para el modelado completo del proceso ECOPETROL.

1. REVISIÓN BIBLIOGRÁFICA

A continuación se presenta en su orden: la revisión del estado del arte del fenómeno de precipitación de los asfaltenos en el crudo, los estudios experimentales realizados con anterioridad, las diferentes tecnologías existentes en el tema y finalmente, una breve descripción de la metodología estadística a emplear para la consecución del modelo estadístico.

1.1 ESTADO DEL ARTE DEL FENOMENO DE PRECIPITACIÓN DE LOS ASFALTENOS EN EL CRUDO.

La precipitación de asfaltenos se refiere al fenómeno mediante el cual un crudo, bajo ciertas condiciones de presión, temperatura, composición y régimen de flujo, se separa en una o dos fases fluidas de grandes proporciones (gas y/o líquido) y en una fase insoluble, en menor proporción, constituida principalmente por los asfaltenos.

Las primeras investigaciones para estudiar la estructura de las fracciones del crudo y asfaltenos, con la finalidad de intentar demostrar la naturaleza coloidal de los asfaltenos fueron publicadas en 1924 por Nellensteyn, y posteriormente por Pfeiffer y Saal en el año de 1940^[2]. Tales publicaciones sugieren que los componentes asfálticos deberían ser vistos como una dispersión coloidal. De acuerdo a esta teoría, las moléculas de asfaltenos están rodeadas por moléculas de resinas, que hacen transición de asfaltenos altamente polares a crudo relativamente no polar.

La precipitación de asfaltenos está determinada por la tensión interfacial asfalteno-malteno: si un crudo es estable ésta será negativa o nula. Por ser los asfaltenos moléculas de considerable tamaño, una pequeña tensión interfacial positiva por el área de contacto entre dos arreglos de asfaltenos será mayor o

igual que la energía térmica correspondiente; es decir, la atracción entre arreglos dominará a la energía térmica y ocurrirá la precipitación. Por tanto, se puede afirmar que los asfaltenos precipitan cuando su tensión interfacial con respecto a los maltenos sea mayor que cero^[18].

1.1.1 Modelos Termodinámicos existentes. ^[1] Dentro de los modelos termodinámicos que buscan explicar el comportamiento y la forma como están presentes los asfaltenos en el crudo se pueden mencionar: el molecular y el coloidal.

1.1.1.1 Modelo Termodinámico Molecular. En este modelo se define la idea de solubilidad, ya que se considera que los asfaltenos en solución se comportan como un componente más de una mezcla que obedece las leyes del equilibrio termodinámico multifásico.

Según este modelo, la solubilidad es quizás la propiedad física de mayor importancia en el estudio de los asfaltenos, puesto que la floculación de estos en una mezcla de crudo está determinada por el parámetro de solubilidad, el cual se define como la medida de la energía cohesiva o presión interna que es experimentada por las moléculas dentro de la solución y puede ser calculado mediante la siguiente relación^[18]:

$$\delta_i = \left(\frac{\Delta U_i}{V_i} \right)^{1/2}$$

Donde:

δ_i : parámetro de solubilidad.

ΔU_i : Energía cohesiva

V_i : volumen molar.

Si dos fluidos que poseen moléculas diferentes son mezclados, la presión interna ejercida por el fluido de mayor parámetro de solubilidad, forzará a las moléculas con más baja presión interna fuera de la matriz de la solución resultando dos fases inmiscibles, así, entre mas cerca estén los parámetros de solubilidad de los dos fluidos, es probable que estos sean más miscibles entre sí.

La teoría termodinámica molecular establece que los asfaltenos se encuentran disueltos en el crudo y que el grado de solubilidad va a depender de las condiciones termodinámicas del sistema, lo anterior permite la realización de la predicción del comportamiento del sistema a partir de las teorías de compuestos orgánicos en solución.

La teoría molecular considera la existencia de dos factores responsables de mantener en solución los asfaltenos:

1. La razón de moléculas polares a no polares, debido a su inmiscibilidad.
2. La razón de moléculas de alto y bajo peso molecular, parcialmente miscibles dependiendo del peso molecular.

Todos los anteriores componentes deben estar en el crudo en la proporción adecuada con el fin de que permanezcan disueltos en la mezcla. Al agregar un solvente, las razones anteriores son alteradas y las moléculas polares y pesadas se separan.

1.1.1.2 Modelo Termodinámico Coloidal. La teoría termodinámica coloidal supone fundamentalmente que los asfaltenos existen en el aceite como partículas sólidas en suspensión coloidal, las cuales están estabilizadas por resinas adheridas a la superficie. La transferencia de resinas, las cuales actúan como agentes peptizantes, de la fase asfalteno a la fase aceite y viceversa es la responsable de la agregación de las moléculas de asfalteno y su floculación. La capa externa de resinas de la micela actúa como un estabilizador y el corto

rango de las fuerzas de repulsión intermolecular entre ellas aleja a la micela de la floculación.

Salager J. L.^[2], señala que los asfaltenos no son realmente solubles, sino que están dispersos en el crudo. Se asocian de tres o cuatro moléculas para formar una micela o coloide. Yen y col^[32], desarrollaron un modelo termodinámico en el cual las resinas son consideradas como agentes peptizantes, es decir, se adsorben rodeando a los agregados de asfaltenos, permitiendo un equilibrio molecular con el resto de los componentes del crudo. En este modelo, los cambios en las condiciones de presión, temperatura, composición u otra variable relevante, hacen que las resinas que se encuentran adsorbidas a la superficie de los asfaltenos, se transfieran a las fases líquida, por lo que los asfaltenos al quedar desprotegidos pueden agregarse y eventualmente flocular.

La película de resinas existente, exhibe un ordenamiento de acuerdo a la polaridad, así, las más polares tienden a acomodarse en el centro de la capa estabilizadora y las menos polares se acomodan en la parte externa del coloide.

Los efectos de la entropía juegan un papel importante en el comportamiento químico de los asfaltenos, de esta manera se cree que las partículas de asfalteno se encuentran disueltas en el aceite parcialmente de forma coloidal y micelar; debido a lo anterior, los asfaltenos llevan implícita una carga eléctrica con su respectiva polaridad, en la medida en que ésta se hace mayor, el asfalteno se hace más inestable químicamente, requiriéndose menor cantidad de solvente para su floculación, puesto que las resinas tendrán que vencer mayores fuerzas de atracción entre las micelas.

El punto en el cual las partículas coloidales de asfaltenos comienzan a precipitar corresponde al umbral de floculación. El tamaño de la micela de asfaltenos y espesor de la capa peptizantes dependen de factores como: la

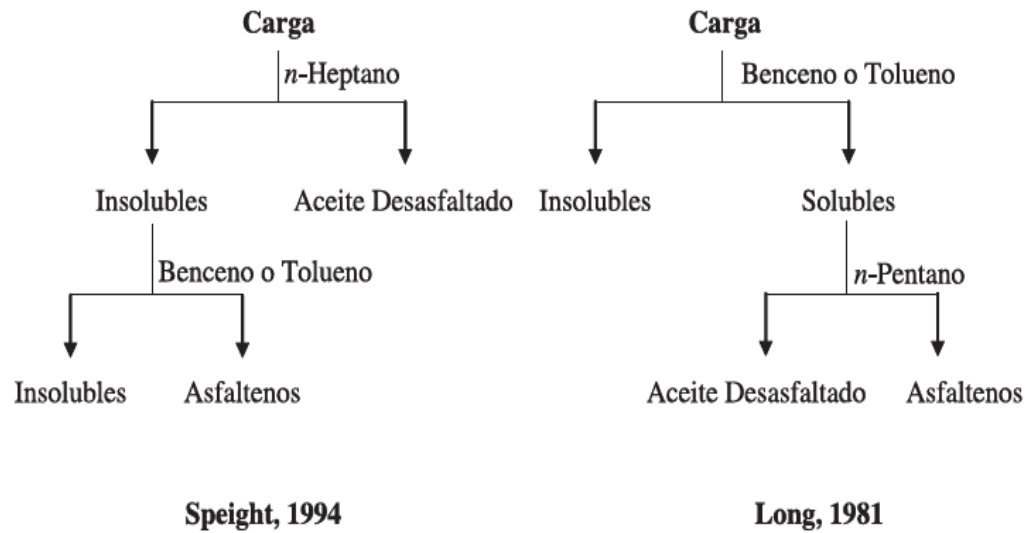
naturaleza de los asfaltenos y las resinas, la composición del aceite, la temperatura y la presión.

El punto en el cual la concentración de resinas en la fase líquida es sólo suficiente para mantener a los asfaltenos cubiertos y en suspensión es conocido como punto crítico, aquí la concentración de resinas es llamada concentración crítica.

La estabilidad de la suspensión coloidal de los asfaltenos, esta influenciada también por el esfuerzo de la carga que llevan consigo. Estas fuerzas eléctricas son pequeñas y no afectan la suspensión cuando esta se encuentra lejos de la floculación, sin embargo, si el sistema está cerca del umbral de floculación es posible que los asfaltenos se separen exclusivamente por el efecto electrocinético.

1.1.2 Componentes de los Crudos. Básicamente es posible agrupar los componentes de los crudos en cuatro grupos bien definidos: Saturados, Aromáticos, Resinas y Asfaltenos (composición SARA)^[26]. El fenómeno de desasfaltado, como se ha mencionado anteriormente, tiene que ver con las dos últimas fracciones, por lo tanto a continuación se hace una descripción general de los asfaltenos y las resinas.

1.1.2.1 Asfaltenos. Los asfaltenos están definidos como la fracción de crudo insoluble en solventes alifáticos de bajo peso molecular, como n-pentano y n-heptano, pero solubles en tolueno. Ferworn^[2] definió el término asfalteno como aquellos sólidos depositados de un crudo debido a la adición de un exceso de n-pentano. Speight y Long^[27] proponen una definición de los asfaltenos mediante modelos semejantes para la separación del petróleo en diferentes fracciones como se observa en la Gráfica 1.



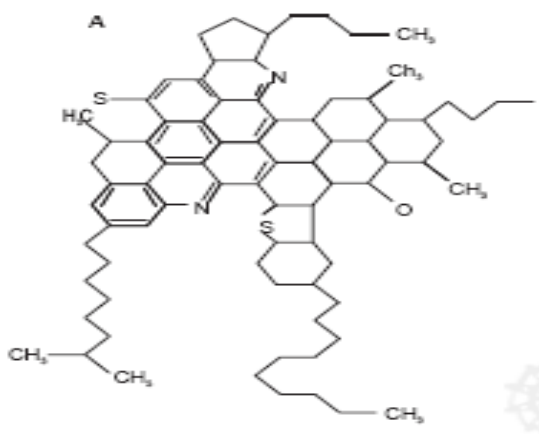
Gráfica 1. Representación simplificada de la separación de asfaltenos.

Los asfaltenos son moléculas planas, poliaromáticas y policíclicas que contienen heteroátomos y metales, que existen en un estado de agregación en suspensión y están rodeados y estabilizados por resinas; no son puros, ni son moléculas idénticas; se sabe que tienen carga eléctrica y se encuentran polidispersos.

Los asfaltenos forman agregados, en los cuales, el tamaño y peso molecular varían de acuerdo a la composición y temperatura del medio^[27]. El contenido de compuestos aromáticos en los asfaltenos está entre 40-60%, con una relación atómica H/C de 1/1,2.

Consisten en moléculas de alto peso molecular que tienen una fuerte polaridad, facilitando la atracción entre ellos y generando una forma de fluir muy compleja^[1]. Los últimos estudios, donde se presentan técnicas de análisis, tienden a presentar a los asfaltenos con un peso molecular entre 800 y 3000, con cuatro hasta 20 anillos bencénicos ligados por naftenos y prolongados por grupos alquil^[11].

Yen y col.^[32], desarrollaron un modelo estructural, el cual explica muchas de las propiedades de los asfaltenos. En este modelo, los asfaltenos consisten en láminas planas de sistemas aromáticos condensados los cuales pueden ser interconectados por sulfuro, éter, o cadenas alifáticas. Un promedio de cinco de esas láminas son entrelazadas por interacciones $\pi - \pi$. Los puentes de hidrógeno y las interacciones dipolo-dipolo causan la agregación de asfaltenos en micelas cuando la concentración de estos es suficientemente alta.



Gráfica 2. Estructura Molecular de los Asfaltenos propuesta por Speight y Moschopedis 1981.

Según estudios de Yen (1994)^[31], la mayor cantidad de heteroátomos de un crudo se concentra en los asfaltenos, y se ha reportado que más del 80% de los metales presentes en los aceites crudos se encuentran en la fracción asfáltica. Debido a la presencia de estos metales pesados, los asfaltenos son difíciles de biodegradar, haciéndolos los compuestos más indeseables desde el punto de vista de tratamiento de residuos del petróleo.

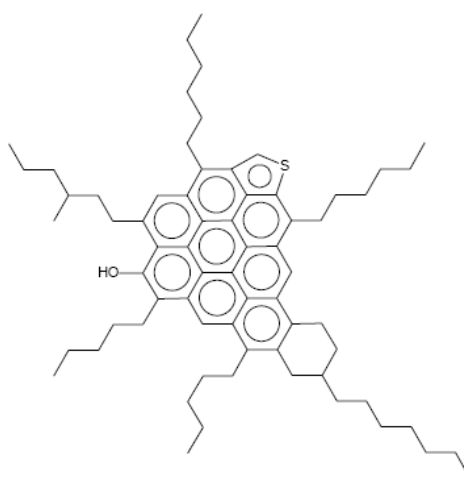
Los heteroátomos mayormente encontrados en asfaltenos de diferentes crudos son Azufre, Nitrógeno y Oxígeno. El Nitrógeno se encuentra como parte de los conjuntos aromáticos, mientras que el oxígeno y el azufre forman puentes entre ellos en una estructura cíclica o lineal^[30] En la Tabla 1 se presentan los rangos de composición típica de una molécula de asfalto.

Tabla 1. Composición Típica de Elementos presentes en Moléculas de Asfalto.

Elemento (% peso)	Rango	Valores Típicos
Carbono	78-90	82-84
Hidrogeno	6,1-10,3	6,5-7,5
Nitrógeno	0,5-3	1,0-2,0
Azufre	1,9-10,8	2,0-6,0
Oxígeno	0,7-6,6	0,8-2,0
Vanadio (ppm)	0-1200	100-300
H/C	0,8-1,5	1,0-1,2

1.1.2.2 Resinas. Las resinas pertenecen a la fracción que se solubiliza cuando el petróleo se disuelve en un n-alcano, pero se adsorbe en un material activo superficialmente. Las resinas son oscuras, semisólidas, muy adhesivas, de peso molecular alto, y su composición depende del precipitante empleado.

Ha sido postulado que las moléculas de las resinas contienen largas cadenas parafínicas con anillos nafténicos y grupos polares (como grupos hidroxilo, ácido o funciones éster) esparcidos a lo largo de la molécula. El peso molecular de las resinas no es mayor de 800, considerablemente más bajo que el de los asfaltenos (Speight, 1991) ^[27].



Gráfica 3. Estructura propuesta para las Resinas del Crudo Castilla. (Navarro, et al, 2005)

El parámetro de solubilidad aumenta a medida que la cantidad de precipitado disminuye. Los cambios físicos en la naturaleza del precipitado pueden ser causa del comportamiento de las resinas o del grado de asociación resina-asfalteno, entre mas alto sea el grado de disolución de las resinas, el precipitado estará mas cerca de ser asfalteno puro.

1.2 ESTUDIOS EXPERIMENTALES REALIZADOS CON ANTERIORIDAD.

Los dos principales factores que determinan la precipitación de asfaltenos en el crudo no son determinados en los modelos clásicos: uno es la asociación química entre las moléculas de asfaltenos y el otro es el efecto de peptización de moléculas de resina. Además, los modelos clásicos explícitamente no tienen en cuenta el efecto de la densidad del líquido. Por lo tanto, estos modelos no pueden proporcionar la representación cuantitativa de muchos datos experimentales.

Prausnitz (1998)^[25] asume que la precipitación de asfaltenos es un proceso de equilibrio líquido-líquido y toma en cuenta las fuertes interacciones entre moléculas de asfalteno-asfalteno y resina-asfalteno. Las fuerzas de atracción son representadas mediante parámetros de asociación Asfalteno-Resina y Asfalteno-Asfalteno, que son específicos para cada crudo.

Swanson y col^[2] observaron que los asfaltenos requieren a las resinas para disolverse en la porción destilable del crudo. Mientras que Yen y col^[18] hicieron mención más específica de la función de éstas, considerando que las resinas proveen una transición entre las fracciones polares, es decir los asfaltenos, y las no polares del petróleo, por lo tanto, previenen la acumulación de agregados polares que no pueden dispersarse en el crudo.

Un punto importante es que la concentración de los asfaltenos precipitados se ve afectada por el número de carbonos del disolvente. De acuerdo con esto, conforme el número de carbonos se incrementa en la *n*-parafina, la

concentración de asfaltenos que se obtiene tiende a ser menor. Pero no sólo se ve afectada la concentración, sino también las propiedades de los asfaltenos. Si se usa *n*-heptano los asfaltenos son de alto peso molecular y mayor polaridad, en tanto que con *n*-pentano son menos polares y de peso molecular más bajo, aunque con *n*-pentano se precipita una mayor cantidad que con *n*-heptano.

Speight y Moschopedis (1998)^[27] recomiendan que la relación disolvente/carga para la precipitación de los asfaltenos a nivel experimental con hidrocarburos ligeros sea de 4:1. Esto también se ha reportado por otros autores, aunque sugieren que para obtener realmente las máximas concentraciones de asfaltenos, se deben emplear relaciones de 6:1.

Diferentes tendencias han sido referidas acerca del efecto de la temperatura sobre los asfaltenos (Andersen, 1994)^[3]. En el proceso de desasfaltado con propano, la cantidad de asfaltenos precipitados puede elevarse con aumentos de temperatura. Sin embargo, para solventes de *n*-alcano con el número de carbonos mayores a cinco, la cantidad precipitada se disminuye con el aumento de la temperatura^[9]

Lhioreau y col trabajaron con *n*-pentano, *n*-hexano y *n*-heptano, encontrando que con el incremento de temperatura la cantidad de asfaltenos precipitada aumentaba para los casos de *n*-hexano y *n*-pentano, en tanto que usando *n*-heptano había una disminución en el porcentaje de asfaltenos precipitados. Speight y col^[27] han demostrado que la solubilidad de los asfaltenos se reduce a altas temperaturas, ya que se logra que la tensión superficial del agente precipitante disminuya y con ello su poder de solvatación hacia las moléculas de asfalteno, por lo cual éstas precipitan. Hotier y Robin también presentaron resultados similares.

Andersen y col (1994)^[3] estudiaron el efecto de la temperatura sobre la precipitación de los asfaltenos de un residuo de Kuwait usando diferentes

disolventes parafínicos, *n*-C5 a *n*-C8, a temperaturas desde 4°C hasta la temperatura de reflujo del agente precipitante y encontró que para todos los solventes usados, la cantidad máxima precipitada de asfaltenos se obtenía a aproximadamente 25°C. Cuando la temperatura sube de 4 a 25°C la viscosidad del medio disminuye, lo que conduce a la asociación de moléculas de asfaltenos. Aumentando la temperatura por arriba de los 25°C comienzan a romperse los enlaces que mantienen unidos a los agregados de asfaltenos y la solubilidad se incrementa.

Feng y col (2001)^[8] realizaron estudios sobre el efecto de la temperatura en la precipitación de asfaltenos en un aceite crudo chino. Trabajaron en el intervalo de 20 a 65°C usando como disolventes pentano, hexano, heptano, octano, nonano, decano y dodecano. En todos los casos, se observó que el contenido de asfaltenos disminuyó (de 6,12 a 4,12 % peso) con el aumento de temperatura. Para muchos sistemas y moléculas se espera un incremento de la solubilidad cuando se aumenta la temperatura si no existen en el sistema interacciones como enlaces por puente de hidrógeno.

Acercas del efecto de la presión sobre la precipitación de los asfaltenos, en valores por encima del punto de burbuja, al elevar la presión se aumenta también la solubilidad; por otra parte, por debajo del punto de burbuja, una reducción de presión genera un aumento en la solubilidad de asfaltenos^[14]

Hirschberg y colaboradores^[14] (1984) reportaron que la solubilidad de los asfaltenos de un crudo del Mar del Norte se incrementó con el aumento de la presión hasta el punto de burbuja y por arriba de este punto se observó una disminución en la solubilidad. Burke y colaboradores encontraron un máximo en la cantidad de asfaltenos precipitados para un crudo variando la presión, lo que muestra una tendencia opuesta a la obtenida por Pasadakis.

1.3 DESARROLLO EN LA TECNOLOGÍA DE DESASFALTADO.

El proceso de desasfaltado mediante el uso de solventes ha sido empleado durante más de cincuenta años en el tratamiento de crudos pesados, con el objetivo de aumentar el rendimiento económico en las operaciones de transporte y refinación de dichos crudos. Las primeras aplicaciones comerciales para este proceso se llevaron a cabo utilizando propano como solvente para producir aceites lubricantes de alta calidad. Posteriormente, el propano fue utilizado para separar resinas de alto peso molecular; de esta forma el proceso de desasfaltado con solvente se ha ido extendiendo gradualmente para obtener cargas para FCC, Hydrocracking, hidrosulfurizadores y asfaltos.

1.3.1 Tecnología KBR's ROSE^[33] (Residuum Oil Supercritical Extraction).

Esta tecnología se basa en el uso de propano, butano y pentano para separar los asfaltenos, obteniendo un producto de mayor calidad, que es el aceite desasfaltado (DAO: DeAsphalted Oil).

La ventaja económica del proceso ROSE en comparación con otras tecnologías de desasfaltado, se origina al realizar la separación del solvente y el DAO a condiciones por encima del punto crítico del solvente, a las cuales se permite una fácil separación, de esta manera, el solvente recuperado puede ser removido con menores consumos de energía, con lo cual se reducen de forma significativa los costos del proceso.

Además, los asfaltenos extraídos pueden ser utilizados como materia prima para producir gas de síntesis para su uso como combustible, como materia prima en petroquímica y para la generación de vapor, contribuyendo de esta manera a mejorar aún más los resultados económicos del proceso, hasta lograr un 50% de ahorro en la inversión comparado con los métodos tradicionales.

