

**FRACCIONAMIENTO DE FONDOS DE VACÍO EMPLEANDO EL PROCESO DE  
DESTILACIÓN MOLECULAR CONFIGURACIÓN PELÍCULA DESCENDENTE  
PARA LA CARACTERIZACIÓN FÍSICOQUÍMICA Y EXTENSIÓN DE CURVAS TBP  
DE ASSAYS DE CRUDOS COLOMBIANOS**

**OSCAR FERNANDO CORREDOR BECERRA**  
Ingeniero Químico

**TRABAJO DE GRADO  
PARA OPTAR AL EL TÍTULO DE MAGÍSTER EN INGENIERÍA QUÍMICA**



**UNIVERSIDAD INDUSTRIAL DE SANTANDER  
FACULTAD DE INGENIERIAS FISICO-QUIMICAS  
ESCUELA DE INGENIERÍA QUÍMICA  
BUCARAMANGA  
2014**

**FRACCIONAMIENTO DE FONDOS DE VACÍO EMPLEANDO EL PROCESO DE  
DESTILACIÓN MOLECULAR CONFIGURACIÓN PELÍCULA DESCENDENTE  
PARA LA CARACTERIZACIÓN FISCOQUÍMICA Y EXTENSIÓN DE CURVAS TBP  
DE ASSAYS DE CRUDOS COLOMBIANOS**

**OSCAR FENANDO CORREDOR BECERRA**  
Ingeniero Químico

**TRABAJO DE GRADO  
PARA OPTAR AL EL TÍTULO DE MAGÍSTER EN INGENIERÍA QUÍMICA**

**Director UIS:**  
**Ph.D VIATCHESLAV KAFAROV**

**Codirector ICP:**  
**Ph.D ALEXANDER GUZMAN MONSALVE**



**UNIVERSIDAD INDUSTRIAL DE SANTANDER  
FACULTAD DE INGENIERIAS FISICO-QUIMICAS.  
ESCUELA DE INGENIERÍA QUÍMICA  
BUCARAMANGA  
2014**

Las invenciones o descubrimientos son el resultado de  
Un proceso de irreverencia frente al dogma del conocimiento  
Basado en constancia y amor a la disciplina intelectual.

Raúl Cuero R.

## Tabla de Contenido.

<b>INTRODUCCIÓN.....</b>	<b>23</b>
<b>2. REVISION DEL ESTADO DEL ARTE Y MARCO TEÓRICO.....</b>	<b>25</b>
2.1 - CONFIGURACIONES EXISTENTES PARA EL PROCESO DE DESTILACIÓN MOLECULAR. .....	34
<b>3.- PLANTEAMIENTO DEL ESTUDIO.....</b>	<b>42</b>
<b>4.- HIPÓTESIS.....</b>	<b>44</b>
<b>5.- OBJETIVO GENERAL.....</b>	<b>44</b>
<b>6.- OBJETIVOS ESPECÍFICOS.....</b>	<b>44</b>
<b>7.-METODOLOGÍA.....</b>	<b>45</b>
7.1.- REVISIÓN BIBLIOGRÁFICA.....	45
7.2.- DEFINICIÓN DE CRUDOS DE INTERÉS.....	45
7.3.- PLANTEAMIENTO Y DESARROLLO DEL DISEÑO EXPERIMENTAL CON CORRIDAS EN PLANTA PILOTO DMPD.....	45
7.4.- DESARROLLO DE METODOLOGÍA PARA EL DESARROLLO DE LA CORRELACIÓN AET- ICP MOLDIST.....	46
7.5.- EXTENSIÓN DE CURVAS TBP EMPLEANDO LAS FUNCIONES DE PROBABILIDAD WEIBULL EXTREME, RIAZI.....	46
7.6.- DESARROLLO DE CARACTERIZACIÓN DE PROPIEDADES FISICOQUÍMICAS BÁSICAS DE INTERÉS PARA LAS FRACCIONES OBTENIDAS EN LOS CORTES REALIZADOS EN DMPD.....	47
7.7.-DEFINICION DE CRUDOS Y FRACCIONES DE INTERÉS.....	47
<b>8.- FRACCIONAMIENTO DE FONDOS DE VACÍO EMPLEANDO EL PROCESO DE DESTILACIÓN MOLECULAR CONFIGURACIÓN PELÍCULA DESCENDENTE PARA LA CARACTERIZACIÓN FISICOQUÍMICA Y EXTENSIÓN DE CURVAS TBP DE ASSAYS DE CRUDOS COLOMBIANOS....</b>	<b>51</b>
<b>8.1 DISEÑO EXPERIMENTAL PARA LA DEFINICIÓN DE VARIABLES Y CONDICIONES DE PROCESAMIENTO SIGNIFICATIVAS Y PARA LA OBTENCIÓN MÁXIMA DE DESTILADOS EMPLEANDO DESTILACIÓN MOLECULAR PARA FRACCIONES DE CRUDO REDUCIDO Y FONDOS DE VACÍO.....</b>	<b>52</b>
<b>8.2 METODOLOGÍA, DISEÑO Y DESARROLLO EXPERIMENTAL PARA EL FRACCIONAMIENTO DE CRUDOS REDUCIDOS (CREED) Y FONDOS DE VACÍO (FV) EN DESTILACIÓN MOLECULAR.....</b>	<b>59</b>
8.2.1 SECCIÓN 1. FRACCIONAMIENTO DE CRUDOS REDUCIDOS (CREED). (DISEÑO EXPERIMENTAL FACTORIAL - SCREENING).....	60
8.2.2 SECCIÓN 2. FRACCIONAMIENTO DE FONDOS DE VACÍO (DISEÑO EXPERIMENTAL FACTORIAL - SCREENING).....	61