En este proceso, inicialmente el crudo pesado es bombeado a una alta presión al tambor separador de asfaltenos, antes del cual se une con una cantidad de

solvente calentada por la corriente de DAO. Esta mezcla entra por la cima del separador, en el cual se agrega en contracorriente una segunda cantidad de solvente; los asfaltenos se hacen insolubles a estas condiciones de temperatura y presión, de manera que precipitan para ser extraídos por el fondo del separador. El solvente arrastrado por el fondo, es separado de los asfaltenos en un despojador.

La solución DAO-solvente sale por la cima del separador. La temperatura de operación, la composición del solvente, la relación solvente-crudo y en menor proporción, la presión en el separador son las variables que afectan la calidad y el rendimiento del producto obtenido. Básicamente, el rendimiento se halla controlado por la temperatura del proceso. Al aumentar la temperatura se disminuye el DAO obtenido por la cima, pero al disminuir ésta, también se reduce la calidad del producto.

La solución que sale por la cima del separador es calentada por encima de la temperatura crítica del solvente puro, con lo cual se logra trabajar en una región en la cual las propiedades del solvente se hacen bastante favorables para lograr la separación.

1.3.2 Tecnología UOP & Foster Wheeler^[10]. En 1996, UOP y Foster Wheeler establecieron un acuerdo de colaboración para compartir sus experiencias y conocimientos en el desarrollo de la tecnología de desasfaltado. Las plantas diseñadas han sido desarrolladas empleando solventes pesados tales como el hexano a temperaturas elevadas, logrando máximos rendimientos de crudo desasfaltado.

UOP se ha enfocado en la utilización de solventes como el butano y más pesados que éste, para obtener altas reconversiones de DAO, desarrollando la tecnología de separación de solvente mediante el uso de sus propiedades a condiciones supercríticas. La otra área en la cual UOP ha centrado sus esfuerzos es en el hecho de lograr minimizar la relación solvente crudo,

logrando una alta calidad en las propiedades del DAO obtenido. Por otra parte, Foster Wheeler ha trabajado en la utilización del propano como solvente en el proceso de desasfaltado, empleando técnicas de extracción óptimas para aplicaciones específicas, como la producción de aceites lubricantes. Entre los avances tecnológicos logrados se pueden citar:

a) UOP patentó el PIP (parallel interceptor plate), el cual mejora las especificaciones del DAO debido a una mayor eficiencia de la separación líquido-líquido.

b) El RDC (Rotating disk contactor) diseñado para alcanzar altos rendimientos y calidad en el producto mediante la incorporación de operaciones de despojamiento y rectificación del crudo alimentado.

c) El FW RDC (Rotating disk contactor) diseñado para alcanzar altos rendimientos y calidad en el producto mediante la incorporación de operaciones de despojamiento y rectificación del crudo alimentado.

d) Recuperación del solvente a condiciones supercríticas: aprovechando las propiedades termodinámicas a estas condiciones, se logra una significativa reducción en los costos de operación.

e) Reducción en los requerimientos de solvente: al disminuir la relación solvente/crudo y alcanzar un punto óptimo para la eficiencia del proceso, se logra un gran impacto en la disminución de los costos del proceso.

1.3.3 Antecedentes en el ICP. El Instituto Colombiano del Petróleo ICP, desde el año 1991 ha venido adelantando diversos estudios en el fenómeno de la precipitación de asfaltenos mediante la utilización de solventes livianos, a condiciones moderadas de presión y temperatura^[12]. La experiencia y resultados obtenidos desde entonces en la tecnología de desasfaltado de crudos y fracciones pesadas del petróleo, determinó la viabilidad de poder

desarrollar un proceso con la utilización de elementos mecánicos que reducen considerablemente los costos de inversión, mantenimiento y operación.

En el año de 1998, se puso en funcionamiento una planta piloto en la cuál se han llevado a cabo diversos estudios experimentales con el propósito de mejorar las propiedades de los crudos pesados existentes en el país. Es así, como se han logrado resultados satisfactorios con crudos como Castilla, Rubiales y San Fernando, lo cual ha permitido estudiar la factibilidad del montaje de una planta con una capacidad de 10.000 barriles/día en el área de los llanos orientales, en cercanías a los pozos de producción.

El objetivo de esta planta apunta al aprovechamiento en los próximos veinte años de las reservas de aproximadamente 70 millones de barriles de crudo San Fernando de tipo extrapesado. A este respecto, se han realizado pruebas de laboratorio y a nivel de planta piloto, para posteriormente elaborar la ingeniería conceptual y básica de la planta. Dicha planta utilizaría un solvente denominado Apiasol constituido por propano, butano, pentano, hexano y heptano. Como producto del proceso se obtendría un aceite desasfaltado (DAO) con propiedades notoriamente mejoradas y que para ser transportado por el oleoducto requeriría una cantidad mínima de solvente. Además, los asfaltenos obtenidos como subproducto se utilizarían para la producción de energía eléctrica.

1.3.3.4 Etapas del Proceso^[16]. El proceso implementado consta de las siguientes etapas:

1. Sección de Carga de la Unidad: Consta de los tanques de solvente y de crudo deshidratado.

2. Sección de Mezclado: Tanto el Crudo deshidratado como el solvente son bombeados a los mezcladores estáticos, provistos de sistema de calentamiento mediante el empleo de vapor. En esta zona se genera la homogenización del

solvente y del crudo. Luego de pasar por los mezcladores, el fluido se dirige hacia el intercambiador de calor de doble tubo, donde adquiere la temperatura apropiada.

3. Sección de Sedimentación: El sedimentador está diseñado para una presión de operación máxima de 100 psig, a una temperatura máxima de 130°C, se le inyecta Nitrógeno para mantener una presión constante en el interior y una atmósfera inerte. En este equipo se generan dos corrientes, una de ellas, la de cima, se compone de Aceite Desasfaltado DAO y gran cantidad de solvente; y la otra ubicada en el fondo, compuesta por asfaltenos y una pequeña fracción de DAO y solvente.

El sedimentador es el equipo alrededor del cual se desarrolla el proceso, es por esta razón que su dimensionamiento y diseño revisten gran importancia. El presente trabajo busca establecer un modelo que permita satisfacer este objetivo.

4. Sección de Recuperación de Solvente. Se compone de una torre de destilación, rehervidor, condensadores, tambor acumulador de solvente y torre de flasheo. En esta sección se separa el DAO como producto principal del proceso, en tanto que el solvente es recirculado al proceso.

1.4 METODOLOGÍA ESTADÍSTICA A UTILIZAR PARA EL DESARROLLO DEL MODELO.

El diseño estadístico es el proceso de planear los experimentos para obtener datos apropiados que puedan ser analizados mediante métodos estadísticos, con el objeto de producir conclusiones válidas y objetivas^[20]. Existen dos aspectos en cualquier problema experimental: el diseño del experimento y el análisis estadístico de los datos.

1.4.1 Metodología de Superficie de Respuesta. La Metodología de Superficie de Respuesta (MSR) se basa en un conjunto de técnicas matemáticas y estadísticas útiles en el modelado y el análisis de problemas en los que la respuesta de interés está influenciada por varias variables y donde el objetivo es optimizar dicha respuesta^[20]

El primer paso en la MSR consiste en determinar un enfoque apropiado a la relación funcional real entre la respuesta y el conjunto de variables independientes. Por lo general, se emplea un polinomio de orden inferior en alguna región de las variables independientes. Es decir, la función de aproximación es un modelo de primer orden, que relaciona las variables y la respuesta mediante una ecuación del tipo:

$$Y = \beta_0 + \beta_1 X_1 + \beta_2 X_2 + \dots + \beta_k X_k + \varepsilon$$

Siendo x_1, X_2, \dots, X_k las variables codificadas y $\beta_0, \beta_1, \beta_k$ los coeficientes de regresión.

Si los datos no se ajustan al modelo de primer orden y se determina la presencia de curvatura en el sistema, entonces debe usarse un polinomio de orden superior, generalmente un modelo de segundo orden.

El objetivo en este caso, es llegar de manera rápida y eficiente a la trayectoria de la zona próxima al óptimo. Para ello, lo más adecuado es utilizar el método de la máxima pendiente de ascenso, el cual permitirá realizar un recorrido en la dirección del máximo incremento de la respuesta.

El objetivo final de la MSR es determinar las condiciones de operación óptimas del sistema o determinar una región del espacio de los factores en la que se logren los requerimientos de operación.

1.4.2 Método del ascenso más pronunciado. El método del ascenso más pronunciado es un procedimiento para moverse secuencialmente en la dirección del incremento máximo de la respuesta. Para el caso del presente trabajo, lo que se desea es minimizar el contenido de asfaltenos en el DAO, por lo tanto, la técnica se llama método del descenso más pronunciado. El modelo ajustado de primer orden es:

$$y = \beta_0 + \sum \beta_i x_i$$

Por lo general se toma como la trayectoria del descenso más pronunciado a la recta que pasa por el centro de la región de interés y que es normal a la superficie ajustada. Por consiguiente, los pasos sobre la trayectoria son proporcionales a los coeficientes de regresión β_i .

1.4.3 Análisis de los Datos Obtenidos. El análisis del diseño experimental a partir de los resultados obtenidos permite determinar la influencia de cada factor principal, así como sus interacciones, sobre la respuesta.

1.4.3.1 Prueba ANOVA. El análisis de varianza sirve para comparar si los valores de un conjunto de datos numéricos son significativamente distintos a los valores de otro o más conjuntos de datos. El procedimiento para comparar estos valores está basado en la varianza global observada en los grupos de datos numéricos a comparar. Típicamente, el análisis de varianza se utiliza para asociar una probabilidad a la conclusión de que la media de un grupo de datos es distinta de la media de otro grupo.

1.4.3.2 ANOVA de dos y más vías. Teniendo en cuenta que en el problema que se pretende estudiar se cuenta con tres variables de entrada: Presión, Temperatura y Velocidad de Ascenso a través del sedimentador, se hace necesario ilustrar el caso general de ANOVA de dos o más factores. Para el caso del ANOVA de tres factores el modelo es:

$$Y_{ijkl} = \mu + \alpha_i + \beta_j + \delta_k + (\alpha\beta)_{ij} + (\alpha\delta)_{ik} + (\beta\delta)_{jk} + (\alpha\beta\delta)_{ijk} + \varepsilon_{ijkl}$$

α , β , y δ : son los respectivos niveles de tratamiento para cada una de las variables.

Y_{ijkl} : representa cada una de las observaciones y se puede expresar como la suma de la media global con los parámetros asociados a cada tratamiento y las interacciones existentes para los diferentes factores entre sí. Es decir, existen tres efectos principales debidos a los factores (α , β , y δ) y cuatro debidos a las diferentes interacciones que se generan entre dichos factores: interacciones P-T, P-V, T-V y P-T-V. Finalmente, se tiene en cuenta un término de error aleatorio ε_{ijkl} .

El propósito de este análisis es determinar si los diferentes factores e interacciones influyen o no de una forma significativa sobre la variable de respuesta.

1.5 MATERIAS PRIMAS

El proceso de desasfaltado implementado a nivel de planta piloto y que tiene como propósito la construcción de una planta a nivel industrial, busca el aprovechamiento de las grandes reservas presentes en los Llanos Orientales del crudo extrapesado denominado San Fernando. Igualmente, el solvente empleado para dicho proceso consiste de una mezcla de hidrocarburos livianos de base parafínica, compuesta en su mayor parte por n-pentano e iso-pentano.

1.5.1 Crudo San Fernando. Las principales propiedades de este crudo se muestran en la Tabla 2. Como se aprecia en dicha tabla, el valor de la gravedad API para este crudo es inferior a 10°, con un alto porcentaje de asfaltenos, ubicándolo dentro de la categoría de crudos extrapesados, además, también es de resaltar el alto contenido de metales; lo cual representa serios

inconvenientes en los procesos de refinación y por su elevada viscosidad se hace difícil su transporte en forma directa, teniendo que recurrir al uso de elevadas cantidades de solvente, para lograr los niveles máximos establecidos para el oleoducto.

Tabla 2. Principales Propiedades Físico-químicas del Crudo San Fernando.

Propiedad	Crudo San Fernando
Gravedad API a 60°C	7,6
Densidad a 15°C	1.016,6 kg/m ³
Viscosidad	2021,6 cSt (a 80°C)
Contenido de Asfaltenos	21,34
Vanadio	525,9 ppm
Níquel	121,3 ppm
Punto Inicial de Ebullición °C	106,2
Punto de Fluidez	21 °C

1.5.2 Apiasol. El solvente empleado para la precipitación de los asfaltenos es el Apiasol con una densidad de 643,5 kg/m³, el cual es de naturaleza parafínica y proviene de la planta de Apiay. Este solvente presenta un alto contenido de parafinas y bajo contenido de aromáticos y naftenos, lo cual explica su buen desempeño en el proceso de desasfaltado de crudos pesados. En la Tabla 3 se muestra la composición de dicho solvente.

Tabla 3. Composición del Apiasol.

COMPUESTOS	%
Butanos	2,5
Pentanos	30
i-Pentano	34,5
Hexanos	20,5
Heptanos	3
Ciclopentanos	5,5
Ciclohexanos	3
Aromáticos	1

En la medida que el solvente contenga alcanos de un menor peso molecular, se obtiene una mayor cantidad de asfaltenos precipitados; de la misma manera, la capacidad del solvente se incrementa en la medida que exista una mayor cantidad de iso-parafinas, por esta razón, el hecho que más de la tercera parte del apiasol esté compuesto de i-pentano, provoca que dicho solvente tenga una capacidad sobresaliente en el propósito buscado.

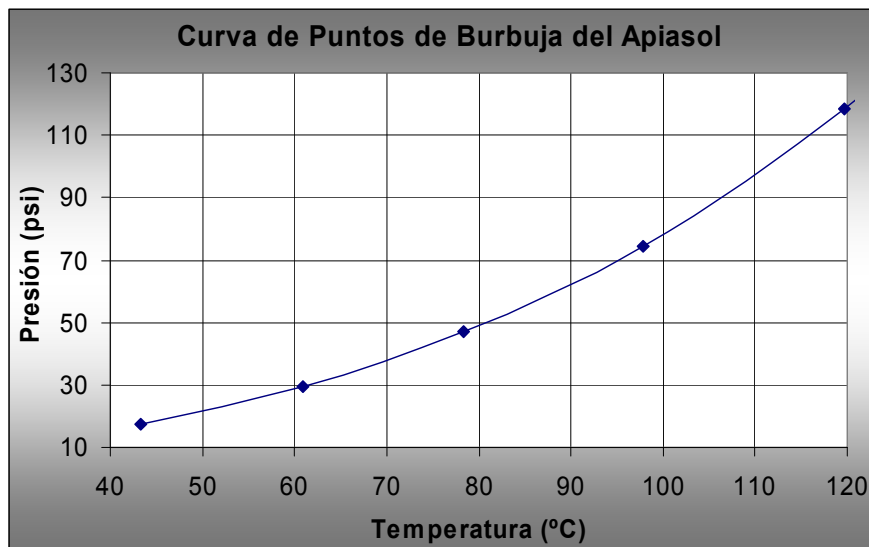
A partir de los datos anteriores de la composición del solvente y utilizando la herramienta de simulación^[36], se calcula la curva de los puntos de burbuja. A continuación se presentan la tabla y la gráfica con dichos valores dentro de la región de interés para desarrollar la experimentación.

Tabla 4. Puntos de Burbuja para el Apiasol

PRESIÓN (psia)	TEMPERATURA (°C)
17,6	43,3
29,6	60,8
47,0	78,3
74,5	97,8
118,2	119,7
160,8	135,8
197,4	147,3
242,4	159,4
297,6	172,3
365,3	186,0
448,6	200,7
486,2	207,0
499,0	209,3
501,3	209,9
501,3	209,9

La siguiente gráfica es de gran utilidad para determinar las condiciones de operación en el proceso de desasfaltado, debido a que los valores de

temperatura y presión deben encontrarse por encima de la curva de puntos de burbuja con el propósito de evitar que el solvente presente una fase de vapor dentro del sedimentador.



Gráfica 4. Curva de los puntos de Burbuja en la región de interés.

La precipitación de asfaltenos se incrementa sustancialmente con el aumento de la relación solvente/aceite, para concentraciones menores que 10 cm^3 de n-alcano/gramo de aceite. Por encima de este valor la precipitación se incrementa en muy pequeñas cantidades^[4]

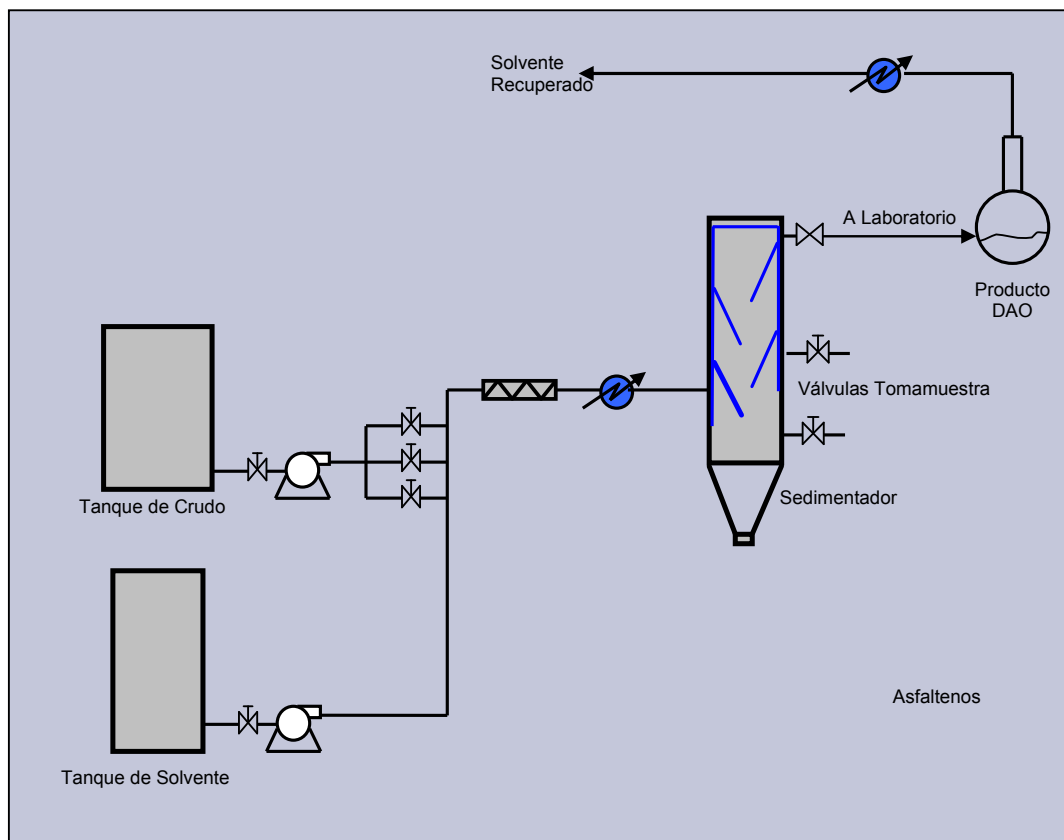
En estudios anteriores realizados en planta piloto, se encontró que la relación en volumen solvente/crudo debe ser 5/1; debido a que una relación mayor no aumenta en forma apreciable la extracción, ni tampoco mejora la calidad del DAO obtenido y sí por el contrario, aumenta los volúmenes de los fluidos a manejar^[15].

2. MEDODOLOGÍA EXPERIMENTAL.

Con el propósito de lograr obtener un modelo estadístico que represente la correlación existente entre las diversas variables que afectan el fenómeno de precipitación de asfaltenos en el crudo San Fernando, utilizando como solvente el apiasol; es necesario llevar a cabo pruebas a nivel de planta piloto. Todo lo referente a la fase experimental se presenta a continuación.

2.1 DESCRIPCIÓN DEL MONTAJE PROPUESTO.

El montaje propuesto para dichos ensayos se muestra en la siguiente gráfica; en él se pueden diferenciar cuatro etapas:



Gráfica 5. Diagrama del Montaje Utilizado

Zona de Almacenamiento de Materias Primas.

Zona de Mezclado.

Zona de precipitación.

Separación del DAO y el Apiasol.

2.1.1 Tanques de Almacenamiento. Son dos tanques: uno de mezcla de Crudo San Fernando con Apiasol y otro que contiene únicamente solvente.

2.1.1.1 Tanque Mezcla Crudo y Apiasol. Con una capacidad de almacenamiento de 15 galones, se mantiene a una temperatura entre 20 y 25°C y a presión atmosférica. La proporción en volumen Crudo/Solvente es de 1:1; relación a la cual no se presenta el fenómeno de precipitación de los asfaltenos y se satisface el propósito de permitir que la mezcla tenga fluidez por las líneas de $\frac{1}{4}$ y $\frac{1}{2}$ ".



Fotografía 1. Tanque de Almacenamiento de Mezcla Crudo-Solvente

2.1.1.2 Tanque de Apiasol. Cuenta con una capacidad de 100 litros, se mantiene a 25°C de temperatura y 20 psig de de presión.

2.1.2 Zona de Mezclado. Esta etapa tiene como ventaja su simplicidad, bajo costo de montaje y mantenimiento; así como su alto grado de eficiencia.

Consta de un sistema en línea que utiliza mezcladores estáticos. En el estudio preliminar se definió: diámetro de la tubería (1/4”), longitud de los mezcladores estáticos (2) y caudal de la mezcla solvente/crudo (en relación 5/1). El flujo de la mezcla inicial de crudo y solvente que se encuentra en proporción volumétrica 1:1, se divide en tres corrientes antes de unirse a la de solvente puro con el propósito de asegurar un buen mezclado.

En ésta etapa se regula el solvente hasta obtener la relación de trabajo solvente/crudo. La mezcla es calentada antes de entrar al sedimentador mediante el uso de vapor hasta alcanzar la temperatura de operación deseada para cada prueba.

2.1.3. Zona de Sedimentación. Se emplea un sedimentador con una capacidad de 3840 cm³, aproximadamente, variando el tiempo de residencia, y por lo tanto, la velocidad de ascenso.



Fotografía 2. Sedimentador

La interacción entre el solvente y el crudo se realiza inicialmente en el mezclador estático, en donde se da el contacto íntimo entre los dos fluidos, provocando la inestabilidad de los asfaltenos e induciendo su precipitación, en un contacto posterior, la mezcla desestabilizada llega al sedimentador en donde por tiempo de residencia y/o contacto se da la separación en dos fases, una rica en solvente y aceite desasfaltado de menor densidad y otra más pesada que contiene los asfaltenos, un bajo contenido de solvente y de aceite o crudo desasfaltado. El sedimentador puede tener o no en su interior alerones y/o baffles con el objetivo de incrementar el tiempo de residencia de la mezcla a separar.

2.1.4. Separación de Solvente y DAO. Se toman muestras de la corriente de la cima del sedimentador, y se someten a rotoevaporación en el laboratorio, con el propósito de separar el solvente del DAO y de esta manera realizar las pruebas de caracterización del producto final, lo anterior para simular las operaciones de destilación y/o despojo necesarias a nivel industrial, para obtener los productos del proceso. En la siguiente imagen se muestra el equipo empleado para tal fin.



Fotografía 3. Equipo de Rotoevaporación Empleado.

2.2 PRUEBAS A REALIZAR PARA LA CARACTERIZACIÓN DE MATERIAS PRIMAS Y PRODUCTOS OBTENIDOS EN EL PROCESO.

Los análisis de laboratorio que se llevan a cabo para la caracterización de materias primas y productos, se presentan en la Tabla 5.

Tabla 5. Pruebas para la caracterización de Materias Primas y productos del proceso.

Análisis	Norma	Crudo	Apiasol	DAO	Asfaltenos
Análisis Elemental	ASTM D 5291				X
Gravedad API	ASTM D 4052	X	X	X	
Viscosidad Cinemática	ASTM D 445	X		X	
Contenido de Metales	ASTM D 5863	X		X	X
Tipo de H/C livianos	PIANO ASTM D 6729		X		
Destilación Simulada	GC	X		X	
Peso Molecular	VPO GPC				X
Análisis Grupo H/C SARA		X		X	
Curva Reológica	ASTM D 4492	X		X	

2.3 DISEÑO DE EXPERIMENTOS.

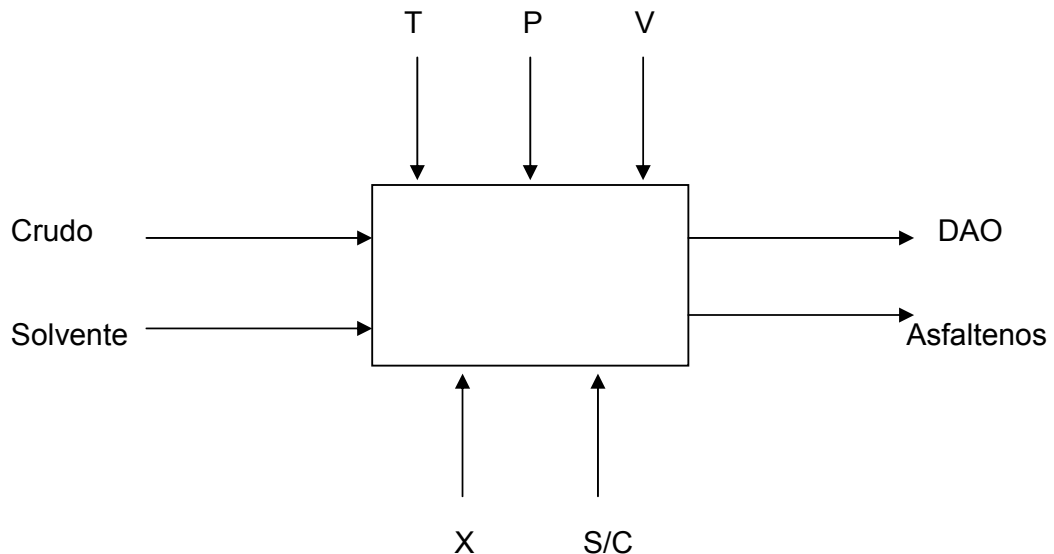
Se emplea un diseño factorial 2^k . Este método describe los experimentos más adecuados para conocer simultáneamente qué efecto tienen k factores sobre una respuesta y descubrir si existe interacción entre ellos.

Estos experimentos se planean de forma que se varían simultáneamente varios factores pero se evita que se cambien siempre en la misma dirección. Además, los experimentos se complementan de tal modo que la variación en la respuesta se obtiene combinando los valores de cada una de las variables manipulables. Esto permite obtener una correlación con el mínimo número de

experimentos y con la menor incertidumbre posible pues los errores aleatorios de las respuestas se promedian.

En un diseño factorial de tres niveles, cada una de las variables de entrada se trabajan en un rango determinado dependiendo de consideraciones preliminares. Los niveles a tener en cuenta, serán por consiguiente, los límites inferior, medio y superior de dichos rangos.

2.3.1 Variables de Proceso. Mediante la siguiente gráfica se pueden ilustrar las variables de entrada, las variables manipulables, los parámetros que se mantendrán constantes y la respuesta de salida.



Gráfica 6. Variables del Proceso.

Donde:

P, T y V: Son los diferentes valores de Presión, Temperatura y Velocidad de Ascenso que se van a variar durante la experimentación.

X, S/C: representan la composición de las corrientes de entrada al proceso y la relación solvente/crudo, las cuales han sido fijadas con anterioridad, tomándose como parámetros.

Las variables de salida o respuestas son las propiedades del producto de cima obtenido, tales como: viscosidad y composición. También es importante analizar algunas propiedades en los asfaltenos precipitados, entre ellas: composición y tamaño de partícula.

2.3.1.1 Presión y Temperatura. Las condiciones de presión y temperatura en la zona de precipitación, deben asegurar que el solvente se encuentre como líquido, evitando de esta forma la existencia de dos fases en el sedimentador.

Inicialmente, se llevaran a cabo los ensayos de precipitación de los asfaltenos a las condiciones de operación actual de la planta piloto existente en el ICP, estas son: 60°C de temperatura y 60 psig de presión.

2.3.1.2 Velocidad de Ascenso. Esta variable depende de la geometría del sedimentador y por lo tanto se relaciona directamente con el Tiempo de Residencia y el Caudal de la corriente dentro de dicho equipo.

El diámetro de un sedimentador debe ser suficientemente grande para acomodarse a los flujos de líquido y sólidos a tratar. Su diámetro viene dado por el área de la sección horizontal a través de la zona de clarificación. Esta área tiene que ser suficientemente grande para que la velocidad ascendente del líquido en esta zona sea inferior a la velocidad de sedimentación de la partícula más pequeña que ha de ser separada.

En las operaciones de sedimentación, el área de la sección transversal, y por tanto el diámetro del equipo, viene dada por el flujo limitante de los sólidos en una de las dos zonas inferiores; es decir, la masa de sólidos que pueden sedimentar a través de una sección transversal dada en un determinado tiempo.

Por consiguiente, la eficiencia del proceso va a depender tanto de la velocidad de ascenso del fluido, así como también del tiempo de contacto que van a tener el solvente y el crudo.

2.3.2 Pruebas Preliminares. Inicialmente, se realizaron dos pruebas con cada uno de los montajes propuestos, éstos son:

1. Sedimentador sin ningún tipo de interno.
2. Sedimentador con interno de tres baffles.
3. Sedimentador con interno de cuatro baffles.

Dichas corridas fueron hechas a las condiciones centrales de operación (60 °C, 60 psig y velocidad de ascenso de 10 cm/min). Los datos obtenidos permitieron, además de encontrar el valor propio del error experimental, seleccionar cual es el arreglo interno más favorable para la realización de las demás pruebas.

2.3.3 Pruebas Definitivas. Teniendo en cuenta los resultados que se obtuvieron en las seis pruebas anteriormente señaladas, se procedió a tomar el montaje más adecuado y se realizaron con él las corridas que fueron la base para el desarrollo del modelo.

En la Tabla 6 se presentan los valores de Temperatura, Presión, Caudal, Tiempo de Residencia y Velocidad de Ascenso a los cuales se realizaron los ensayos definitivos. Como valores centrales del modelo se seleccionaron las condiciones de presión y temperatura a las cuales se opera en la Planta Piloto de de Desasfaltado del ICP, mientras que para el rango de velocidad de ascenso se trabajaron valores acordes al dimensionamiento del montaje utilizado.

Tabla 6. Condiciones empleadas en la realización de las pruebas de sedimentación de Asfáltenos.

Nivel	Temperatura (°C)	Presión (psig)	Caudal (ml/min)	Tiempo de Residencia (min)	Velocidad de Ascenso (cm/min)
Inferior	50	50	290	12	8
Medio	60	60	363	9.5	10
Superior	70	70	435	8	12

Las corrientes antes de entrar al sedimentador pasan por un par de mezcladores estáticos. Dichas corrientes provienen del tanque de solvente y del tanque de mezcla de crudo-solvente, esta última se encuentra en una proporción 1:1 en volumen. De acuerdo al volumen del sedimentador y las velocidades de ascenso empleadas, se obtienen los siguientes caudales para las corrientes de solvente y mezcla, teniendo en cuenta que la relación apiasol/crudo debe ser de 5/1.

Tabla 7. Caudales de Crudo y Solvente para las diferentes Velocidades de Ascenso

VOLUMEN (mL)	Velocidad de Ascenso (cm/min)	Caudal de Mezcla* (ml/min)	Caudal de Solvente (ml/min)
3480	8	96,7	193,3
	10	121	242
	12	145	290

*Mezcla crudo-solvente 1:1

Inicialmente, se utilizó una herramienta estadística^[35] para ordenar la secuencia de los 13 ensayos de manera aleatoria a efecto de aleatorizar también los errores, obteniéndose los valores T95 para cada uno de ellos.

Los valores de los niveles alto, medio y bajo para cada una de las variables de entrada se representan con los valores de 1, 0 y -1, respectivamente y corresponden a los valores mostrados en la tabla 6 anteriormente.

A continuación se ilustra la matriz experimental para la realización de las pruebas.

Tabla 8. Matriz Experimental.

Prueba	Velocidad de Ascenso	Presión	Temperatura
1	1	1	0
2	-1	1	0
3	0	-1	-1
4	0	0	0
5	0	0	0

6	1	0	-1
7	0	1	1
8	-1	-1	0
9	-1	0	-1
10	1	0	1
11	0	1	-1
12	0	0	0
13	1	-1	0

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN.

Durante el desarrollo de las diferentes pruebas señaladas en el anterior capítulo, se procedió a tomar muestras tanto de la corriente de cima, como de los asfaltenos obtenidos en el fondo del sedimentador y se llevaron a cabo los diferentes análisis de laboratorio. El capítulo a continuación registra dichos resultados y la consecuente discusión originada a partir del modelo estadístico obtenido.

3.1 RESULTADOS. La principal variable de salida que se tuvo en cuenta para la realización del modelo fue el porcentaje de asfaltenos que se presenta en la corriente de cima a la salida del sedimentador.

3.1.1 Pruebas Preliminares. Como ya se mencionó, inicialmente se llevaron a cabo seis pruebas, dos para cada tipo de arreglo interno en el sedimentador, en el siguiente orden: pruebas 1 y 2 con el sedimentador sin utilizar ningún interno, 3 y 4 con el interno de tres baffles y las pruebas 5 y 6 con el interno de cuatro alerones. Las condiciones que se buscaron fueron las de puntos centrales de las variables, es decir, 60 psig de presión, 60°C de temperatura y velocidad de ascenso de 10 cm/min.

Tabla 9. Resultados obtenidos en la Pruebas Preliminares.

PRUEBA	TEMPERATURA (°C)	VELOCIDAD DE ASCENSO (cm/min)	FLUJOS (mL/min)			RELACIÓN SOLV/CRUDO	% ASFALTENOS EN LA CIMA	% CRUDO FONDO
			SOLVENTE	MEZCLA	TOTAL			
1	60	10,23	254	117	371	5,34	0,295	3,158
2	57	9,01	224	103	327	5,35	0,361	2,640
3	58	9,26	222	101	323	5,40	0,3105	8,250
4	62	8,71	192	112	304	4,43	0,337	9,200
5	60	9,77	224	117	341	4,83	0,45	7,600
6	62	10,03	229	121	350	4,79	0,3365	7,180

Es necesario aclarar que debido a que todas las variables se controlan de forma manual no es posible lograr el valor preciso requerido para la temperatura y la velocidad de ascenso del fluido dentro del sedimentador; así mismo sucede con la relación solvente/crudo que no alcanza a ser exactamente 5/1; aunque se encuentran en el orden de magnitud requerido.

Según los datos que se muestran en la Tabla 9, se puede apreciar que no existe una gran variación en la variable de respuesta del estudio, (porcentaje de asfaltenos en la cima), pero sí es importante resaltar el alto contenido de crudo en el fondo del sedimentador cuando se utilizan las estructuras internas, (entre el 7 y el 9%) comparado con los valores de 2 y 3% que se presentan cuando no se utilizan éstos.

A partir del anterior análisis, se decidió que para la realización de las pruebas necesarias para obtener el modelo estadístico de predicción del contenido de asfaltenos en la cima del sedimentador, lo más adecuado es prescindir de la utilización de estructuras internas dentro del equipo.

3.1.2 Pruebas Definitivas. Con base en los resultados de la fase anterior, se procedió a realizar las 13 pruebas de acuerdo a lo preestablecido en el diseño de experimentos que en el anterior capítulo se halla señalado en la tabla 8.

En la tabla 10 se muestran los distintos valores de las tres variables de entrada y de salida, así como su conversión a la nueva escala, tomando como referencia la equivalencia que existe para los límites inferior y superior de cada una de las variables (-1 y +1).

Los más altos contenidos de asfaltenos en la corriente de cima, (pruebas 5, 11 y 12), se presentan para las mayores velocidades de ascenso, pudiéndose considerar a priori, dicha variable como la de más fuerte incidencia sobre el comportamiento de la variable de salida.

Tabla 10. Porcentaje de Asfaltenos presentes en la corriente a la salida de la cima del sedimentador.

PRUEBA	VEL. ASCENSO (cm/min)	PRESIÓN (psi)	TEMPERATURA (°C)	VALORES NORMALIZADOS			
				VEL. ASCENSO	PRESION	TEMPERATURA	% ASFALTENOS EN CIMA
1	10,23	60	60	0,113	0	0	0,295
2	9,01	60	57	-0,493	0	-0,3	0,361
3	7,19	60	50	-1,403	0	-1	0,2395
4	10,23	60	60	0,113	0	0	0,218
5	11,19	60	64	0,595	0	0,4	1,078
6	10,75	50	46	0,375	-1	-1,4	0,214
7	7,44	70	60	-1,279	1	0	0,24
8	9,65	70	65	-0,176	1	0,5	0,1625
9	8,21	50	60	-0,893	-1	0	0,1875
10	10,14	70	50	0,072	1	-1	0,456
11	11,71	60	45	0,857	0	-1,5	2,34
12	12,13	50	56	1,064	-1	-0,4	0,521
13	11,44	70	58	0,720	1	-0,2	0,361

3.2 ANALISIS DE RESULTADOS.

A partir de los datos obtenidos en la etapa experimental, y utilizando el software estadístico ya mencionado, se realizaron a continuación los diferentes análisis de tipo estadístico con el propósito de establecer un modelo que relacione las tres variables de entrada: temperatura, presión y velocidad de ascenso del fluido dentro del sedimentador; con la variable de salida: contenido de asfaltenos en la corriente de cima del sedimentador.

3.2.1 Análisis de Varianza. En la tabla 11 se muestra el análisis de varianza para cada una de las tres variables de entrada en el proceso, así como también para cada una de sus interacciones.

En esta tabla se muestran los valores de los parámetros F (Fisher) y el valor P. Su significado estadístico es que para un nivel de significancia del 95%, un valor de P menor de 0,05 representa una alta incidencia de esta variable dentro del modelo.

Según el parámetro P, los efectos que tienen un mayor grado de afectación en el contenido de asfaltenos de la corriente de cima del sedimentador son precisamente todos los términos cuadráticos de cada una de las variables de entrada, ellos son en su orden: el cuadrado de la velocidad de ascenso ($p=0,0251$), el de la temperatura ($p=0,0288$) y el de la presión ($p=0,0294$); seguidos por la interacción existente entre la velocidad de ascenso y la temperatura ($p=0,0342$) y finalmente de la temperatura en su término lineal ($p=0,0487$).

Tabla 11. Análisis de Varianza.

Variable	Suma de Cuadrados	Factor de Fisher Fc	Valor P
A: Velocidad	0,17418	4,97	0,1121
B: Presión	0,01177	0,34	0,6030
C: Temperatura	0,3630	10,35	0,0487
AA	0,6105	17,41	0,0251
AB	0,0127	0,36	0,5898
AC	0,4814	13,73	0,0342
BB	0,5402	15,41	0,0294
BC	0,2989	8,53	0,0615
CC	0,5493	15,67	0,0288
Error Experimental	0,1052		
Total	4,3088		

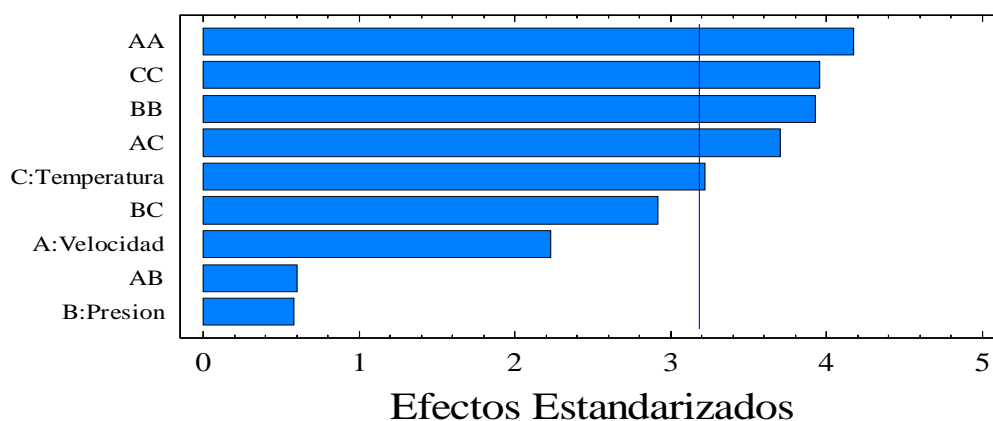
El mismo análisis se puede hacer para el estadístico de Fisher; en este caso, para un nivel de significancia del 95%, se considera que si el valor de Fc es mayor de 9,55 es porque dicho efecto incide, al menos en uno de los experimentos en su resultado final¹.

La siguiente gráfica ilustra de una mejor forma el peso de cada variable dentro del modelo. Se puede apreciar que el efecto de los primeros cuatro parámetros sobre la variable de respuesta es muy semejante y existe un quinto, la

¹ Ver Tabla de Fisher en el Anexo.

temperatura, que alcanza a estar justamente en el límite del intervalo de confianza del 95% empleado para el desarrollo del modelo; efectos tales como la interacción entre la presión con la velocidad de ascenso del fluido dentro del sedimentador y el valor lineal de la presión podrían ser despreciados por su bajo valor.

Diagrama de Pareto



Gráfica 7. Diagrama de Pareto de los Efectos Estandarizados.

3.2.2 Coeficientes de Regresión y Modelo Estadístico. A partir de los resultados observados en la fase experimental, se obtiene un modelo estadístico de segundo orden, el cual contiene los términos que representan los efectos principales, las interacciones de segundo orden, y los efectos cuadráticos. En la Tabla 12 se presentan los valores obtenidos para estos coeficientes:

Tabla 12. Coeficientes de Regresión.

Término	Coefficiente	Término	Coefficiente
Constante	0,3662	AB	0,0701
A: Velocidad	0,2236	AC	- 0,5576
B: Presión	- 0,0619	BB	- 0,4774
C: Temperatura	0,7597	BC	- 0,5020
AA	0,4829	CC	0,8217

Este modelo sirve para predecir el contenido de asfaltenos en la corriente de cima del sedimentador, teniendo como variables de entrada Temperatura, Presión y Velocidad promedio de Ascenso del fluido en el interior del equipo.

De acuerdo a estos coeficientes el modelo estadístico se escribe de la siguiente forma:

$$\begin{aligned} \% \text{ ASFALT} = & 0,366259 + 0,223647 * \text{Velocidad} \\ & -0,0619088 * \text{Presion} + 0,759702 * \text{Temperatura} \\ & +0,482923 * \text{Velocidad}^2 + 0,0701121 * \text{Velocidad} * \text{Presion} \\ & -0,557655 * \text{Velocidad} * \text{Temperatura} - 0,477478 * \text{Presion}^2 \\ & -0,50206 * \text{Presion} * \text{Temperatura} + 0,821762 * \text{Temperatura}^2 \end{aligned}$$

Algunos parámetros estadísticos del modelo son los siguientes:

Valor de R^2 : 0,97559

Media del valor absoluto del error: 0,0537

Estadístico de Durbin-Watson: 2,7018

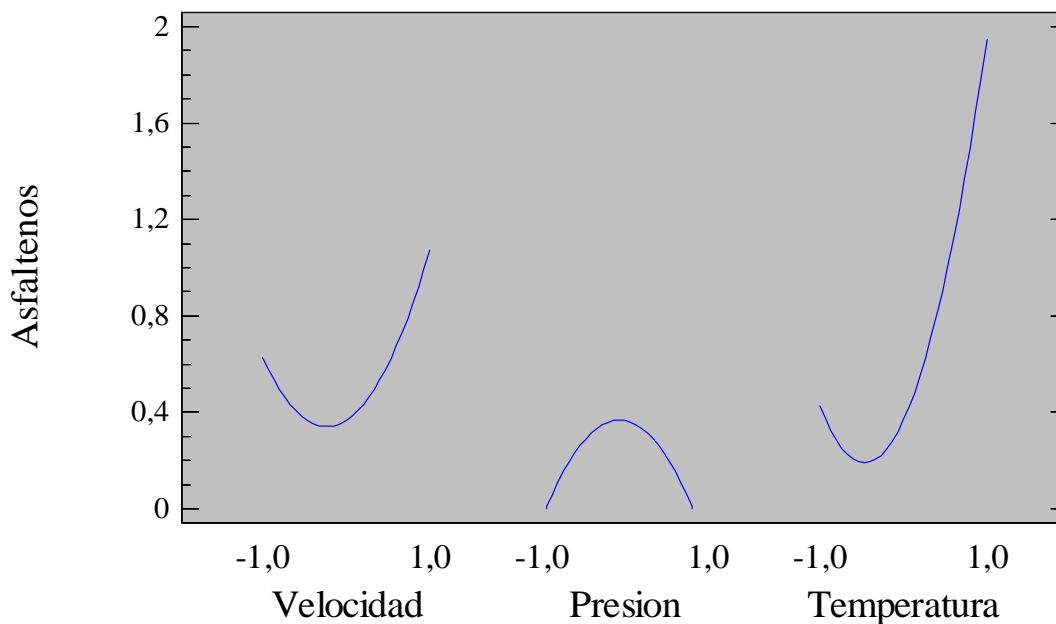
El valor de R^2 representa que el modelo explica un 97,56% de la variabilidad en el contenido de asfaltenos en la corriente de la cima del sedimentador, atribuyéndose el restante porcentaje a efectos que no fueron considerados dentro de las variables de entrada, como por ejemplo, la relación solvente/crudo; que como ya se comentó, no pudo controlarse de tal forma que su valor sea exactamente 5/1.