8.2.3 SECCIÓN 3. FRACCIONAMIENTO DE FONDOS DE VACÍO (DISEÑO FACTORIAL ESTRELLA O COMPUESTO CENTRAL).....	61
<b>8.3 ANÁLISIS DE LOS DISEÑOS EXPERIMENTALES PROPUESTOS PARA LA EVALUACIÓN DEL PROCESAMIENTO DE LAS CARGAS CREED Y FV EN LA UNIDAD DMPD. ....</b>	<b>62</b>
8.3.1 TEST ANÁLISIS DE VARIANZA. ....	62
8.3.2 TEST F.....	62
<b>8.4 FRACCIONAMIENTO DE CRUDOS REDUCIDOS (CREED). (DISEÑO EXPERIMENTAL SCREENING). ....</b>	<b>64</b>
8.4.1 DISEÑO EXPERIMENTAL FACTORIAL - SCREENING PARA EL FRACCIONAMIENTO DEL CREED BETA. ....	65
8.4.1.1 CALCULO DE ANÁLISIS DE VARIANZA (ANOVA) CREED BETA. ....	70
8.4.2 DISEÑO EXPERIMENTAL FACTORIAL - SCREENING PARA EL FRACCIONAMIENTO DEL CREED GAMMA.....	72
8.4.2.1- ANÁLISIS DE VARIANZA CREED GAMMA. ....	77
8.4.3- DISEÑO EXPERIMENTAL FACTORIAL-SCREENING PARA EL FRACCIONAMIENTO DEL CREED ALFA. ....	79
8.4.3.1- ANÁLISIS DE VARIANZA PARA EL CREED ALFA. ....	83
8.4.4.- EVALUACIÓN DE RESULTADOS PARA EL FRACCIONAMIENTO EMPLEANDO DMPD PARA LOS CREED ALFA, BETA Y GAMMA. ....	85
<b>8.5.- FRACCIONAMIENTO DE FONDOS DE VACÍO (DISEÑO EXPERIMENTAL FACTORIAL SCREENING).....</b>	<b>85</b>
8.5.1.-DISEÑO EXPERIMENTAL FACTORIAL SCREENING PARA EL FONDO DE VACÍO BETA. ....	87
8.5.1.1.- ANÁLISIS DE VARIANZA F.V BETA. ....	89
8.5.2- DISEÑO EXPERIMENTAL FACTORIAL-SCREENING PARA FONDO DE VACÍO GAMMA ....	91
8.5.2.1- ANÁLISIS DE VARIANZA F.V GAMMA. ....	93
8.5.3.-DISEÑO EXPERIMENTAL FACTORIAL PARA EL FONDO DE VACÍO ALFA.....	95
8.5.3.1- ANÁLISIS DE VARIANZA FONDO DE VACÍO ALFA.....	99
8.5.4- EVALUACIÓN DE RESULTADOS DEL FRACCIONAMIENTO DE FONDOS DE VACÍO EMPLEANDO DMPD, SIGUIENDO EL DISEÑO EXPERIMENTAL FACTORIAL- SCREENING. ....	100
<b>8.6.- ANÁLISIS ESTADÍSTICO DE SENSIBILIDAD Y PRIORIZACIÓN DE VARIABLES SIGNIFICATIVAS EMPLEANDO EL ANÁLISIS FACTORIAL ESTRELLA.....</b>	<b>102</b>
8.6.1.-DISEÑO EXPERIMENTAL TIPO FACTORIAL ESTRELLA PARA EL FONDO DE VACÍO BETA. ....	103
8.6.1.1.- ANÁLISIS DE VARIANZA PARA EL FONDO DE VACÍO BETA.....	106
8.6.2-DISEÑO EXPERIMENTAL TIPO FACTORIAL ESTRELLA PARA EL FONDO DE VACÍO ALFA.....	107