El estadístico de Durbin-Watson (d) se utiliza para establecer si existe una correlación entre los errores residuales para cada uno de los datos. Cuando d es menor que uno (1) ello significa que existe un error grave en el proceso experimental. Un valor de $d=2$ señala que no existe ningún tipo de correlación entre los residuales de las pruebas realizadas. Para un valor del coeficiente de

Durbin-Watson entre dos y cuatro se debe determinar su nivel de significancia para saber si existe una correlación negativa de los residuales^[6].

Para un nivel de significancia del 5%, tres variables de entrada y un total de 13 ensayos experimentales, se tiene que el intervalo para el valor de 1-d se encuentra entre 0,75 y 1,7. Para el presente desarrollo experimental dicho valor es de aproximadamente 1,3; lo cual permite concluir que no hay evidencia que entre los errores residuales exista una autocorrelación de tipo negativa; asumiéndose por tanto, que ellos son producto de la aleatoriedad de diversos factores y no de uno en particular.

3.2.3 Análisis de los Efectos de las Variables de Entrada sobre la Variable de Respuesta y Condiciones Óptimas de Operación. Como se puede apreciar en el modelo obtenido, las variaciones de la presión, la temperatura y la velocidad de ascenso dentro del sedimentador tienen un efecto de segundo grado sobre la variable de salida, es decir, el contenido de asfaltenos en la cima. En la siguiente gráfica se pueden apreciar dichos fenómenos:



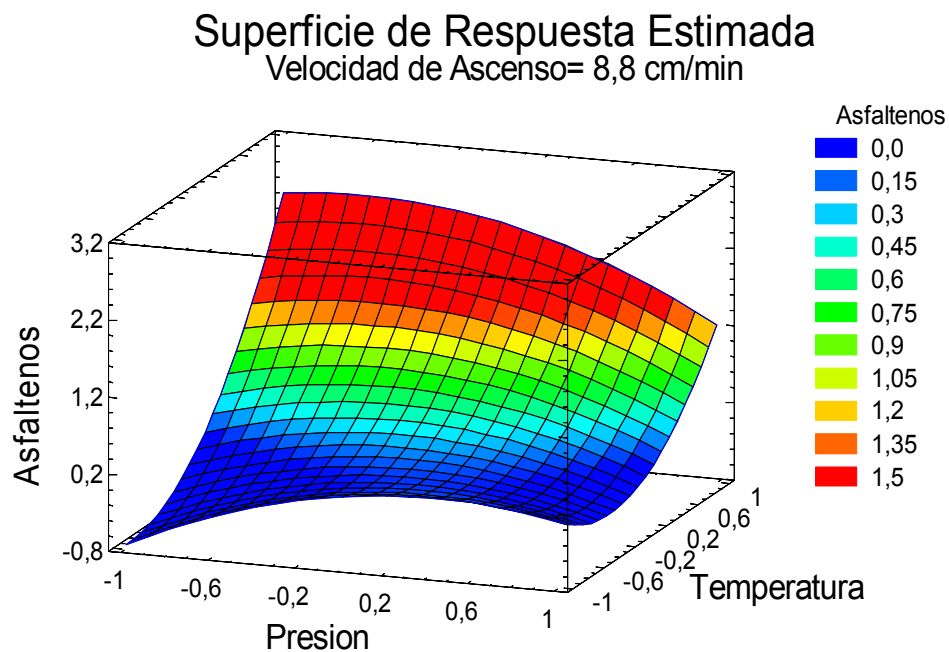
Gráfica 8. Efecto de la variación de los parámetros de entrada sobre la Variable de Respuesta.

Al aplicar los procedimientos matemáticos para determinar los puntos críticos de cada una de las variables en cuanto a su efecto sobre el contenido de asfaltenos en la corriente de cima, se obtienen los siguientes resultados:

Velocidad de Ascenso	-0,6 (8,8 cm/min)
Presión:	0,2 (62 psi)
Temperatura:	-0,6 (54°C)

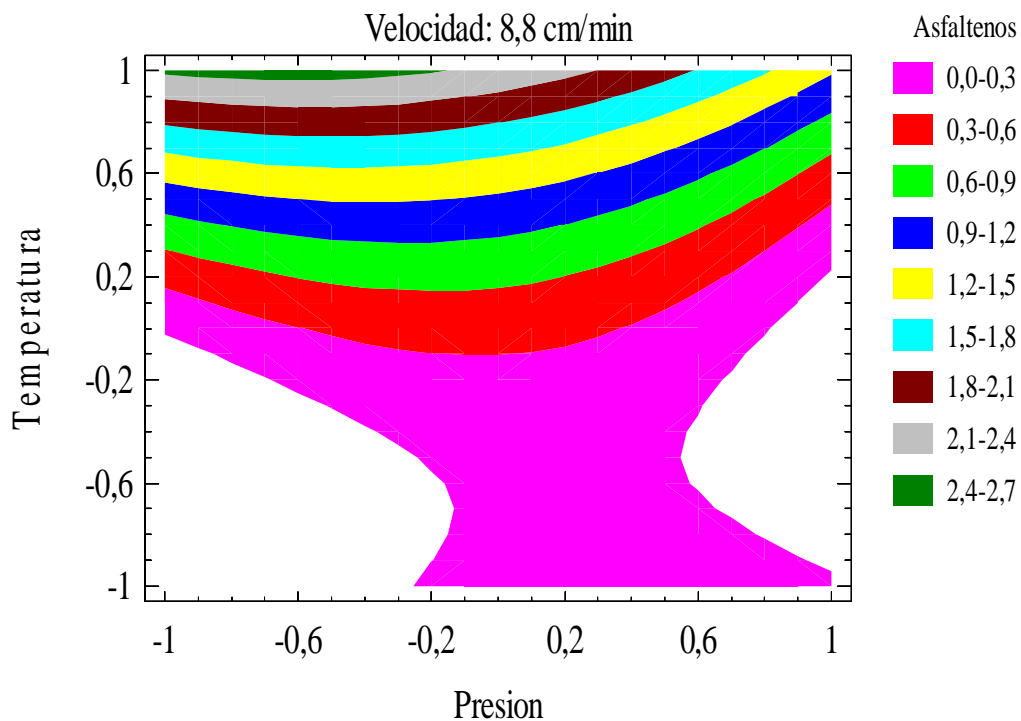
De acuerdo a las gráficas, se puede concluir que cuando la velocidad de ascenso se hace mayor al valor crítico de 8,8 cm/min, entonces la concentración de asfaltenos en la corriente de cima se hace mayor. Por el contrario, a una presión de 62 psig se tiene un valor máximo en la variable de salida; por consiguiente, en la medida que se aumente la presión a partir de este valor se van a obtener mejores resultados.

Tomando como valor óptimo para la velocidad de ascenso el de -0,6; es decir 8,8 cm/min; se obtiene la siguiente superficie de respuesta:



Gráfica 9. Superficie de Respuesta para el valor óptimo de Velocidad de ascenso.

Es notorio que para el valor óptimo de la velocidad de ascenso, leves aumentos en la temperatura provocan crecimientos notables en los contenidos de asfaltenos en la cima, dicho fenómeno se aprecia de una mejor forma en la siguiente superficie de contorno.



Gráfica 10. Superficie de Contorno para el valor óptimo de Velocidad de ascenso.

Prausnitz y Jianzhong (1998)^[29], encontraron que un cambio de la temperatura puede causar dos consecuencias: en primer término, un aumento en la miscibilidad; en ausencia de fuerzas específicas intramoleculares, dos fluidos mezclan más fácilmente a altas temperaturas porque la contribución (negativa) de la entropía de mezcla a la energía Gibbs favorece la mezcla.

En segundo lugar, sin embargo, un aumento de la temperatura también reduce la densidad del líquido, y aquella reducción disminuye el poder solvente. A temperatura constante, la solubilidad de los asfaltenos disminuye con la caída en la densidad del solvente. Por lo tanto, sin considerar el efecto de temperatura sobre asociaciones, tenemos dos tendencias contrarias,

explicando por qué, en algunos casos, aumentando la temperatura aumenta también la solubilidad mientras, en otros casos, esto disminuye la solubilidad.

De acuerdo al modelo estadístico obtenido, se tiene que para cada valor de velocidad de ascenso del fluido, existe un intervalo de temperatura en el cual empieza a imperar el efecto de la disminución de la tensión superficial del agente precipitante y con ello, también su poder de solvatación hacia las moléculas de asfalteno, por el cual éstas precipitan. En la tabla a continuación se muestran los intervalos de temperatura correspondientes a cada velocidad de ascenso del fluido a los cuales acontece dicho fenómeno.

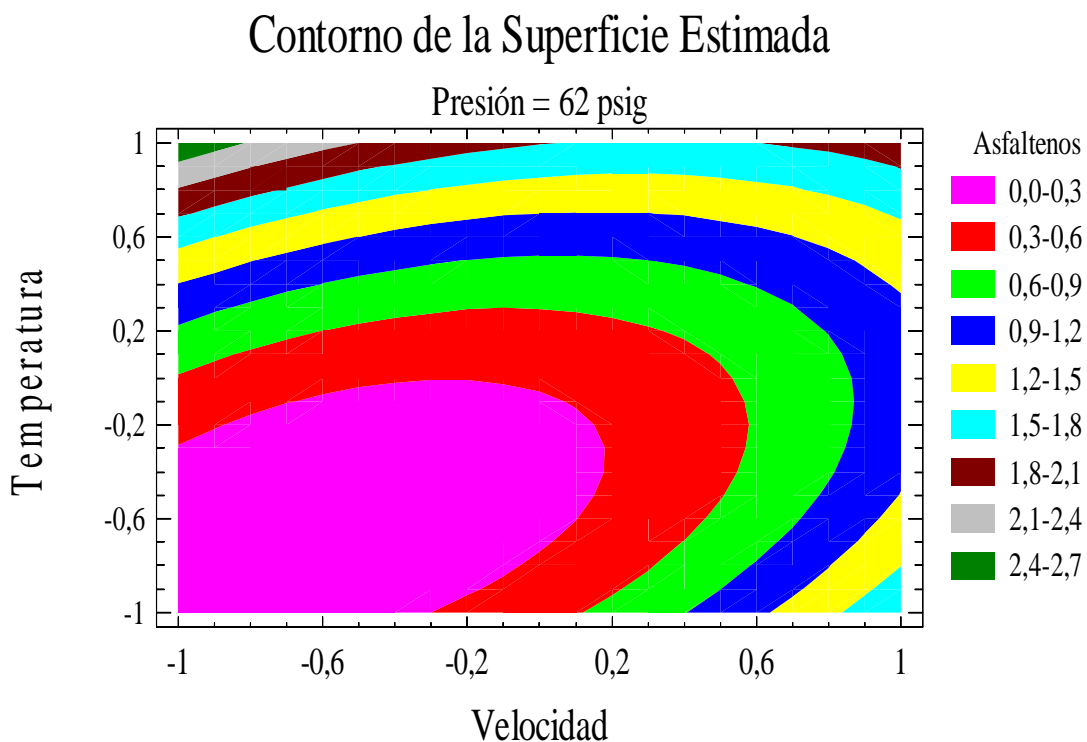
Tabla 13. Intervalos de Temperatura en los cuales se empieza a evidenciar el Efecto de la Tensión Superficial del Fluido sobre el de la Viscosidad.

Velocidad de Ascenso (cm/min)	Temperatura (°C)	Valor Normalizado de la Velocidad	Valor Normalizado de la Temperatura
8	53-54	-1	(-0,7;-0,6)
10	56-58	0	(-0,4;-0,2)
12	59-62	1	(-0,1;0,2)
14	62-66	2	(0,2;0,6)
16	65-68	3	(0,5;0,8)
18	69-72	4	(0,9;1,2)
20	71-76	5	(1,1;1,6)

Es decir, existe una temperatura a la cual la cantidad de asfaltenos precipitados es mínima, por lo tanto, antes de llegar a dicha temperatura, la disminución de la viscosidad del medio provoca la asociación de moléculas de asfaltenos, pero una vez se sobrepasa este valor, comienzan a romperse los enlaces que mantienen unidos a los agregados de asfaltenos y la solubilidad se incrementa debido a la disminución de la tensión superficial del solvente.

Por otra parte, se observa que los cambios de presión en esta zona no afectan de una forma crítica la variable de salida del modelo.

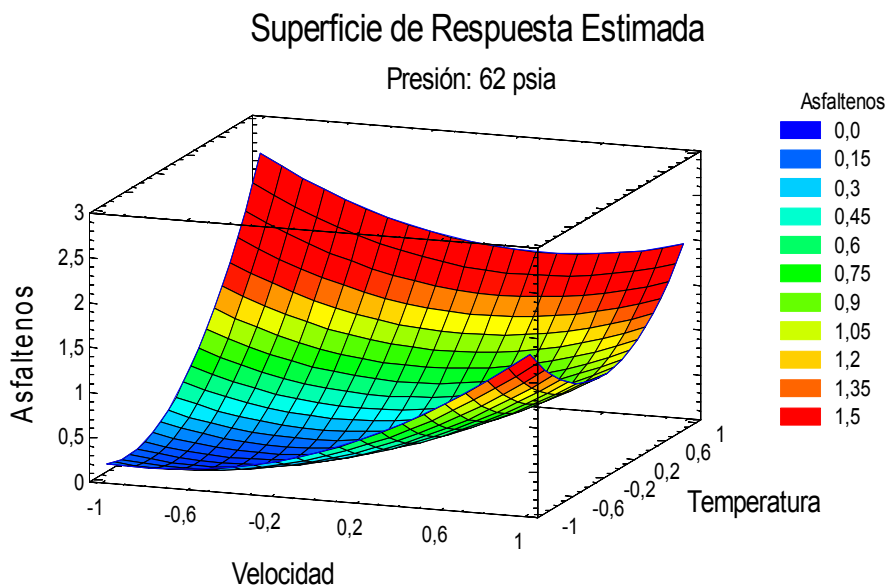
En el caso en que sea la presión la que se mantiene constante en su valor crítico; es decir 0,2 (62 psig); se obtiene la siguiente superficie de contorno al variar la temperatura y la velocidad de ascenso del fluido.



Gráfica 11. Superficie de Contorno para el valor óptimo de Presión.

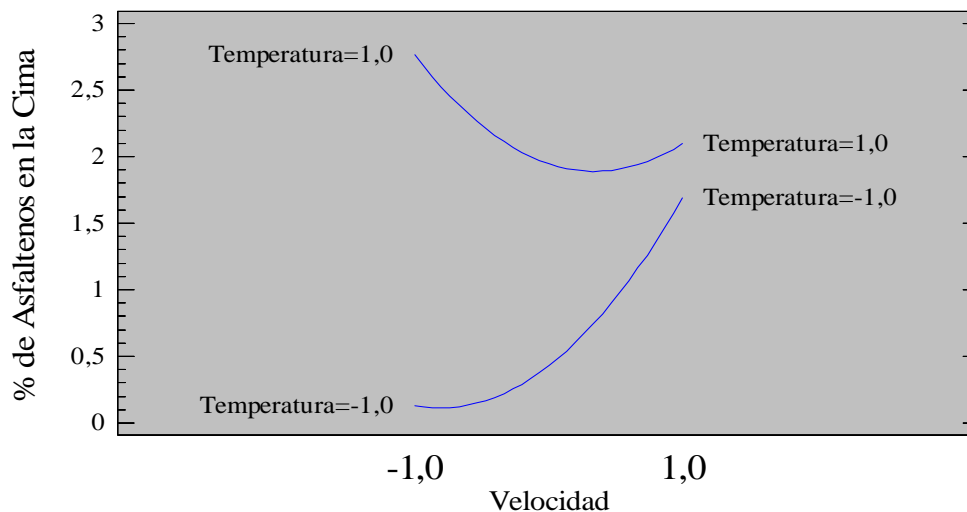
A una presión de 62 psig, cualquier variación tanto en la velocidad de ascenso, como en la temperatura, provocará un cambio sensible en la concentración de asfaltenos en la cima. Lo anterior presupone que no es aconsejable trabajar en límites cercano a este valor, sino por el contrario, aumentar un poco la presión con el objeto de evitar que cualquier perturbación que se presente durante la operación provoque un ascenso notorio en la función objetivo.

En la siguiente gráfica se presenta la superficie de respuesta estimada para cuando se trabaja con una presión de 62 psig. Como se puede observar, los máximos valores en la variable de salida se obtienen en temperaturas próximas a los 70°C, detallándose además, una pendiente mayor en la función objetivo cuando se opera a velocidades bajas.



Gráfica 12. Superficie de Respuesta Estimada para una Presión de 62 psig.

3.2.4. Interrelación de las Variables. De acuerdo al diagrama de Pareto, presentado en la Gráfica 7, la interrelación que causa un mayor efecto en el modelo estadístico obtenido es la existente entre la temperatura y la velocidad de ascenso del fluido en el sedimentador. En la siguiente gráfica se puede observar dicho comportamiento:

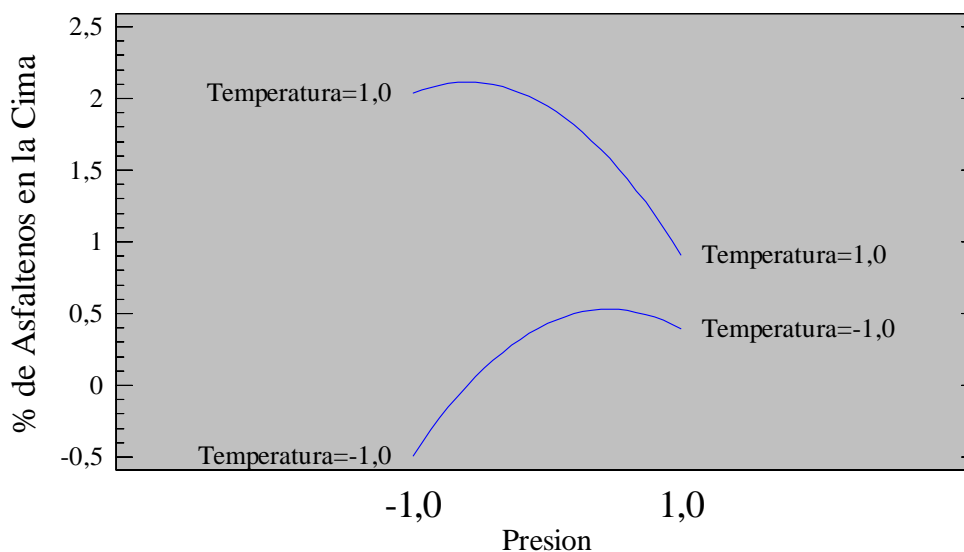


Gráfica 13. Interacción de la Velocidad de Ascenso y la Temperatura.

Se observa que en la medida que aumenta el valor de la velocidad de ascenso del fluido, el rango de la variación en la concentración de los asfaltos presentes en la cima se hace menor; es decir, a velocidades cercanas a 8 cm/min una variación en la temperatura genera un notable cambio en la concentración de los asfaltos.

De esta gráfica también se puede deducir que para este intervalo de velocidad de ascenso (8-12 cm/min) en la medida que se aumenta el valor de la temperatura, igualmente se va a incrementar la presencia de asfaltos en la cima; pero si se hace una extrapolación para acercarse a velocidades industriales, es decir mayores de 15 cm/min, se puede inferir que el comportamiento cambia, y por lo tanto, aumentos en la temperatura ocasionan disminuciones en la variable de respuesta.

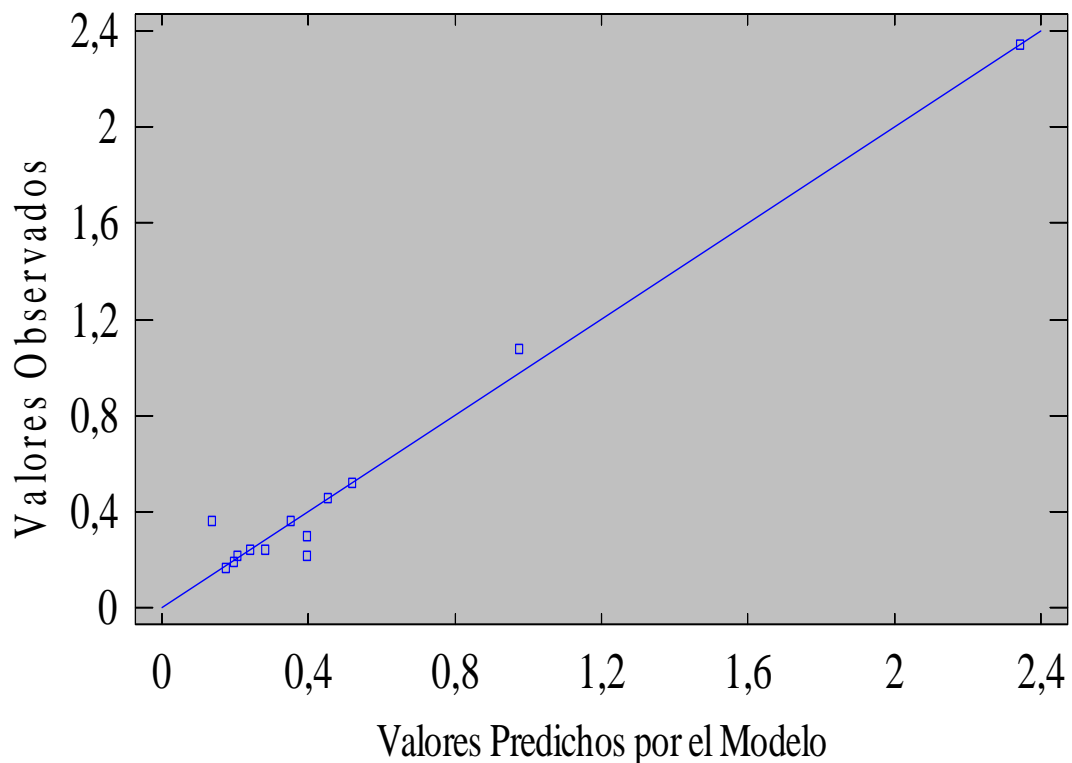
La otra interrelación que tiene un importante peso en el modelo es la existente entre la presión y la temperatura. En la Gráfica 14 se detalla que a presiones inferiores a 60 psig (0, como valor normalizado) cualquier leve aumento en la temperatura ocasiona un importante ascenso en la concentración de los asfaltos en la corriente de cima.



Gráfica 14. Interacción de la Presión con la Temperatura.

Sin embargo, en la medida que se aumenta la presión se puede observar que disminuye el efecto de la temperatura sobre el contenido de asfaltenos en la corriente de cima, de tal manera que para una presión de 70 psi, el intervalo esperado para la variable de respuesta disminuye notoriamente en comparación con el rango existente a 50 psi.

3.2.5. Comparación de los Datos observados con respecto a los predichos por el Modelo. El valor de R^2 mayor al 97% supone una correlación bastante acertada para la predicción del modelo, como se ve a continuación.



Gráfica 15. Gráfica de Paridad de los Valores Observados y los predichos por el Modelo.

3.2.6 Validación del Modelo mediante los Resultados obtenidos en la Planta Piloto de Desasfaltado. Con el propósito de establecer una relación entre el modelo estadístico desarrollado y los resultados obtenidos en la Planta Piloto de Desasfaltado del ICP, se llevó a cabo una prueba en ésta y se midieron los porcentajes de asfaltenos en la corriente de cima a diferentes

condiciones de Presión, Temperatura y Velocidad de Ascenso con intervalos de 60 minutos durante la operación.

Teniendo en cuenta que el proceso de sedimentación se relaciona directamente con las fuerzas de inercia y las fuerzas de gravedad, es necesario establecer un parámetro que tenga en cuenta este aspecto y logre establecer una relación entre las condiciones de operación de la Planta Piloto de Desasfaltado y las utilizadas en el montaje a menor escala que fue utilizado para la realización del modelo.

El número de Froude (Fr) es un número adimensional que relaciona el efecto de dichas fuerzas sobre un fluido, de la siguiente forma:

$$Fr = \frac{\text{Fuerzas de Inercia}}{\text{Fuerzas de Gravedad}}$$

$$Fr = \frac{ma}{\text{peso}} = \frac{\rho va}{mg} = \frac{\rho va}{\rho vg} = \frac{a}{g} = \frac{l}{gt^2} = \frac{l^2}{glt^2}$$

Se tiene finalmente, que el Número de Froude es:

$$Fr = \frac{v^2}{gl}$$

Por consiguiente, igualando el valor de este número para los dos casos y asumiendo v como la Velocidad de Ascenso del fluido a través del sedimentador y l como la dimensión del diámetro de éste, se tiene que:

$$v_1 = \sqrt{\frac{D_1}{D_2}} * v_2$$

Donde se toma con el subíndice 1 a las condiciones equivalentes del montaje utilizado para la elaboración de modelo y con el número 2 para las observadas en la Planta Piloto de Desasfaltado.

Es importante aclarar que el modelo empleado se logró a partir de condiciones de velocidad de ascenso que se encuentran en un rango entre 8 y 12 cm/min, en tanto que las condiciones de operación de la planta piloto comprende un intervalo entre 18 y 28 cm/min. Las dimensiones de los sedimentadores de las dos plantas se presentan a continuación.

Tabla 14. Dimensionamiento de los Sedimentadores

	Sedimentador Planta Piloto	Sedimentador Pruebas Modelo
Diámetro Nominal (pulg)	8	3
Diámetro Real (cm)	17,31	6,21
Raíz Cuadrada de la Relación de Diámetros	0,599	
Área (cm ²)	248,4	30,24
Altura (cm)	242	110
Rangos de Velocidad de Ascenso	18-28	8-12

La corrida tuvo una duración de seis horas a partir del momento en que se logró estabilidad en el proceso. En la tabla a continuación se presentan los valores de velocidad de ascenso, presión y temperatura a intervalos de 60 minutos.

Tabla 15. Valores para las Variables de Entrada en el Proceso.

TIEMPO (min)	RELACIÓN SOLVENTE/CRUDO	VELOCIDAD DE ASCENSO (cm/min)	PRESIÓN (Psig)	TEMPERATURA (°C)
0	5,00	20,38	61,1	56,1
60	4,66	19,23	61,3	55,0
120	4,95	20,33	62,0	58,1
180	4,79	19,76	60,7	55,0
240	4,95	20,29	61,9	59,2
300	5,09	20,81	61,9	56,1
360	4,87	19,06	61,8	56,1

Para aplicar el modelo se hace necesario calcular la velocidad equivalente, multiplicando el factor determinado mediante el Número de Froude por la

velocidad de ascenso empleado en la planta piloto. En la siguiente tabla se muestran estos valores, así como los normalizados para las tres variables de entrada del proceso.

Tabla 16. Valores Normalizados de las Variables para ser Introducidos en el Modelo.

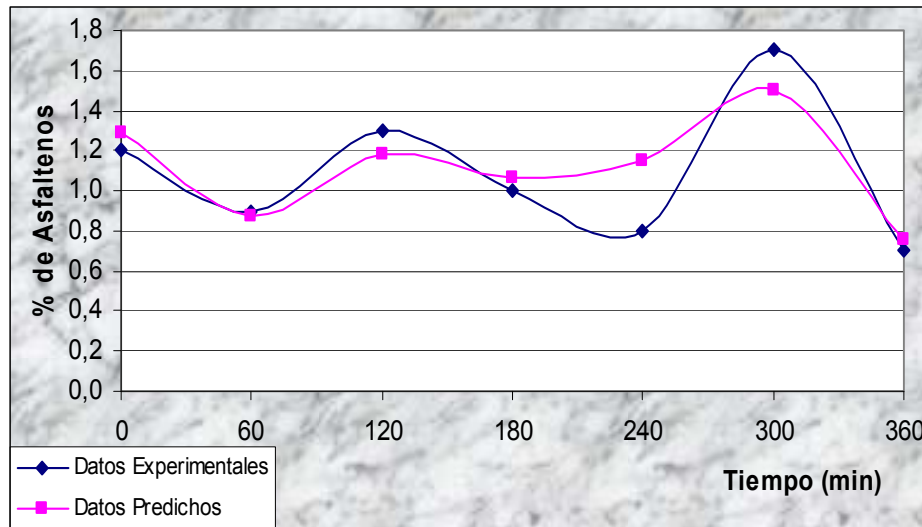
TIEMPO (min)	VELOCIDAD DE ASCENSO EQUIVALENTE	VALORES NORMALIZADOS		
		VELOCIDAD EQUIVALENTE	PRESIÓN	TEMPERATURA
0	12,21	1,10	0,11	-0,39
60	11,52	0,76	0,13	-0,50
120	12,17	1,09	0,20	-0,19
180	11,83	0,92	0,07	-0,50
240	12,15	1,08	0,19	-0,08
300	12,46	1,23	0,19	-0,39
360	11,41	0,71	0,18	-0,39

En la Tabla 17 se presentan los porcentajes de asfaltenos presentes en la cima del sedimentador de la Planta Piloto en intervalos de 60 minutos y el predicho por el modelo que se obtuvo a partir del sedimentador de 3,85 litros que se empleo en las pruebas.

Tabla 17. Porcentajes de Asfaltenos en la Corriente de Cima a Intervalos de 60 minutos.

TIEMPO (min)	% ASFALTENOS (Experimentalmente)	% ASFALTENOS (Predichos)	% de Error
0	1,2	1,29	7,5%
60	0,9	0,87	3,3%
120	1,3	1,18	9,2%
180	1,0	1,07	7,0%
240	0,8	1,15	43,8%
300	1,7	1,5	11,8%
360	0,7	0,76	8,6%

A excepción del dato medido a los 240 minutos después de haberse estabilizado la operación del proceso, se puede apreciar que el modelo predice el valor de la variable de salida con un margen de error menor al 10%. Esto se observa con una mayor claridad en la Gráfica 16.



Gráfica 16. Valores Experimentales Medidos en Planta Piloto comparados con los Valores Obtenidos del Modelo.

3.2.7 Dimensionamiento de un Sedimentador a Nivel Industrial a partir del Modelo Estadístico Obtenido.

El objetivo principal del modelo obtenido en el presente trabajo es el de lograr el dimensionamiento de un equipo a nivel industrial a partir de la obtención de las condiciones óptimas de operación obtenidas. Para lo anterior es necesario llevar a cabo el siguiente procedimiento:

1. Empleando el Modelo Estadístico obtenido, se determinan las condiciones óptimas de Temperatura, Presión y Velocidad de Ascenso del fluido a través del sedimentador.

2. Se fija el caudal de crudo a tratar durante la operación, teniendo en cuenta que:

$$Q = v_2 * A_2 = \frac{\pi * v_2 * D_2^2}{4}$$

3. Se determina el diámetro del sedimentador, tomando como parametro de escalamiento el Número de Froude.

$$v_2 = v_1 * \sqrt{\frac{D_2}{D_1}} \qquad D_2 = \sqrt[5]{\frac{16 * Q^2 * D_1}{\pi^2 * v_1^2}}$$

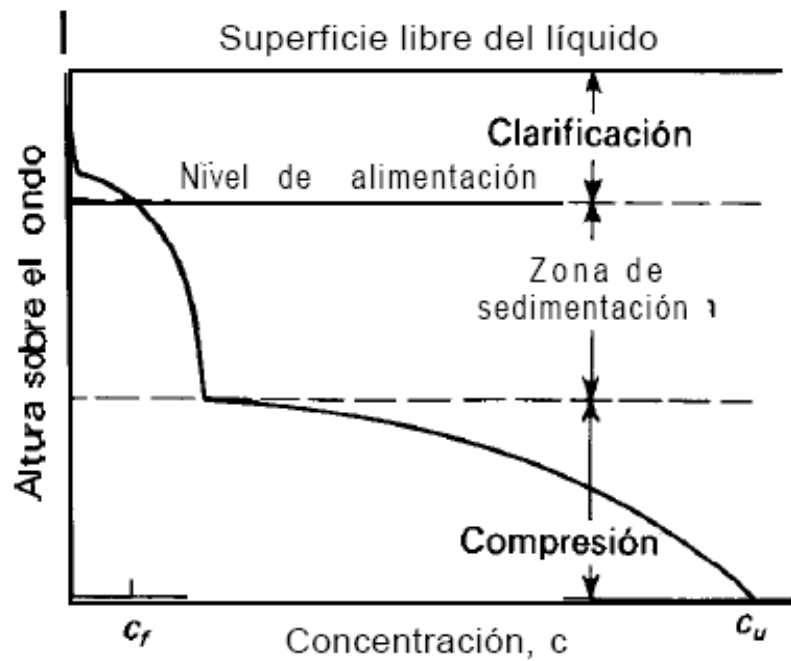
En donde se toman como condiciones 1 las del sedimentador del montaje empleado para realizar el modelamiento y condiciones 2 las del equipo a nivel industrial.

4. Se calcula la velocidad de ascenso del fluido, a partir de la ecuación de escalamiento del Número de Froude.
5. Se halla la altura del sedimentador con base en el tiempo de residencia necesario para llevar a cabo la operación:

$$h = v_2 * \tau$$

3.2.8 Velocidad de Sedimentación de los Asfaltenos. En un proceso de sedimentación se generan tres zonas bien definidas: zona de clarificación, de sedimentación y de compresión; como se aprecia en la figura 17.

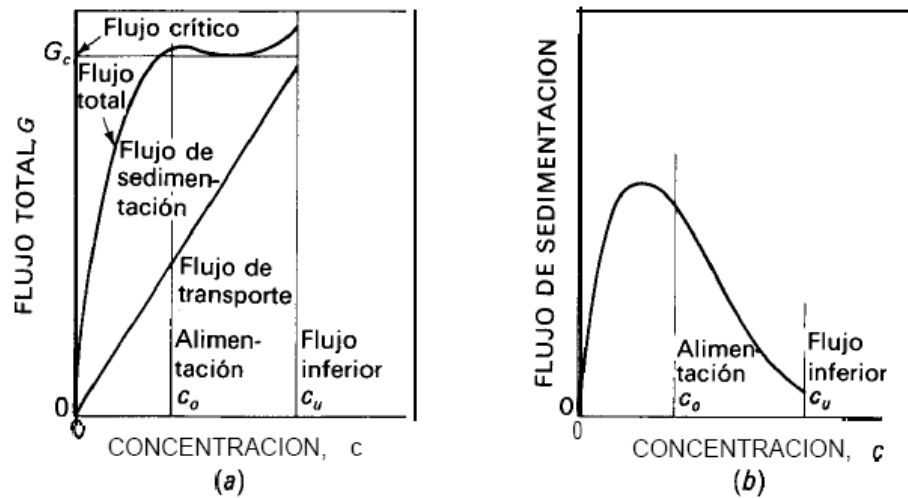
En la práctica se puede obtener una corriente superior clara si la velocidad ascendente del líquido en la zona diluida es inferior a la velocidad terminal mínima de los sólidos en todos los puntos de la zona. Por otro lado, el contenido de sólidos de la corriente inferior depende del tiempo de retención del material en la zona de compresión, que a su vez es proporcional a la profundidad de esta zona^[19].



Gráfica 17. Zonas características del proceso de sedimentación.

En un espesador continuo la densidad de flujo total descendente de sólidos consta de dos partes: la densidad de flujo de sólidos transportados por el líquido descendente y la densidad de flujo adicional que resulta de la sedimentación de los sólidos a través del líquido. La primera recibe el nombre de densidad de flujo de transporte y la segunda densidad de flujo de sedimentación.

La densidad de flujo de transporte aumenta linealmente con la concentración para un flujo dado de la corriente inferior. Por otra parte, la densidad de flujo de sedimentación es cero en la corriente superior y aumenta rápidamente con la concentración en la zona de clarificación, para alcanzar un valor máximo o cercano a la concentración de la alimentación. Después disminuye al aumentar más la concentración, estando la sedimentación cada vez más impedida.



Gráfica 18. Densidades de Flujo en un Sedimentador. a) Densidad de Flujo Total. b) Densidad de Flujo de Sedimentación

La ecuación que representa la velocidad terminal de la partícula dentro del fluido, teniendo en cuenta que se debe cumplir la restricción que el régimen del fluido sobre la partícula debe tener un valor de Número de Reynolds menor a 0,25; denominada velocidad de Stokes, se simplifica de la siguiente forma:

$$v_{St} = \frac{(\rho_p - \rho_f) \cdot x^2 \cdot g}{18 \cdot \mu}$$

Donde:

V_{St} : Velocidad de Stokes

ρ_p, ρ_f : densidades de la partícula y del fluido.

X: diámetro de la partícula

g: Aceleración de la gravedad.

μ : Viscosidad dinámica del fluido.

El valor de esta velocidad también se ve afectada por la interacción generada entre las partículas, la tensión superficial del líquido, el arrastre generado por la

turbulencia provocada por la sedimentación dentro del recipiente y las fuerzas electroquímicas superficiales.

Sabiendo que la temperatura es la variable que afecta básicamente la densidad y viscosidad en un fluido, en la siguiente tabla se presentan los valores para dichas propiedades de la corriente solvente-DAO dentro del sedimentador a las diferentes temperaturas de operación empleadas.

Tabla 18. Valores de Densidad y Viscosidad en el Rango de Temperatura de Operación de la Corriente de Cima.

Temperatura (°C)	Densidad (kg/m ³)	Viscosidad (cP)
50	738,1	1,051
60	727,8	0,903
70	717,5	0,784

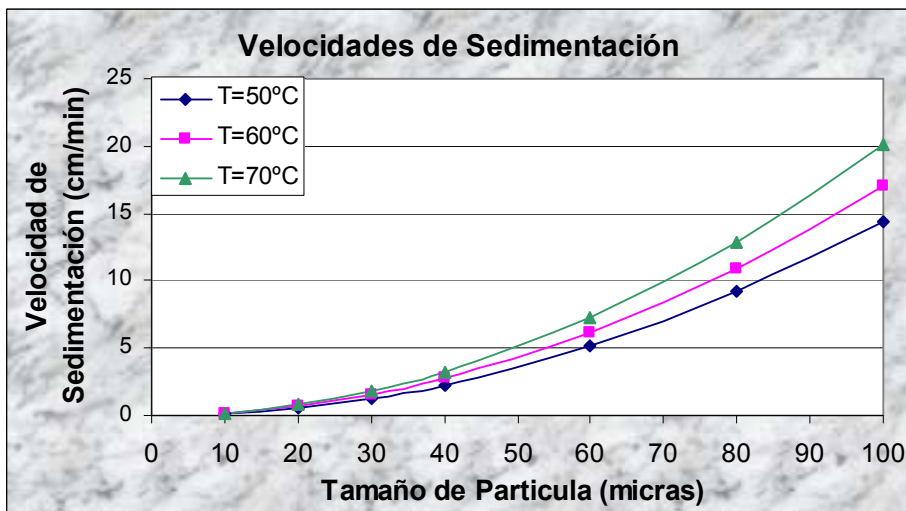
Haciendo una simplificación del fenómeno, y teniendo en cuenta sólo los términos de la ecuación de Stokes, en la cual se asume un valor promedio de la densidad de las partículas de los asfaltenos igual a 1.200 Kg/m³ y un valor para la gravedad de 9,81 m/s²; se muestran a continuación los diferentes valores de velocidad de sedimentación de las partículas de asfaltenos en función de su tamaño de partícula y temperatura de operación.

Tabla 19. Velocidades de Sedimentación de las Partículas de Asfaltenos.

Diámetro de Partícula (micras)	Velocidad de Sedimentación (cm/min)		
	Temperatura		
	50°C	60°C	70°C
10	0,14	0,17	0,20
20	0,58	0,68	0,81
30	1,30	1,54	1,81
40	2,30	2,74	3,22
60	5,18	6,16	7,25
80	9,22	10,95	12,89
100	14,40	17,10	20,13

Cómo se puede advertir de la ecuación de Stokes y de la tabla de propiedades del fluido, la velocidad de sedimentación depende básicamente del inverso de la viscosidad; por consiguiente, se puede predecir la forma en que el aumento

de la temperatura influye sobre la velocidad de sedimentación de la partícula, como se observa en la gráfica a continuación.



Gráfica 19. Efecto de la Temperatura y el Tamaño de Partícula sobre la Velocidad de Precipitación de los Asfaltenos en el Sedimentador.

A las condiciones de operación empleadas en las diferentes pruebas experimentales, es decir, temperatura entre 50 y 70°C y velocidad de ascenso promedio entre 8 y 12 cm/min; se puede observar que para tamaños de partícula menores a 80 micras, se obtienen velocidades de sedimentación inferiores a las velocidades de ascenso del fluido; sin embargo, hay que contar con la densidad de flujo de sólidos transportados por el líquido descendente en la región inferior a la zona de alimento, así como con el fenómeno de aglomeración a que están siendo sometidas las partículas en dicha zona.

También es necesario recordar que para cada velocidad de ascenso existe un valor de temperatura al cual el efecto de la viscosidad del fluido se hace menor en comparación al generado por la disminución en la tensión superficial del solvente, lo que provoca un aumento en la solubilidad.

3.2.9 Balances de Masa. En la Tabla 20 se presentan los balances de masa para cada una de las corrientes de entrada, cima y fondo del sedimentador. Se seleccionaron tres pruebas de manera aleatoria para este fin.

Tabla 20. Balances de Masa.

PRUEBA	1	2	3
Velocidad de Ascenso (cm/min)	9,65	11,71	11,44
Presión (psig)	70	60	70
Temperatura (°C)	65	45	58
ENTRADA			
Flujo Total Carga (lt/min)	0,3500	0,4250	0,4150
Flujo de Mezcla 1:1 (lt/min)*	0,1150	0,1400	0,1400
Flujo de Crudo (lt/min)	0,0581	0,0677	0,0678
Flujo de Solvente (lt/min)	0,2350	0,2850	0,2750
Relación Volumétrica Solvente/Crudo	5,0241	5,2777	5,1209
Flujo Másico de Crudo (kg/min)	0,0591	0,0688	0,0689
Flujo Másico de Solvente (Kg/min)	0,1878	0,2299	0,2234
Flujo Másico de Asfaltenos (Kg/min)**	0,0126	0,0147	0,0147
Flujo Másico Total (Kg/min)	0,2469	0,2987	0,2923
ppm de Vanadio en el Crudo	525,9	525,9	525,9
ppm de Níquel en el Crudo	121,3	121,3	121,3
CORRIENTE DE CIMA			
% Flujo de Cima respecto de la Entrada	77,50%	71,80%	78,60%
Flujo (lt/min)	0,2712	0,3052	0,3262
Flujo de Solvente (lt/min)	0,2244	0,2491	0,2704
Flujo de DAO (lt/min)	0,0468	0,0560	0,0558
Rendimiento Volumétrico	80,64%	82,79%	82,31%
Flujo Másico (Kg/min)	0,1899	0,2147	0,2282
Flujo Másico de Solvente (Kg/min)	0,1444	0,1603	0,174
% Másico de Solvente en la Corriente	76,04%	74,65%	76,25%
Flujo Másico de DAO (Kg/min)	0,0455	0,0544	0,0542
Flujo Másico de Asfaltenos (Kg/min)***	0,0008	0,0027	0,0017
ppm de Vanadio en el DAO	153,7	216,5	187,7
ppm de Níquel en el DAO	37,01	51,1	44,87
FONDO			
Flujo Másico de Solvente (Kg/min)	0,0434	0,0696	0,0494
Flujo Másico de Asfaltenos (Kg/min)	0,0118	0,0119	0,0130
Flujo Másico de Crudo (kg/min)	0,0018	0,0025	0,0017
Flujo Másico Total (Kg/min)	0,0570	0,0840	0,0642
% Másico de Solvente en la Corriente	76,20%	82,87%	77,04%
ppm de Vanadio los Asfaltenos	N.D	1611	N.D
ppm de Níquel en los Asfaltenos	N.D	377	N.D
% de Insolubles en Apiasol	19,92%	17,34%	18,87%
% crudo en Fondo	3,16%	2,92%	2,68%

*El porcentaje de crudo en el tanque de mezcla para cada una de las pruebas fue: 50,52; 48,36 y 48,43%, respectivamente.