8.6.2.1.-ANÁLISIS DE VARIANZA FONDO DE VACÍO ALFA.....	110
8.6.3.-DISEÑO EXPERIMENTAL TIPO FACTORIAL ESTRELLA PARA EL FONDO DE VACÍO GAMMA.....	112
8.6.3.1.-ANÁLISIS DE VARIANZA FONDO DE VACÍO GAMMA.....	115
<b>8.6.4.-EVALUACIÓN DE RESULTADOS DEL FRACCIONAMIENTO DE FONDOS DE VACÍO EMPLEANDO DMPD, SIGUIENDO EL DISEÑO EXPERIMENTAL COMPUESTO CENTRAL O ESTRELLA.....</b>	<b>116</b>
<b>9. DESARROLLO DE LA METODOLOGÍA Y DEFINICIÓN DE CORRELACIÓN AET-ICP.MOLDIST PARA LA DETERMINACIÓN DE TEMPERATURAS ATMOSFÉRICAS EQUIVALENTES (AET) EN FUNCIÓN DE VARIABLE(S) SIGNIFICATIVA(S) PARA EL FRACCIONAMIENTO DE CREED Y F.V EMPLEANDO LA DESTILACIÓN MOLECULAR DE CONFIGURACIÓN DE PELÍCULA DESCENDENTE.....</b>	<b>117</b>
<b>9.1.-CORRELACIONES PARA DETERMINACIÓN DE TEMPERATURAS ATMOSFÉRICAS EQUIVALENTES (AET).....</b>	<b>119</b>
9.1.1.-CORRELACION MAXWELL & BONELL (ASTM-D5236).....	119
9.1.2.- CORRELACIÓN FRAMOL.....	122
9.1.3.- CORRELACIÓN DESTMOL.....	124
<b>9.2.- DESARROLLO DE LA CORRELACIÓN AET-ICP.MOLDIST PARA ESTIMACIÓN DE TEMPERATURA ATMOSFÉRICA EQUIVALENTE EN EL FRACCIONAMIENTO DE F.V EN EL DMPD MODELO KD6.....</b>	<b>126</b>
9.2.1.-METODOLOGÍA DE PREPARACIÓN E INYECCIÓN DE LAS FRACCIONES DESTILADOS Y RESIDUOS, PARA DETERMINACIÓN DE DISTRIBUCIÓN DE PUNTOS EBULLICIÓN EMPLEADO HT-SIMDIS GC.....	127
<b>9.3.1.- METODOLOGÍA EXPERIMENTAL PARA EL DESARROLLO DE LA CORRELACIÓN AET-ICP-MOLDIST.....</b>	<b>128</b>
<b>9.3.1.1.-DESARROLLO Y CALIBRACIÓN DE CORRELACIÓN AET-ICP MOLDIST.....</b>	<b>130</b>
9.3.1.2-DESVIACIÓN ESTÁNDAR DE LA REPETIBILIDAD PARA CÁLCULO DE AET PARA AET-ICP.MOLDIST.....	134
9.3.1.3 DESVIACIÓN ESTÁNDAR DE REPETIBILIDAD PARA CÁLCULO DE AET EMPLEANDO AET-ICP.MOLDIST PARA FRACCIONAMIENTO DE CRUDOS REDUCIDOS.....	136
9.3.1.4.-DESVIACIÓN ESTÁNDAR DE REPETIBILIDAD PARA CÁLCULO DE AET PARA AET-ICP.MOLDIST PARA FRACCIONAMIENTO DE FONDOS DE VACÍO.....	143
<b>9.3.2.-VALIDACION DE LA CORRELACIÓN PROPUESTA AET-ICP.MOLDIST.....</b>	<b>146</b>
<b>9.4.-EVALUACION Y ANÁLISIS DE RESULTADOS OBTENIDOS DE LA SECCIÓN 9 REFERENTE A METODOLOGÍA Y DESARROLLO DE CORRELACIÓN AET-ICP.MOLDIST PARA DETERMINACIÓN DE AET EN DMPD.....</b>	<b>149</b>