**Asfaltenos contenidos en el crudo según análisis SARA.

*** Asfaltenos contenidos en el DAO según análisis SARA.

Las pruebas realizadas alcanzan un rendimiento volumétrico de aproximadamente el 82%. El mayor rendimiento se logra en las dos pruebas a

las cuales se trabaja con mayores velocidades de ascenso, pero la calidad de este DAO en cuanto a contenido de asfaltenos es menor a la registrada por el producto que se obtuvo a una menor velocidad de la corriente dentro del sedimentador.

El máximo porcentaje de asfaltenos precipitados utilizando como solvente el apiasol es alrededor del 20% y la cantidad de metales pesados retirados del DAO es superior al 60%. A continuación se presentan los análisis de las propiedades fisicoquímicas tanto del crudo desasfaltado, como de los asfaltenos sedimentados en las distintas pruebas realizadas.

3.2.10 Análisis SARA de los DAO Obtenidos. En cada una de las pruebas se tomaron muestras de la corriente de cima del sedimentador, las cuales fueron destiladas con el propósito de separar el solvente y dejar como residuo el producto desasfaltado. El resultado del análisis SARA (Saturados, Aromáticos, Resinas y Asfaltenos) del producto principal de cada una de las corridas realizadas se presenta en la siguiente tabla.

Tabla 21. Análisis SARA de los DAO Obtenidos.

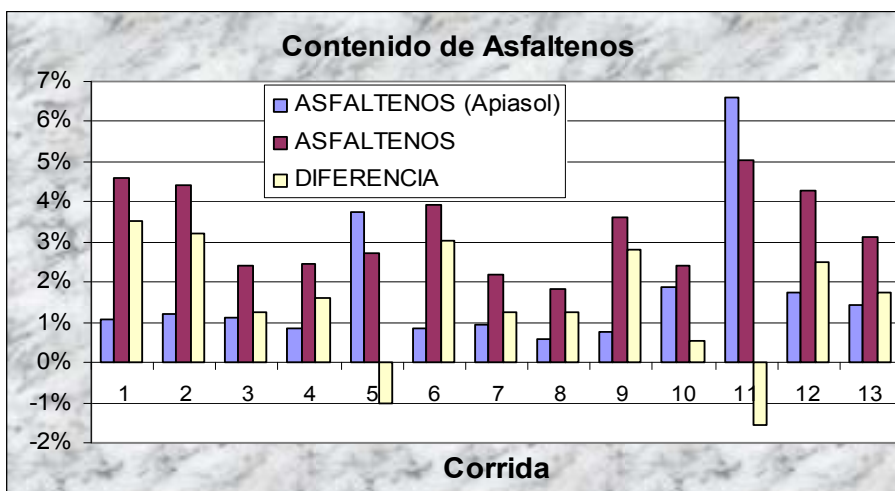
MUESTRA	ANÁLISIS SARA				ASFALTENOS** (Solv: Apiasol)
	SATURADOS	AROMÁTICOS	RESINAS	ASFALTENOS*	
1	21,31%	51,58%	22,51%	4,59%	1,06%
2	21,68%	50,96%	22,93%	4,43%	1,22%
3	21,24%	53,85%	22,50%	2,41%	1,14%
4	20,02%	53,86%	23,65%	2,46%	0,84%
5	20,64%	52,91%	23,72%	2,73%	3,76%
6	15,51%	55,07%	25,52%	3,91%	0,86%
7	22,13%	52,03%	23,64%	2,20%	0,93%
8	21,94%	52,54%	23,67%	1,85%	0,60%
9	20,65%	49,77%	25,99%	3,60%	0,77%
10	11,10%	53,55%	22,65%	2,40%	1,88%
11	20,67%	50,52%	23,77%	5,05%	6,58%
12	20,36%	51,41%	23,96%	4,27%	1,76%
13	20,74%	52,91%	23,21%	3,14%	1,41%
CRUDO	16,00%	43,61%	19,05%	16,11%	19,92%***

*Insolubles en n-heptano.

**Insolubles en Apiasol

***Valor máximo obtenido a partir de las pruebas realizadas.

De los datos anteriores se puede apreciar la diferencia existente entre el contenido de asfaltenos medidos en el DAO a partir del análisis SARA, utilizando como agente precipitante el n-heptano y el determinado utilizando como solvente el apiasol cuya composición básica, como ya se ha comentado, es casi en un 70% el n-pentano y el iso-pentano. La siguiente gráfica presenta la diferenciación comparativa de este hecho.



Gráfica 20. Asfaltenos en el DAO.

Mitchell y Speight^[26] mostraron el efecto del número de carbonos del agente precipitante sobre la cantidad de componentes insolubles del crudo (% de precipitado). De acuerdo a ello, la cantidad de precipitado se incrementa cuando disminuye el número de carbonos del agente precipitante; por otra parte, también concluyeron que a partir del n-heptano, la cantidad precipitada presenta muy poca diferencia con respecto a aquella producida por los alcanos más pesados, lo cual indica que los componentes más polares y, por lo tanto, los más insolubles, precipitan con n-heptano.

3.2.11 Variación en las Propiedades del Crudo con Respecto a las Observadas en el DAO Obtenido. Con el propósito de determinar el mejoramiento en las propiedades del Crudo San Fernando después de ser sometido al proceso de desasfaltado, se tomaron de forma aleatoria diferentes muestras de DAO y se le practicaron los siguientes análisis.

3.2.11.1. Contenido de Metales Pesados. Este análisis fue realizado a tres de las muestras de DAO obtenidas, a las cuales se les practicó la metodología basada en la norma ASTM D 5863 referente a la determinación de metales pesados en el crudo. Los valores promedio obtenidos en cuanto al contenido de Níquel y Vanadio medido en mg de metal/ Kg de DAO (ppm) se presentan en la siguiente tabla.

Tabla 22. Porcentaje de Metales Pesados retirados del Crudo después del Proceso de Desasfaltado.

VALORES PROMEDIO DAO	CRUDO	% RETIRADO	
NIQUEL	44,33	121,26	63,44%
VANADIO	185,97	525,95	64,64%

A partir de los resultados obtenidos, se puede observar que prácticamente el porcentaje retirado tanto de Vanadio como de Níquel es muy semejante; lo cual representa aproximadamente las dos terceras partes del total de metales pesados presentes originalmente en el crudo.

3.2.11.2 Curvas de Destilación del Crudo y el DAO. El crudo San Fernando registró los siguientes valores de destilación simulada, presentando un punto inicial de ebullición de 106,2 °C:

Tabla 23. Valores de Destilación Simulada del Crudo San Fernando

% de Volumen Destilado	Temperatura °C	% de Volumen Destilado	Temperatura °C
PIE	106,2	14	348,3
2	218,0	18	375,2
4	256,4	22	400,7
6	281,6	28	436,1
8	301,8	34	469,6
10	318,0	40	507,0
12	333,7	46	545,5

Una vez sometido el crudo al proceso de desasfaltado, se tomaron tres muestras de los productos desasfaltados obtenidos, con el objetivo de

realizarles la prueba de destilación simulada. Las tres muestras seleccionadas presentan las siguientes características:

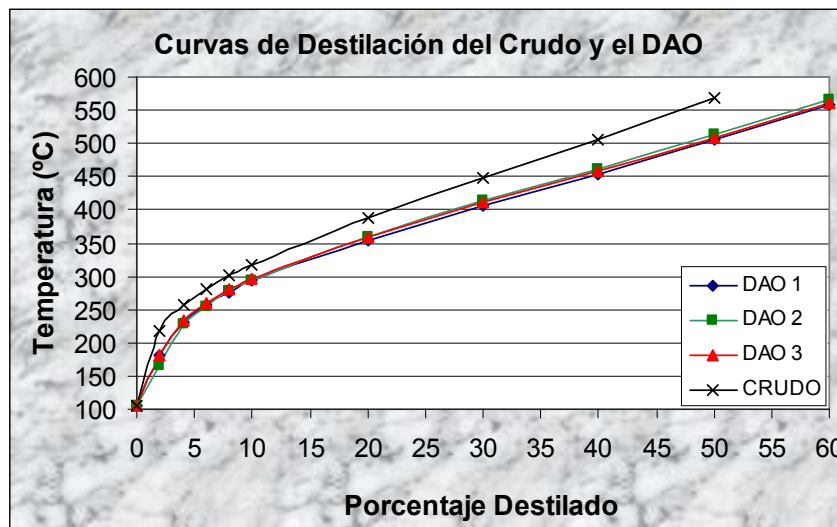
- a) DAO 1: es el producto de la prueba en la cual se registró el menor porcentaje de asfaltenos en la corriente de cima (0,163%)
- b) DAO 2: presentó la mayor cantidad de asfaltenos en la composición de la corriente de cima (2,34%)
- c) DAO 3: proviene de una prueba cuyo resultado es un valor intermedio en cuanto a la cantidad de asfaltenos en la cima (0,361%)

Tabla 24. Valores de las Destilaciones Simuladas de los DAOs Seleccionados.

% DESTILADO	TEMPERATURA (°C)		
	DAO 1	DAO 2	DAO 3
0	106,2	106,20	106,20
2	181,5	166,00	182,10
4	229,7	227,80	232,60
6	256,6	255,60	259,40
8	276	277,10	279,80
10	292,8	294,80	296,60
20	354,2	358,60	358,40
30	407,3	412,90	411,70
40	454,3	460,6	458,1
50	505	513	508,8
60	559	567	560,1

En la gráfica 21 se puede detallar la variación sufrida por la curva de destilación del crudo, con respecto a la de los DAOs obtenido después de haberse llevado a cabo el proceso de desasfaltado.

Se aprecia que el contenido de asfaltenos en la corriente de cima no provoca diferencias importantes entre las curvas de destilación de los DAOs obtenidos; por lo tanto, el anterior hecho comprueba que el proceso logra retirar un porcentaje bastante alto de asfaltenos hasta el punto que el residuo de estos compuestos no afecta el comportamiento de dichas curvas.



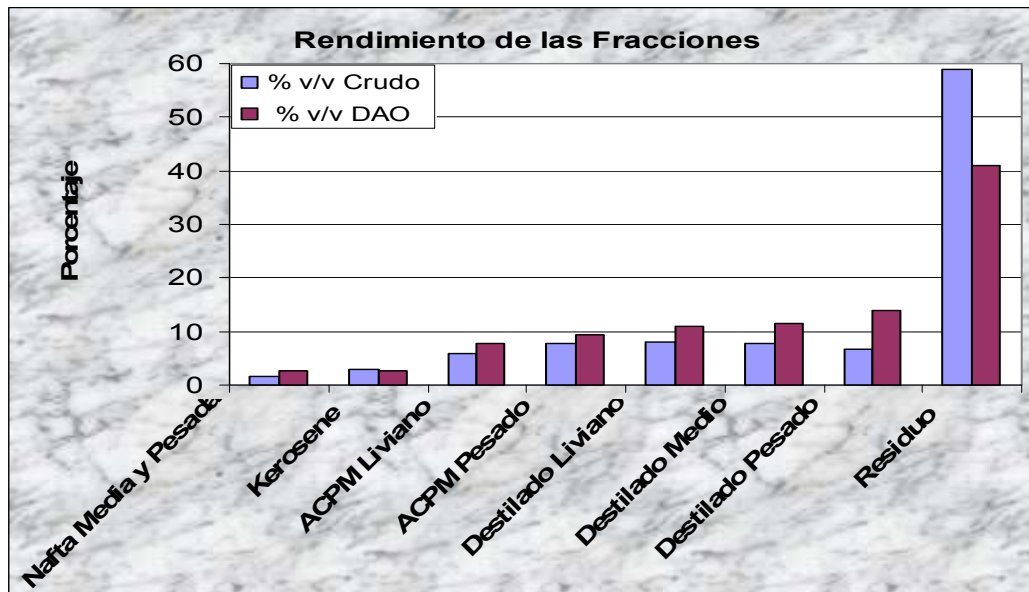
Gráfica 21. Variación en la Curva de Destilación del Crudo con respecto al DAO producido.

3.2.11.3. Rendimiento de las Fracciones Destiladas de Crudo y DAO. A continuación se presentan los porcentajes en volumen de cada una de las fracciones de destilación características para el crudo San Fernando y el DAO obtenido.

Tabla 25. Porcentaje de las Fracciones Destiladas en el Crudo y el DAO Obtenido.

Fracción	Corte (°C)	% v/v Crudo	% v/v DAO	% de Aumento
Nafta Media y Pesada	152-199	1,61	2,70	67,7
Kerosene	199-249	2,93	2,74	-6,5
ACPM Liviano	249-315	5,92	7,65	29,2
ACPM Pesado	315-371	7,87	9,50	20,7
Destilado Liviano	371-427	8,15	10,89	33,6
Destilado Medio	427-482	7,81	11,53	47,6
Destilado Pesado	482-565	6,73	13,98	107,7
Residuo	565+	58,97	41,09	-30,3

El aumento en las fracciones destiladas es en promedio de más del 30% después que el crudo San Fernando es sometido al proceso de desasfaltado. La siguiente gráfica ilustra de una mejor forma la diferencia existente en el rendimiento de estas fracciones.



Gráfica 22. Comparativo de las Fracciones Obtenidas a partir del Crudo San Fernando y el DAO.

3.2.11.4. Viscosidad. Otro aspecto importante que busca ser remediado con el desarrollo de la tecnología de desasfaltado a condiciones moderadas de temperatura y presión, es el de los problemas generados en el manejo de los crudos pesados, tales como: necesidad de utilización de solventes en la operación de transporte, taponamiento en equipos, precipitación en tuberías, y altos consumos de energía y potencia para su transporte; provocado todo ello por los altos valores de viscosidad de este tipo de fluidos.

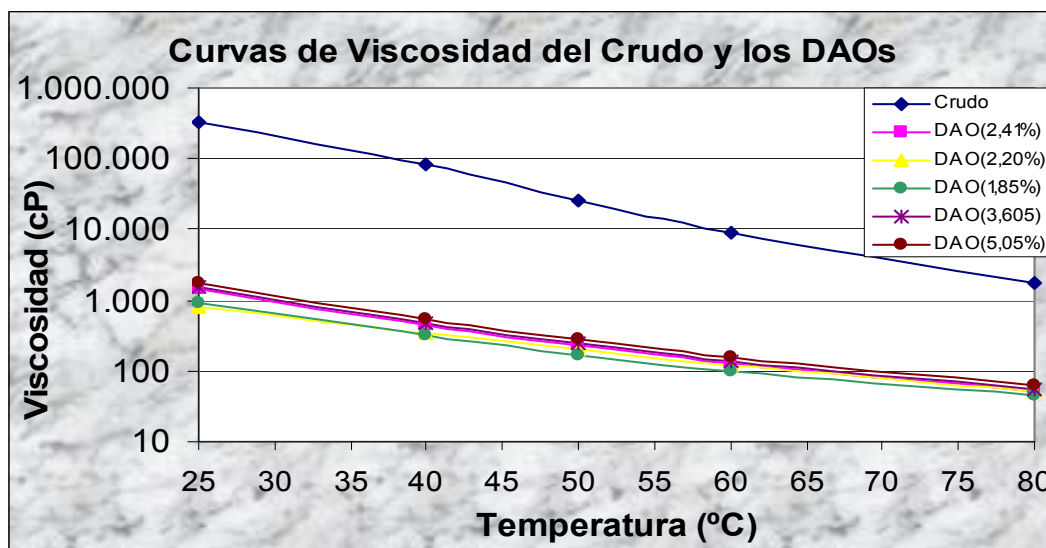
El porcentaje de asfaltenos del crudo San Fernando precipitados con n-heptano es aproximadamente del 16%, en tanto que con Apiasol es de cerca del 20%, con una viscosidad mayor a 300.000 cP a una temperatura de 25°C. En la Tabla 26 se presentan el porcentaje de asfaltenos producto del análisis SARA a cada uno de los DAO producidos y los asfaltenos en suspensión que no alcanzaron a precipitar durante el proceso; igualmente se muestran las viscosidades a diferentes temperaturas tanto para el crudo, como para cinco muestras de DAO, las cuales fueron tomadas como representativas a partir de las pruebas realizadas.

Tabla 26. Contenido de Asfaltenos y Valores de Viscosidad en el Crudo y en los Productos Desasfaltados.

Muestra	Asfaltenos (SARA)	Asfastenos (Apiasol)	VISCOSIDAD (cP)				
			Temperatura (°C)				
			25	40	50	60	80
Crudo	16,11%	19,92%	334.800	83.700	25.500	8.960	1.700
DAO 1	2,41%	1,14%	1490	457	231	127	50
DAO 2	2,20%	0,93%	818	350	206	122	53
DAO 3	1,85%	0,60%	914	317	163	97,5	43,7
DAO 4	3,60%	0,77%	1550	488	247	140	55
DAO 5	5,05%	6,58%	1750	545	275	155	62

En las diferentes pruebas realizadas utilizando como solvente el Apiasol y dependiendo de las condiciones de operación, en cuanto a temperatura, presión y velocidad de ascenso del fluido, se encontró una disminución en el contenido de asfaltenos que fluctuó en un rango comprendido entre el 76,7 y el 88,7%.

En la gráfica a continuación se muestra la diferencia que se presenta entre los valores de viscosidad del crudo antes y después del proceso de sedimentación.



Gráfica 23. Curvas de Viscosidad del Crudo y de los DAOs productos del Proceso de Desasfaltado.

3.2.12 Caracterización de los Asfaltenos Sedimentados. El material producto de la sedimentación fue caracterizado en cuanto a propiedades tales como: contenido de saturados, aromáticos, resinas y asfaltenos (análisis SARA); peso molecular y análisis elemental de Carbono, Hidrogeno, Vanadio y Níquel. En la siguiente imagen se puede ver la apariencia física de los asfaltenos secos.



Fotografía 4. Apariencia de los Asfaltenos Sedimentados.

A continuación se muestra el análisis elemental de los asfaltenos presentes en el crudo San Fernando:

Tabla 27. Caracterización de los Asfaltenos precipitados en el Crudo San Fernando.

Característica	Unidad	Valor
Contenido de Carbono	Porcentaje en peso	84,47
Contenido de Hidrogeno	Porcentaje en peso	8,52
Relación Atómica H/C	Átomos de H/Átomos de C	1,21
Contenido de Níquel	mg de Ni/Kg asfalteno	377,9
Contenido de Vanadio	mg de Ni/Kg asfalteno	1600,3
Peso Molecular	gramos/mol	1201,15

Los asfaltenos sobre los cuales se hizo la anterior caracterización son el producto del proceso de sedimentación utilizando como solvente el Apiasol, el cual en su mayor proporción (más del 70%) corresponde a pentano e isopentano. En la siguiente tabla se presentan la composición promedio de asfaltenos pertenecientes a crudos de diversas partes del mundo, los cuales fueron precipitados tanto con n-pentano como con n-heptano.

Tabla 28. Composición C/H de Asfaltenos presentes en diversos crudos.

ORIGEN	SOLVENTE	% en peso de C	% en peso de H	Relación Atómica H/C
CANADÁ	n-pentano	79,5	8,0	1,21
	n-heptano	78,4	7,6	1,16
IRAN	n-pentano	83,4	7,5	1,07
	n-heptano	84,2	7,0	1,00
IRAK	n-pentano	81,7	7,9	1,16
	n-heptano	80,7	7,1	1,06
KUWAIT	n-pentano	82,4	7,9	1,14
	n-heptano	82,0	7,3	1,07

Existe una significativa diferencia de los asfaltenos precipitados con n-pentano respecto de los precipitados con n-heptano, pues la relación atómica H/C de los primeros es algo mayor que la de los segundos; lo cual indica un mayor grado de aromaticidad en los asfaltenos para cuyo proceso de sedimentación fue empleado el n-heptano; por lo tanto, a mayor peso molecular del solvente empleado, se puede esperar una menor relación atómica H/C y un mayor grado de aromaticidad.

Además, al comparar los contenidos de Carbono e Hidrogeno de los asfaltenos presentes en el crudo San Fernando con los de otros tipos de crudo a nivel mundial, se puede observar una mayor proporción de dichos elementos en el crudo objeto del presente estudio, lo cual evidencia una menor cantidad de heteroátomos (Nitrógeno, Oxígeno y Azufre) ^[27].

CONCLUSIONES

Se logró establecer un modelo estadístico con el propósito de predecir el porcentaje de asfaltenos en la corriente de cima en el proceso de desasfaltado de crudo San Fernando; el cual será empleado posteriormente para realizar el dimensionamiento del sedimentador a nivel industrial.

Las variables de entrada que se tomaron fueron: Temperatura, Presión y Velocidad de Ascenso de la corriente a través del equipo. De acuerdo al modelo ajustado de segundo orden que se obtuvo y a su análisis de Varianza con un nivel de significancia del 95%, se puede inferir que la variable que tiene una mayor incidencia sobre la respuesta es el valor cuadrático de la Velocidad de Ascenso, con un valor de $p = 0,0251$; seguida en segundo término por el valor cuadrático de la Temperatura, la cual presentó un valor en el parámetro $p = 0,0288$.

El modelo estadístico obtenido para la variable de respuesta: porcentaje de asfaltenos en la corriente de cima del sedimentador, es el siguiente:

$$\begin{aligned} \% \text{Asfaltenos} = & 0,3663 + 0,2236 * \text{Velocidad} - 0,0619 * \text{Presión} + 0,7597 * \text{Temperatura} \\ & + 0,4829 * \text{Velocidad}^2 + 0,0701 * \text{Velocidad} * \text{Presión} - 0,5576 * \text{Velocidad} * \text{Temperatura} \\ & - 0,4775 * \text{Presión}^2 - 0,5021 * \text{Presión} * \text{Temperatura} + 0,8218 * \text{Temperatura}^2 \end{aligned}$$

Teniendo en cuenta que el proceso de sedimentación se relaciona directamente con las fuerzas de inercia y de gravedad, se establece como patrón de escalamiento de este proceso el Número de Froude, el cual establece una relación directamente proporcional entre las velocidades de

ascenso y la raíz cuadrada de los diámetros de los sedimentadores, con ello se puede determinar la velocidad equivalente de operación para un equipo de diferente escala.