<b>10. METODOLOGÍA Y EXTENSIÓN DE CURVAS DE PUNTOS DE EBULLICIÓN VERDADEROS (TBP, POR SUS SIGLAS EN INGLÉS) CON FUNCIONES DE PROBABILIDAD PARA LOS CRUDOS CASO ESTUDIO ALFA, BETA Y GAMMA.....</b>	<b>151</b>
<b>10.1.- EXTENSIÓN DE CURVAS TBP CON FDP PARA EL FRACCIONAMIENTO DE F.V DE CRUDOS COLOMBIANOS EMPLEANDO DMPD. ....</b>	<b>156</b>
10.3.1.-DEFINICIÓN DE FUNCIONES DE PROBABILIDAD OBJETO DE ANÁLISIS PARA EXTENSIÓN DE CURVAS TBP DE CRUDOS ALFA, BETA Y GAMMA. ....	159
10.3.1.1.- FUNCIÓN DE PROBABILIDAD DE RIAZI. ....	160
10.3.1.2.-FUNCION DE PROBABILIDAD DE WEIBULL EXTREME (W.E) .....	161
10.3.1.3.- FUNCIÓN DE PROBABILIDAD WEIBULL.....	161
<b>10.4.-METODOLOGIA PARA EVALUACIÓN Y EXTENSIÓN DE CURVAS TBP. ....</b>	<b>162</b>
<b>10.5.-EVALUACION DE LAS FDP: WEIBULL EXTREME, WEIBULL, RIAZI, PARA LAS CURVAS DE DESTILACIÓN EXPERIMENTALES OBTENIDAS DE LAS FRACCIONES DE DESTILADOS. ....</b>	<b>163</b>
<b>10.6.- DEFINICIÓN DE CASOS ESTUDIO PARA EVALUACIÓN Y SELECCIÓN DE FUNCIONES DE PROBABILIDAD PARA EXTENSIÓN DE CURVAS TBP DE LOS F.V PARA LOS CRUDOS CASO ESTUDIO.....</b>	<b>166</b>
<b>10.6.1.- CASO ESTUDIO 1. ....</b>	<b>166</b>
<b>10.6.2.- CASO ESTUDIO 2. ....</b>	<b>167</b>
<b>10.6.3.- CASO ESTUDIO 3 .....</b>	<b>167</b>
<b>10.7- EXTENSIÓN DE CURVAS TBP PARA LOS CRUDOS ALFA, BETA Y GAMMA.....</b>	<b>172</b>
10.7.1.- EXTENSIÓN DE CURVA TBP PARA EL CRUDO GAMMA.....	173
10.7.2.- EXTENSIÓN DE CURVA TBP PARA CRUDO ALFA. ....	177
10.7.3. EXTENSIÓN DE CURVA TBP PARA CRUDO BETA. ....	180
<b>10.8.-EVALUACIÓN Y ANÁLISIS DE RESULTADOS OBTENIDOS DEL DESARROLLO DE LA SECCIÓN 10, CORRESPONDIENTE A LA EVALUACIÓN Y EXTENSIÓN DE CURVAS TBP INCLUYENDO CORTES OBTENIDOS EN DESTILACIÓN MOLECULAR PARA LOS CRUDOS OBJETO DE ESTUDIO. .</b>	<b>182</b>
<b>11. CARACTERIZACIÓN FISCOQUÍMICA BÁSICA DE LAS FRACCIONES DESTILADOS Y RESIDUOS OBTENIDOS DEL FRACCIONAMIENTO DE FONDOS DE VACÍO DE LOS CRUDOS ALFA, BETA Y GAMMA. ....</b>	<b>184</b>
<b>11.1.- ETAPAS DE OBTENCIÓN Y CARACTERIZACIÓN PARA LAS FRACCIONES DEL F.V OBTENIDAS POR DMPD: .....</b>	<b>187</b>
11.1.1.-ETAPA DE FRACCIONAMIENTO: .....	187