De acuerdo al parámetro de escalamiento referido anteriormente, se tomaron resultados de pruebas realizadas en la Planta Piloto de Desasfaltado del ICP y se calcularon las velocidades equivalentes con respecto a las del montaje utilizado para la elaboración del modelo. La relación existente entre las raíces cuadradas de los diámetros del sedimentador del montaje utilizado como patrón y el de la Planta Piloto es de 0,599. Una vez alimentados los valores equivalentes de velocidad, presión y temperatura, se obtuvieron resultados que se ajustan a los obtenidos experimentalmente en dicha planta, alcanzando márgenes de error menores al 10%, en seis de las siete mediciones seleccionadas para la validación del modelo.

El modelo estadístico propuesto para predecir el contenido de asfaltenos en la corriente de cima del sedimentador durante el proceso de desasfaltado de Crudo San Fernando, permitirá determinar de una forma acertada las condiciones óptimas de operación a nivel industrial en cuanto a los valores de velocidad de ascenso, temperatura y presión; lo cual consecuentemente, proporciona una herramienta importante para el dimensionamiento del equipo. Según lo anterior, la geometría del sedimentador a dimensionar, depende del caudal de crudo a procesar y de la velocidad óptima de ascenso que debe tener la mezcla solvente-crudo.

Existe una estrecha relación entre la Velocidad de Ascenso y la Temperatura; es así como en las superficies de repuesta obtenidas a partir del modelo se puede observar que para cada valor de la velocidad, existe un intervalo de temperatura en el cual deja de gobernar el efecto de la disminución de la

tensión superficial del agente precipitante y con ello, su poder de solvatación sobre las moléculas de asfaltenos que provoca la precipitación de éstas, y por el contrario, comienzan a romperse los enlaces que mantienen unidos a los agregados de los asfaltenos y por tanto, la solubilidad aumenta. dicho fenómeno.

El proceso permite obtener un crudo desasfaltado de calidad muy superior al crudo San Fernando de partida. Las pruebas llevadas a cabo permiten un rendimiento volumétrico cercano al 82%, el porcentaje de asfaltenos precipitados utilizando el apiasol es alrededor del 20% y la cantidad de metales pesados retirados, Níquel y Vanadio, superior al 60%.

BIBLIOGRAFIA

- [1] AFANASIEVA, N; ALVAREZ M. Montaje de un Reactor Discontinuo para la Oxidación Catalítica de Asfaltos Colombianos. Universidad Industrial de Santander. Grupo de Investigación en Asfaltos. 2000.
- [2] ALAYON, M. Asfaltenos: Ocurrencia y Floculación. Universidad de los Andes. Facultad de Ingeniería. Escuela de Ingeniería Química. Lab. Formulacion, Interfaces, Reología y Procesos 2004.
- [3] ANDERSEN, S. I.; Birdi, K. S. "Aggregation of Asphaltenes as Determined by Calorimetry", Fuel Sci. Tech. Int. 1991, 8, 593-615.
- [4] BUENROSTRO-GONZÁLEZ E., LIRA GALEANA C., AIChE Journal, 50,10 (2004)
- [5] BURTON, K.W.C.; NICKLESS, G., "Optimization Via Simplex. Part I. Background, definitions and a simple application". Chemometrics Intell. Lab. Syst., 1987, 1: 135- 149.
- [6] CENTENO, TREJO, ANCHEYTA Y ANTONIO CARLOS. "Precipitación de asfaltenos del crudo Maya en un sistema a presión". Revista Sociedad Química Mexicana. 2004, 48, 179-188.
- [7] DURBIN, J., and WATSON, G. S., "Testing for Serial Correlation in Least Squares Regression", I. Biometrika 37 (1950): 409–428.
- [8] FENG, H.Y.; MIN, G. T. Fluid phase equilibria, 2001, 192, 13-25.

[9] FUHR , B.J., C. Cathrea, “Properties of Asphaltenes from a Waxy Crude”, Fuel,70, 1991.

[10] GILLIS D., Van Tine F., “¿What’s new in solvent deasphalting? UOP & Foster wheeler team up in solvent deasphalting”.www.fwc.com. 1998.

[11] Groenzin H., Mullins., J Phys. Chem. A., 103, 50 1999.

[12] GROSSO J.L, et al. (1991). Informe Final Proyecto “Mejoramiento de Crudos y Fracciones Pesadas por Desasfaltado a condiciones moderadas de presión y Temperatura”. Bucaramanga, ECOPETROL-ICP.

[13] HIRSCHBERG, A.; DEJONG, L. N. J.; SCHIPPER, B. A.; MEYERS, J. “Influence of Temperature and Pressure on Asphaltenes Flocculation”, SPE G.Soc. Pet. Eng. J. 1984, 24, 283-93.

[14] Hirschberg et al., 1984; Burke et al., “Measurement and Modeling of Asphaltenes Precipitation”, Journal of Petroleum Science and Engineering, Technol., 42, 1990.

[15] INSTITUTO COLOMBIANO DEL PETRÓLEO ICP. Informe Final Desasfaltado de Crudos Pesados. 1996.

[16] INSTITUTO COLOMBIANO DEL PETRÓLEO ICP. Análisis de Riesgos de la Planta Piloto de Desasfaltado. 2006.

[17] KILPATRICK, P., and SPIECKER, M., “Asphaltene Emulsions”, Cap. 30, Encyclopedic Handbook of Emulsion Tecnology, Marcel Dekker, Inc, New York (2001)

[18] LEÓN Vladimir. Solubilidad y Estabilidad en un Crudo Pesado. PDVSA. Visión Tecnológica. Vol. 8, N°2, 2001.

[19] Mc CABE Warren, SMITH Julian, HARRIOTT Meter. Operaciones Unitarias en Ingeniería Química. Pp 1033-1040. Cuarta Edición. Mc Graw Hill 1998.

[20] MONTGOMERY, Douglas. Design and Analysis of Experiments. 5th Edition. 218-276; 427-500.

[21] NAVARRO, Lina. Obtención, Caracterización y Evaluación de las Resinas presentes en el Crudo Castilla. Tesis de Grado Maestría en Ingeniería Química. Universidad Industrial de Santander. 2004.

[22] OTERO; Annette. Modelamiento Físico de la Precipitación de Asfaltenos en Condiciones Dinámicas. Tesis de Grado Ingeniería de Petróleos. Universidad Industrial de Santander. 2001.

[23] PASADAKIS, N.; VAROTSIS, N.; KALLITHRAKAS, N. PETR. Sci. Tech.2001, 19, 1219-1227.

[24] PINEDA-FLORES, MESTA-HOWARD., "Asfaltenos de petróleo: problemática generada y mecanismos de biodegradación posibles". Revista Latinoamericana de Microbiología. 43, 143-150 (2001)

[25] PRAUSNITZ, John M.-WU, J.,-FIROOZABADI, A. Molecular Thermodynamics of Asphaltene Precipitation in Reservoir Fluids. American Institute of Chemical Engineers. AIChE Journal; jan 2000; pg. 197.

[26] SPEIGHT J., "Characterization of Heavy Crude Oils and Petroleum Residues," Symposium International, pp. 32 – 41, Éditions Technip, Paris, 1984.

[27] SPEIGHT, J. G. The chemistry and technology of petroleum, Marcel Dekker, 1998. SPEIGHT, J. G. PETR. Sci. Eng. 1999, 22, 3-15

[28] SZEWCZYK V, THOMAS M, BÉHAR E. Prediction of Volumetric Properties and (Multi-) Phase Behaviour of Asphaltenic Crudes. Revue de Institut Francais du Petrole. Vol 53, N°1, Janvier Février 1998.

[29] WU Jianzhong, PRAUSNITZ Jonh. "Molecular Thermodynamic Framework for Asphaltene-Oil Equilibria". American Institute of Chemical Engineers. Vol 44, N°5 May 1998.

[30] YANG et al., "Film properties of Asphaltenes and Resins", Cap. 23, Encyclopedic Handbook of Emulsion Tecnology, Marcel Dekker, Inc, New York (2001)

[31] YEN, T. F.; Chilingarian, G. V. "Asphaltenes and asphalts" 1: Development in petroleum science: 40A, Elsevier, The Netherlands, 1994.

[32] YEN, T. F., Chilingarian, G. V., "Asphaltenes and asphalts" 2: Development in petroleum science: 40B, Elsevier, The Netherlands, 2000.

[33] ANH Ronda Colombia 2008: Crudos Pesados.
<www.rondacolombia2008.com>

[34] Residuum Oil Supercritical Extraction (ROSE™). <www.kbr.com>

[35] STATGRAPHICS CENTURION XV. Software para diseño de experimentos y análisis multivariado.

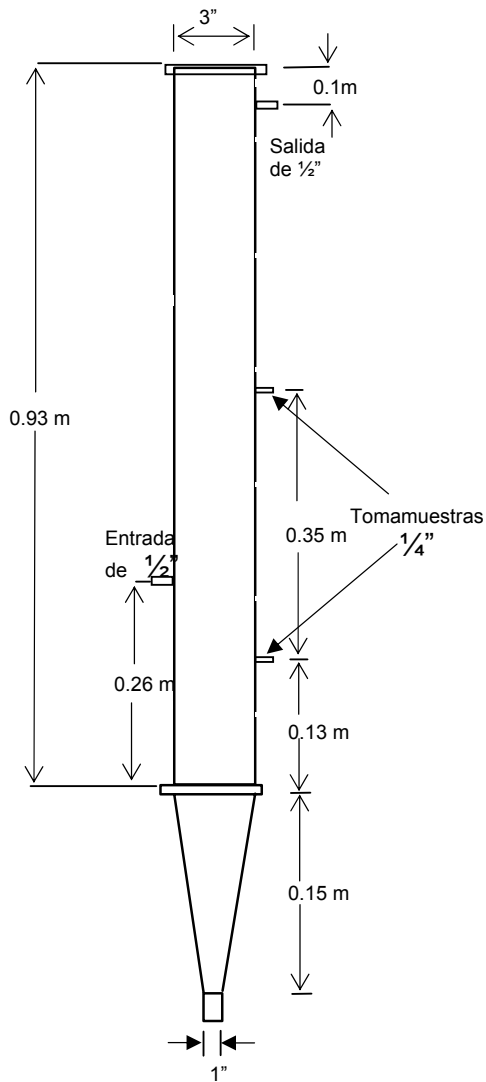
[36] HYPROTECH HYSYS 3.2. Software de Simulación de Procesos.

ANEXOS

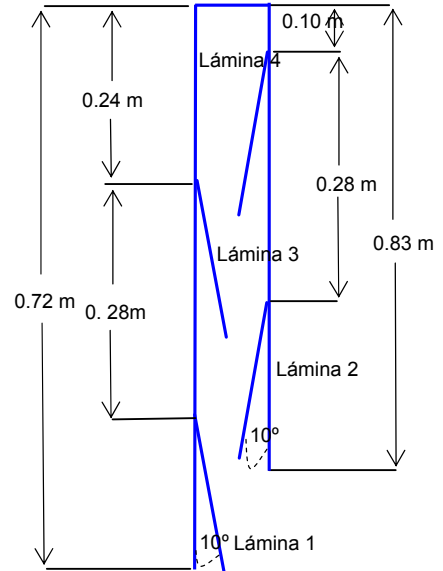
ANEXO A

GRÁFICAS DEL SEDIMENTADOR Y DE LOS BAFLES UTILIZADOS COMO INTERNOS EN LAS PRUEBAS PRELIMINARES

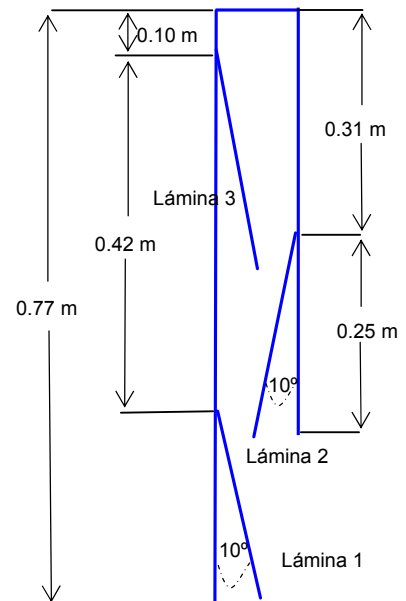
Vista Lateral del Sedimentador



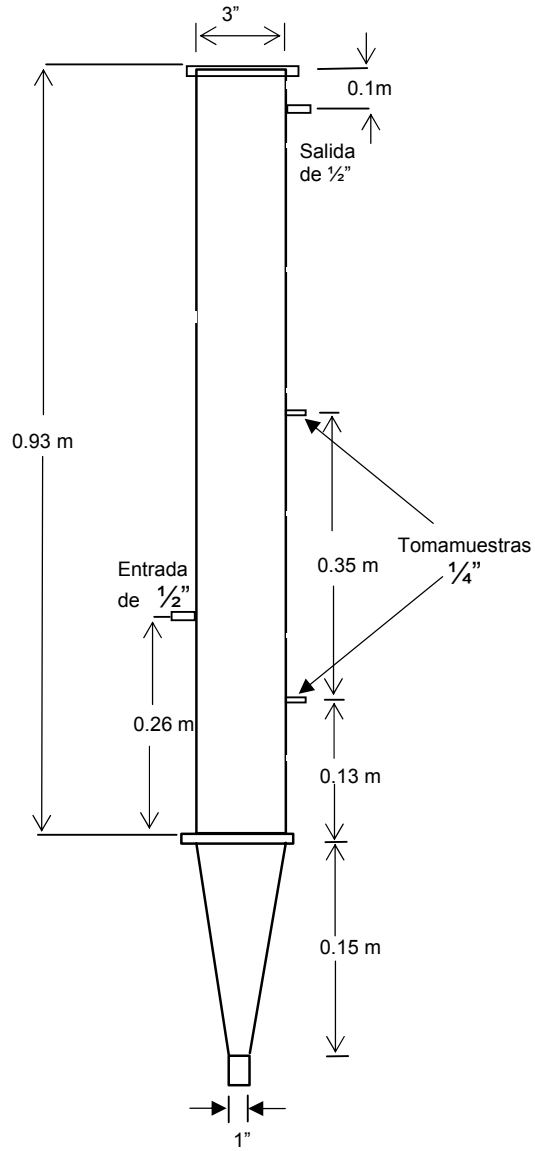
Vista Lateral arreglo Tipo I



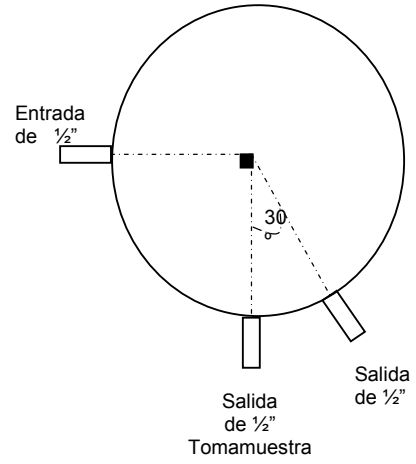
Vista Lateral arreglo Tipo II



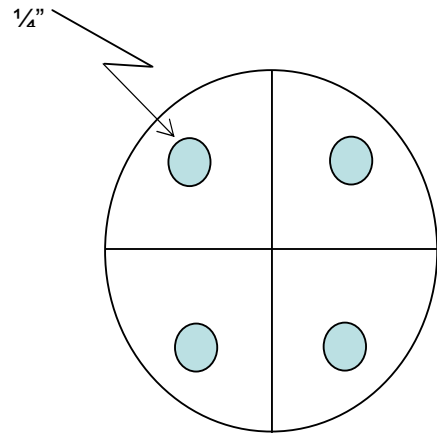
Vista Lateral del Sedimentador



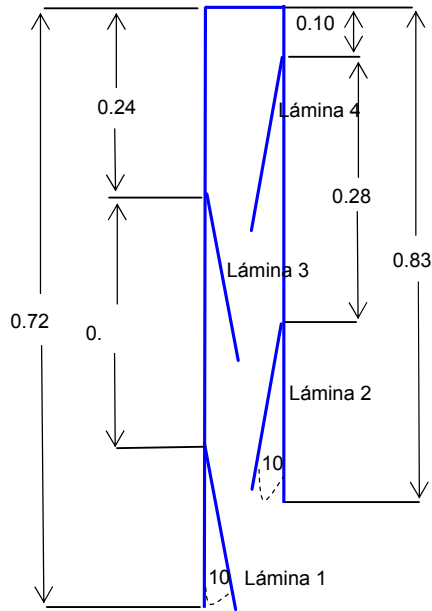
Vista Superior del Sedimentador



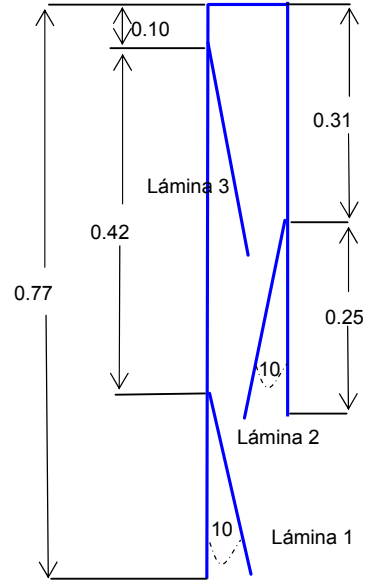
Tapa del Sedimentador



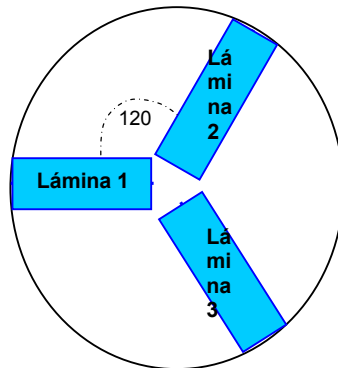
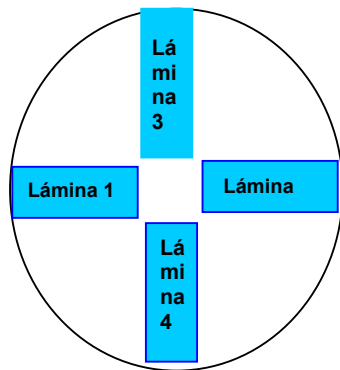
Vista Lateral arreglo Tipo I



Vista Lateral arreglo Tipo II



Vistas Superiores de los dos Tipos de arreglos



ANEXO B

CONDICIONES DE OPERACIÓN Y CONTENIDO DE ASFALTENOS EN LAS MUESTRAS TOMADAS EN LAS DERIVACIONES DEL SEDIMENTADOR

CORRIDA	FECHA	TEMPERATURA	PRESIÓN	FLUJO SOLV	FLUJO CRUD-SOLV	FLUJO TOTAL	VEL. ASCENSO	REL. SOLV/CRUD	% ASF DAO1*	% ASF DAO2**	% ASF CIMA
1	02-sep	60	60	212	98	309	8,52	5,34	1,603	0,887	0,295
2	03-sep	57	60	187	86	273	7,51	5,35	2,98	0,537	0,361
3	04-sep	58	60	185	84	269	7,71	5,40	4,008	3,595	0,211
4	09-sep	62	60	160	93	253	7,26	4,43	1,076	1,053	0,237
5	15-sep	60	60	187	98	284	8,14	4,83	6,26	0,624	0,350
6	17-sep	62	60	191	101	292	8,36	4,79	8,49	0,6	0,237
7	19-sep	50	60	145	73	218	6,00	5,00	10,29	8,62	0,240
8	20-sep	60	60	209	100	309	8,52	5,18	3,62	0,278	0,218
9	22-sep	64	60	226	113	338	9,33	4,81	1,22	0,72	1,078
10	23-sep	46	50	217	108	325	8,96	4,79	11,78	7,95	0,214
11	26-sep	60	70	150	75	225	6,20	4,79	0,326	0,307	0,240
12	02-oct	65	70	196	96	292	8,04	5,02	0,714	0,125	0,163
13	04-oct	60	50	163	86	248	6,84	4,72	0,415	0,534	0,188
14	07-oct	50	70	200	107	307	8,45	4,94	7,54	0,235	0,456
15	10-oct	45	60	238	117	354	9,76	5,27	7,63	8,5	2,34
16	15-oct	57	50	242	125	367	10,11	5,06	10,93	14,91	0,521
17	17-oct	58	70	229	117	346	9,53	4,98	4,97	2,82	0,361

* Contenido de Asfaltenos en la Válvula Tomamuestra número 1.

** Contenido de Asfaltenos en la Válvula Tomamuestra número 2.

ANEXO C

ANÁLISIS DE LABORATORIO

CARACTERÍSTICAS FÍSICOQUÍMICAS DEL CRUDO SAN FERNANDO

PRUEBA	METODO	UNIDAD	RESULTADO*
Gravedad a 15.6°C (60°F)	Calculada	API	7.6
Densidad a 15.0°C	D 5002	Kg/m ³	1016.6
Azufre	D 4294	% m	Pendiente
Residuo Carbón Micro	D 4530	% m	18.57
Número de neutralización	D 664	mg KOH/g	0.164
Presión de Vapor	D 323	psi	ND
Punto de Fluidez	D 97	°C	21
Constante grav/visc., VGC	D 2501		0.981
Insolubles n-C7	D 3279	% m	Pendiente
Factor de Caracterización K	UOP-375		10.99
Viscosidad @ 80°C (176°F)	D 445	cSt	2021.55
Viscosidad @ 100°C (212°F)	D 445	cSt	549.12
Cenizas	D 482	% m	0.126
Agua y Sedimento	D 96	% v	0.00
Sal	ARUBA	lb/1000Bls	36
CONTENIDO DE METALES			
Vanadio		ppm	525.95
Níquel		ppm	121.26
Sodio		ppm	Pendiente
Hierro		ppm	Pendiente
Cobre		ppm	Pendiente
Aluminio		ppm	Pendiente
Magnesio		ppm	2.61
Calcio		ppm	10.10
Punto de Inflamación	D 56	°C	58.0
Ceras	UOP-46 Mod.	%m	1.99

* Crudo deshidratado

DESTILACIÓN SIMULADA DEL CRUDO SAN FERNANDO

%v	T (°C)	%v	T (°C)
P.I.E.	106.2	26.0	424.9
2.0	218.0	28.0	436.1
4.0	256.4	30.0	447.1
6.0	281.6	32.0	458.1
8.0	301.8	34.0	469.6
10.0	318.0	36.0	481.7
12.0	333.7	38.0	494.7
14.0	348.3	40.0	507.0
16.0	362.1	42.0	520.2
18.0	375.2	44.0	533.1
20.0	387.9	46.0	545.5
22.0	400.7		
24.0	413.2		
26.0	424.9		

RENDIMIENTO DE LAS FRACCIONES DEL CRUDO

FRACCIONES	CORTES °F	CORTES °C	% PESO	% VOLUMEN
GASES	0 - 59	0 - 15	0.00	0.00
NAFTA 1	59 - 140	15-60	0.00	0.00
NAFTA 2	140-225	60-107	0.00	0.00
NAFTA MEDIA Y PESADA	225-390	107-199	1.26	1.61
KEROSENE	390-480	199-249	2.49	2.93
A.C.P.M. LIVIANO	480-600	249-315	5.26	5.92
A.C.P.M. PESADO	600-700	315-371	7.20	7.87
DESTILADO LIVIANO	700-800	371-427	7.76	8.15
DESTILADO MEDIO	800-900	427-482	7.52	7.81
DESTILADO PESADO	900-957	482-514	6.57	6.73
FONDOS DE VACIO	957+	514+	61.95	58.97
CRUDO REDUCIDO	700+	371.1+	83.79	81.67

DESTILACIÓN SIMULADA PARA MUESTRAS DE DAO*

DESTILACION SIMULADA ASTM D5307			
% Ebullicion	Temperatura (°C)		
	Prueba 12	Prueba 15	Prueba 17
IBP	37,1	37,1	52,8
1 % - %Off	55,4	55,4	58,8
2 % - %Off	67,8	67,7	73,6
3 % - %Off	74,8	74,7	84,2
4 % - %Off	84,3	84,2	93,1
5 % - %Off	91,1	91,7	102,7
6 % - %Off	100,9	102,1	117,4
7 % - %Off	105,5	111,3	172,2
8 % - %Off	126,3	153,2	210,9
9 % - %Off	181,5	200,6	230,3
10 % - %Off	214,8	225,5	246,6
11 % - %Off	232,1	242	259
12 % - %Off	247,7	255,6	270,2
13 % - %Off	259,6	267,8	280,3
14 % - %Off	270,3	278,3	289,7
15 % - %Off	280,1	288,1	298,1
16 % - %Off	289,2	297	305,4
17 % - %Off	297,5	304,6	312,5
18 % - %Off	304,7	312	319,1
19 % - %Off	311,7	318,8	325,7
20 % - %Off	318,2	325,7	332
21 % - %Off	324,9	332,2	338,4
22 % - %Off	331,1	338,8	344,4
23 % - %Off	337,5	345	350,7
24 % - %Off	343,5	351,6	356,7
25 % - %Off	349,8	357,8	362,8
26 % - %Off	355,9	364	368,6
27 % - %Off	362	370	374,3
28 % - %Off	367,9	375,8	379,8
29 % - %Off	373,6	381,6	385,4
30 % - %Off	379,2	387,4	391
31 % - %Off	384,8	393,1	396,5
32 % - %Off	390,5	399	402,1
33 % - %Off	396,1	404,6	407,6
34 % - %Off	401,7	410,3	413
35 % - %Off	407,3	415,7	418,1
36 % - %Off	412,8	421,1	423,1

37 % - %Off	418	426,1	428
38 % - %Off	423,1	431,2	432,9
	Prueba 12	Prueba 15	Prueba 17
39 % - %Off	428,1	436,2	437,7
40 % - %Off	433,1	441,2	442,4
41 % - %Off	438	446,2	447,3
42 % - %Off	442,9	451,2	452,1
43 % - %Off	447,8	456,3	457
44 % - %Off	452,8	461,4	462
45 % - %Off	457,7	466,7	467
46 % - %Off	462,9	472,1	472,2
47 % - %Off	468,2	477,6	477,6
48 % - %Off	473,5	483,3	483
49 % - %Off	479	489,3	488,8
50 % - %Off	484,7	495,3	494,5
51 % - %Off	490,6	500,8	499,9
52 % - %Off	496,5	506,2	505,1
53 % - %Off	501,9	511,9	510,5
54 % - %Off	507,3	517,9	516,2
55 % - %Off	513,1	523,7	521,8
56 % - %Off	518,9	529,5	527,4
57 % - %Off	524,8	535,3	532,9
58 % - %Off	530,6	541	538,3
59 % - %Off	536,3	546,6	543,7
60 % - %Off	542	552,3	549,1
61 % - %Off	547,7		554,4
62 % - %Off	553,4		

*Estas muestras contienen porcentajes de Solvente que no pudieron ser separados durante la etapa de Rotoevaporación.

RENDIMIENTO DE LAS FRACCIONES DESTILADAS DAO.

Tabla de Cortes %Off °C	PRUEBA 12	PRUEBA 15	PRUEBA 17
IBP - 60 NAFTA 1	0,9	0,9	0,6
60 - 107 NAFTA 2	5,7	5,2	4,2
107 - 152 NAFTA 3	1,4	1,4	1,3
152 - 199 NAFTA 4	1,1	1	1,1
199 - 249 KERO	2,6	2,6	2,5
249 - 315 ACPM LIVIANO	7,4	6,9	7,2
315 - 371 ACPM PESADO	9	8,7	9
371 - 427 DESTLIVIANO	10,2	10	10,4
427 - 482 DESTMEDIO	10,8	10,6	11
482 - 565 DESTPESADO	12,9	12,9	13,5
565 - FBP RESIDUO	37,5	39,3	38,7

*Estas muestras contienen porcentajes de Solvente que no pudieron ser separados durante la etapa de Rotoevaporación.

ANALISIS CUANTITATIVO DE METALES PESADOS CRUDOS ICP-OES (ASTM D 5863)

TIPO DE MUESTRA	PRUEBA	NIQUEL (ppm)	VANADIO (ppm)
MUESTRAS DE ASFALTENOS	Prueba 2	383,7	1597
	Prueba 15	377	1611
	Prueba 1	373	1593
MUESTRAS DE DAO	Prueba 2	37,01	153,7
	Prueba 15	51,1	216,5
	Prueba 17	44,87	187,7

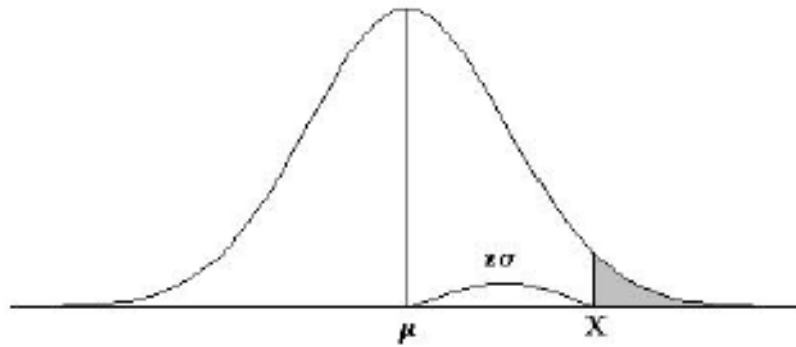
PESO MOLECULAR Y COMPOSICIÓN CARBONO – HIDRÓGENO DE LOS ASFALTENOS (Análisis Elemental ASTM D 5291)

	ASFALTENOS PRUEBA 15	ASFALTENOS PRUEBA 17
PESO MOLECULAR (g/mol)	1223,80	1178,50
C/mol (g/mol)	1030,44	998,54
H/mol (g/mol)	104,39	100,29
Mol C/ Mol Asfalteno	85,80	83,14
Mol H/ Mol Asfalteno	104,39	100,29
Relación C/H	0,82	0,83
Relación H/C	1,22	1,21

ANEXO D
TABLAS ESTADÍSTICAS

TABLA DE DISTRIBUCIÓN NORMAL

Áreas bajo la curva normal



Ejemplo:

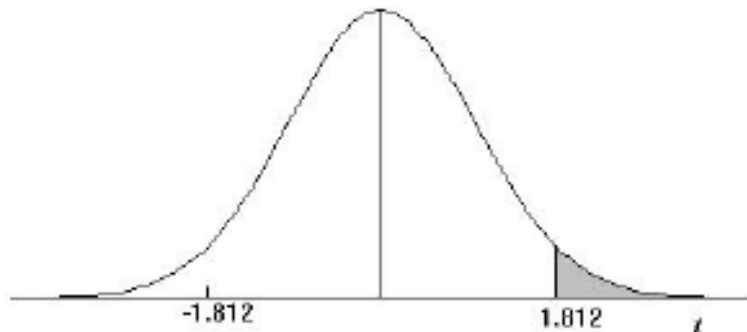
$$Z = \frac{X - \mu}{\sigma}$$

$$P[Z > 1] = 0.1587$$

$$P[Z > 1.96] = 0.0250$$

Desv. normal x	0.00	0.01	0.02	0.03	0.04	0.05	0.06	0.07	0.08	0.09
0.0	0.5000	0.4960	0.4920	0.4880	0.4840	0.4801	0.4761	0.4721	0.4681	0.4641
0.1	0.4602	0.4562	0.4522	0.4483	0.4443	0.4404	0.4364	0.4325	0.4286	0.4247
0.2	0.4207	0.4168	0.4129	0.4090	0.4052	0.4013	0.3974	0.3936	0.3897	0.3859
0.3	0.3821	0.3783	0.3745	0.3707	0.3669	0.3632	0.3594	0.3557	0.3520	0.3483
0.4	0.3446	0.3409	0.3372	0.3336	0.3300	0.3264	0.3228	0.3192	0.3156	0.3121
0.5	0.3085	0.3050	0.3015	0.2981	0.2946	0.2912	0.2877	0.2843	0.2810	0.2776
0.6	0.2743	0.2709	0.2676	0.2643	0.2611	0.2578	0.2546	0.2514	0.2483	0.2451
0.7	0.2420	0.2389	0.2358	0.2327	0.2296	0.2266	0.2236	0.2206	0.2177	0.2148
0.8	0.2119	0.2090	0.2061	0.2033	0.2005	0.1977	0.1949	0.1922	0.1894	0.1867
0.9	0.1841	0.1814	0.1788	0.1762	0.1736	0.1711	0.1685	0.1660	0.1635	0.1611
1.0	0.1587	0.1562	0.1539	0.1515	0.1492	0.1469	0.1446	0.1423	0.1401	0.1379
1.1	0.1357	0.1335	0.1314	0.1292	0.1271	0.1251	0.1230	0.1210	0.1190	0.1170
1.2	0.1151	0.1131	0.1112	0.1093	0.1075	0.1056	0.1038	0.1020	0.1003	0.0985
1.3	0.0968	0.0951	0.0934	0.0918	0.0901	0.0885	0.0869	0.0853	0.0838	0.0823
1.4	0.0808	0.0793	0.0778	0.0764	0.0749	0.0735	0.0721	0.0708	0.0694	0.0681
1.5	0.0668	0.0655	0.0643	0.0630	0.0618	0.0606	0.0594	0.0582	0.0571	0.0559
1.6	0.0548	0.0537	0.0526	0.0516	0.0505	0.0495	0.0485	0.0475	0.0465	0.0455
1.7	0.0446	0.0436	0.0427	0.0418	0.0409	0.0401	0.0392	0.0384	0.0375	0.0367
1.8	0.0359	0.0351	0.0344	0.0336	0.0329	0.0322	0.0314	0.0307	0.0301	0.0294
1.9	0.0287	0.0281	0.0274	0.0268	0.0262	0.0256	0.0250	0.0244	0.0239	0.0233
2.0	0.0228	0.0222	0.0217	0.0212	0.0207	0.0202	0.0197	0.0192	0.0188	0.0183
2.1	0.0179	0.0174	0.0170	0.0166	0.0162	0.0158	0.0154	0.0150	0.0146	0.0143
2.2	0.0139	0.0136	0.0132	0.0129	0.0125	0.0122	0.0119	0.0116	0.0113	0.0110
2.3	0.0107	0.0104	0.0102	0.0099	0.0096	0.0094	0.0091	0.0089	0.0087	0.0084
2.4	0.0082	0.0080	0.0078	0.0075	0.0073	0.0071	0.0069	0.0068	0.0066	0.0064
2.5	0.0062	0.0060	0.0059	0.0057	0.0055	0.0054	0.0052	0.0051	0.0049	0.0048
2.6	0.0047	0.0045	0.0044	0.0043	0.0041	0.0040	0.0039	0.0038	0.0037	0.0036
2.7	0.0035	0.0034	0.0033	0.0032	0.0031	0.0030	0.0029	0.0028	0.0027	0.0026
2.8	0.0026	0.0025	0.0024	0.0023	0.0023	0.0022	0.0021	0.0021	0.0020	0.0019
2.9	0.0019	0.0018	0.0018	0.0017	0.0016	0.0016	0.0015	0.0015	0.0014	0.0014
3.0	0.0013	0.0013	0.0013	0.0012	0.0012	0.0011	0.0011	0.0011	0.0010	0.0010

TABLA DE DISTRIBUCIÓN t STUDENT



Ejemplo

Para $r = 10$ grados de libertad:

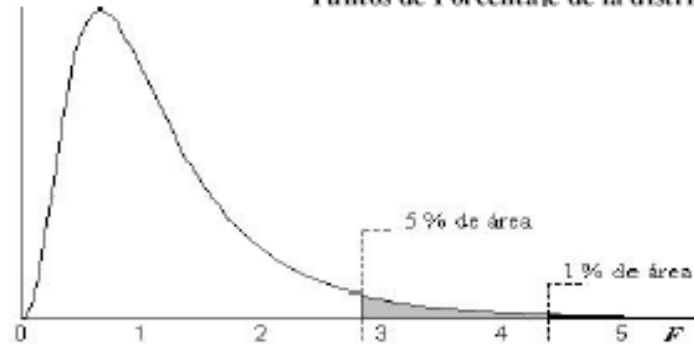
$$P[t > 1.812] = 0.05$$

$$P[t < -1.812] = 0.05$$

α Γ	0,25	0,2	0,15	0,1	0,05	0,025	0,01	0,005	0,0005
1	1,000	1,376	1,963	3,078	6,314	12,706	31,821	63,656	636,578
2	0,816	1,061	1,386	1,886	2,920	4,303	6,965	9,925	31,600
3	0,765	0,978	1,250	1,638	2,353	3,182	4,541	5,841	12,924
4	0,741	0,941	1,190	1,533	2,132	2,776	3,747	4,604	8,610
5	0,727	0,920	1,156	1,476	2,015	2,571	3,365	4,032	6,869
6	0,718	0,906	1,134	1,440	1,943	2,447	3,143	3,707	5,959
7	0,711	0,896	1,119	1,415	1,895	2,365	2,998	3,499	5,408
8	0,706	0,889	1,108	1,397	1,860	2,306	2,896	3,355	5,041
9	0,703	0,883	1,100	1,383	1,833	2,262	2,821	3,250	4,761
10	0,700	0,879	1,093	1,372	1,812	2,228	2,764	3,169	4,567
11	0,697	0,876	1,088	1,363	1,796	2,201	2,718	3,106	4,437
12	0,695	0,873	1,083	1,356	1,782	2,179	2,681	3,055	4,318
13	0,694	0,870	1,079	1,350	1,771	2,160	2,650	3,012	4,221
14	0,692	0,868	1,076	1,345	1,761	2,145	2,624	2,977	4,140
15	0,691	0,866	1,074	1,341	1,753	2,131	2,602	2,947	4,073
16	0,690	0,865	1,071	1,337	1,746	2,120	2,583	2,921	4,015
17	0,689	0,863	1,069	1,333	1,740	2,110	2,567	2,898	3,965
18	0,688	0,862	1,067	1,330	1,734	2,101	2,552	2,878	3,922
19	0,688	0,861	1,066	1,328	1,729	2,093	2,539	2,861	3,883
20	0,687	0,860	1,064	1,325	1,725	2,086	2,528	2,845	3,850
21	0,686	0,859	1,063	1,323	1,721	2,080	2,518	2,831	3,819
22	0,686	0,858	1,061	1,321	1,717	2,074	2,508	2,819	3,792
23	0,685	0,858	1,060	1,319	1,714	2,069	2,500	2,807	3,768
24	0,685	0,857	1,059	1,318	1,711	2,064	2,492	2,797	3,745
25	0,684	0,856	1,058	1,316	1,708	2,060	2,485	2,787	3,725
26	0,684	0,856	1,058	1,315	1,706	2,056	2,479	2,779	3,707
27	0,684	0,855	1,057	1,314	1,703	2,052	2,473	2,771	3,689
28	0,683	0,855	1,056	1,313	1,701	2,048	2,467	2,763	3,674
29	0,683	0,854	1,055	1,311	1,699	2,045	2,462	2,756	3,660
30	0,683	0,854	1,055	1,310	1,697	2,042	2,457	2,750	3,646
40	0,681	0,851	1,050	1,303	1,684	2,021	2,423	2,704	3,551
60	0,679	0,848	1,045	1,296	1,671	2,000	2,390	2,660	3,460
120	0,677	0,845	1,041	1,289	1,658	1,980	2,358	2,617	3,373
∞	0,674	0,842	1,036	1,282	1,645	1,960	2,326	2,576	3,290

TABLA DE DISTRIBUCIÓN FISHER

Puntos de Porcentaje de la distribución F



Ejemplo:

Para $n_1 = 9, n_2 = 12$ grados de libertad:

$P[F > 2.80] = 0.05$

$P[F > 4.39] = 0.01$

n_2	5 % (normal) y 1 % (negritas) puntos para la distribución de F																										n_2
	n1 grados de libertad (para el mayor cuadrado medio)																										
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	14	16	20	24	30	40	50	75	100	200	500	∞			
1	161	199	216	225	230	234	237	239	241	242	243	244	245	246	248	249	250	251	252	253	253	254	254	254	254	1	
2	4052	4999	5404	5624	5764	5859	5928	5981	6022	6056	6083	6107	6143	6170	6209	6234	6260	6286	6302	6321	6334	6350	6360	6366	6366	2	
3	18.51	19.00	19.16	19.25	19.30	19.33	19.35	19.37	19.38	19.40	19.40	19.41	19.42	19.43	19.45	19.45	19.46	19.47	19.48	19.48	19.48	19.49	19.49	19.49	19.50	3	
4	98.50	99.00	99.16	99.25	99.30	99.33	99.36	99.38	99.39	99.40	99.41	99.42	99.43	99.44	99.45	99.46	99.47	99.48	99.48	99.48	99.49	99.49	99.50	99.50	99.50	4	
5	10.13	9.55	9.28	9.12	9.01	8.94	8.89	8.85	8.81	8.79	8.76	8.74	8.71	8.69	8.66	8.64	8.62	8.59	8.58	8.56	8.55	8.54	8.53	8.53	8.53	5	
6	34.12	30.82	29.46	28.71	28.24	27.91	27.67	27.49	27.34	27.23	27.13	27.05	26.92	26.83	26.69	26.60	26.50	26.41	26.35	26.28	26.24	26.18	26.15	26.13	26.13	6	
7	7.71	6.94	6.59	6.39	6.26	6.16	6.09	6.04	6.00	5.96	5.94	5.91	5.87	5.84	5.80	5.77	5.75	5.72	5.70	5.68	5.66	5.65	5.64	5.63	5.63	7	
8	21.20	18.00	16.69	15.98	15.52	15.21	14.98	14.80	14.66	14.55	14.45	14.37	14.28	14.15	14.02	13.93	13.84	13.75	13.69	13.61	13.58	13.52	13.49	13.48	13.48	8	
9	6.61	5.79	5.41	5.19	5.05	4.95	4.88	4.82	4.77	4.74	4.70	4.68	4.64	4.60	4.56	4.53	4.50	4.46	4.44	4.42	4.41	4.39	4.37	4.37	4.37	9	
10	16.28	13.27	12.06	11.39	10.97	10.67	10.46	10.29	10.16	10.05	9.96	9.89	9.77	9.68	9.55	9.47	9.38	9.29	9.24	9.17	9.13	9.08	9.04	9.02	9.02	10	
11	5.99	5.14	4.76	4.53	4.39	4.28	4.21	4.15	4.10	4.06	4.03	4.00	3.96	3.92	3.87	3.84	3.81	3.77	3.75	3.73	3.71	3.69	3.68	3.67	3.67	11	
12	13.75	10.92	9.78	9.15	8.75	8.47	8.26	8.10	7.98	7.87	7.79	7.72	7.60	7.52	7.40	7.31	7.23	7.14	7.09	7.02	6.99	6.93	6.90	6.88	6.88	12	
13	5.59	4.74	4.35	4.12	3.97	3.87	3.79	3.73	3.68	3.64	3.60	3.57	3.53	3.49	3.44	3.41	3.38	3.34	3.32	3.29	3.27	3.25	3.24	3.23	3.23	13	
14	12.25	9.55	8.45	7.85	7.46	7.19	6.99	6.81	6.62	6.42	6.24	6.07	5.96	5.86	5.74	5.67	5.59	5.51	5.46	5.39	5.35	5.30	5.27	5.26	5.26	14	
15	5.32	4.46	4.07	3.84	3.69	3.58	3.50	3.44	3.39	3.35	3.31	3.28	3.24	3.20	3.15	3.12	3.08	3.04	3.02	2.99	2.97	2.95	2.94	2.93	2.93	15	
16	11.26	8.65	7.59	7.01	6.63	6.37	6.18	6.03	5.91	5.81	5.73	5.67	5.56	5.48	5.36	5.28	5.20	5.12	5.07	5.00	4.96	4.91	4.88	4.86	4.86	16	
17	5.12	4.26	3.86	3.63	3.48	3.37	3.29	3.23	3.18	3.14	3.10	3.07	3.03	2.99	2.94	2.89	2.86	2.83	2.80	2.77	2.76	2.73	2.72	2.71	2.71	17	
18	10.66	8.02	6.99	6.42	6.06	5.80	5.61	5.47	5.35	5.26	5.18	5.11	5.01	4.92	4.81	4.73	4.65	4.57	4.52	4.45	4.41	4.36	4.33	4.31	4.31	18	
19	4.96	4.10	3.71	3.48	3.33	3.22	3.14	3.07	3.02	2.98	2.94	2.91	2.86	2.83	2.77	2.74	2.70	2.66	2.64	2.60	2.59	2.56	2.55	2.54	2.54	19	
20	10.04	7.56	6.55	5.99	5.64	5.39	5.20	5.05	4.94	4.85	4.77	4.71	4.60	4.52	4.41	4.33	4.25	4.17	4.12	4.06	4.01	3.96	3.93	3.91	3.91	20	