11.1.2.-ETAPA DE CARACTERIZACIÓN FÍSICA BÁSICA:.....	187
11.1.3.-ETAPA DE CARACTERIZACIÓN QUÍMICA BÁSICA:.....	187
<b>11.2.-CARACTERIZACIÓN FÍSICA DE LAS FRACCIONES OBTENIDAS DEL PROCESAMIENTO DE F.V EN DMPD. ....</b>	<b>190</b>
11.2.1.- DETERMINACIÓN DE VISCOSIDAD DINÁMICA DE LAS FRACCIONES OBTENIDAS DE DESTILADO Y RESIDUOS. ....	190
11.2.1.1.-DETERMINACIÓN DE VISCOSIDAD DINÁMICA DE DESTILADOS. ....	192
11.2.1.2.-DETERMINACIÓN DE VISCOSIDAD DINÁMICA DE RESIDUOS.....	195
11.2.2.- DETERMINACIÓN DE DENSIDAD EN LAS FRACCIONES DE DESTILADOS Y RESIDUOS OBTENIDOS EN DMPD. ....	199
11.2.2.1.- DETERMINACIÓN DE DENSIDAD PARA LOS CORTES DE DESTILADOS. ....	200
11.2.2.2- DETERMINACIÓN DE DENSIDAD PARA LOS CORTES DE RESIDUOS. ....	203
<b>11.3.-CARACTERIZACIÓN QUÍMICA DE LAS FRACCIONES DESTILADOS Y RESIDUOS OBTENIDOS DEL PROCESAMIENTO DE F.V EN DMPD. ....</b>	<b>207</b>
11.3.1.- DETERMINACIÓN DEL CONTENIDO DE AZUFRE EN LAS FRACCIONES OBTENIDAS DEL FRACCIONAMIENTO DE F.V EMPLEANDO DMPD. ....	208
11.3.1.1.- EVALUACIÓN DEL CONTENIDO DE AZUFRE ELEMENTAL PARA EL F.V ALFA. ....	211
11.3.1.2.- EVALUACIÓN DEL CONTENIDO DE AZUFRE ELEMENTAL PARA EL F.V BETA. ....	212
11.3.1.3.- EVALUACIÓN DEL CONTENIDO DE AZUFRE ELEMENTAL PARA EL F.V GAMMA. ....	213
11.3.2.- EVALUACIÓN DEL CONTENIDO DE CARBÓN CONRADSON (CCR) EN F.V EMPLEANDO DMPD. ....	216
11.3.2.1.- METODOLOGÍA PARA LA DETERMINACIÓN DE RESIDUO DE CARBÓN CONRADSON (CCR) EN LAS FRACCIONES OBTENIDAS. ....	217
11.3.2.2.-ESTIMACIÓN CONTENIDO DE RESIDUO CARBÓN CONRADSON PARA F.V ALFA. ....	219
11.3.2.3.-ESTIMACIÓN CONTENIDO DE RESIDUO CARBÓN CONRADSON EN EL F.V BETA. ....	220
11.3.2.4.-ESTIMACIÓN DEL CONTENIDO DE RESIDUO CARBÓN MICRO EN EL F.V GAMMA. ....	221
<b>12.- RECOMENDACIONES.....</b>	<b>224</b>
<b>13. CONCLUSIONES.....</b>	<b>226</b>
<b>BIBLIOGRAFÍA.....</b>	<b>229</b>
<b>15.- REFERENCIAS DE PROCEDIMIENTOS ESTÁNDAR (ASTM) EMPLEADOS. ....</b>	<b>235</b>
<b>ANEXOS.....</b>	<b>235</b>

## Lista de Figuras.

Figura 1. Descripción de un esquema de refinación diseñado para obtención de Diésel y en consecuencia generación de corrientes de fondos de vacío. ....	27
Figura 2 .- Plano Explosionado del Destilador Molecular. (Prototipo diseño del Autor). .....	28
Figura 3.- Ensamble de Destilador Molecular efectuado por UIC ®- GMBH. Fuente: <a href="http://www.uic-gmbh.de/en/basics/short-path-distillation.html">http://www.uic-gmbh.de/en/basics/short-path-distillation.html</a> .....	29
Figura 4.- Estructuras moleculares de compuestos Dietilhexilftalato (A) – Dietilhexilsebacato(A). ....	36
Figura 5.- Distribución de puntos de Ebullición a presión atmosférica equivalente (°C) en función del rendimiento (%) de los CREED caso estudio (curva obtenida empleando la metodología definida en ASTM D-7169 destilación simulada de alta temperatura para fracciones pesadas del petróleo). ....	49
Figura 6.- Diagrama de bloques del fraccionamiento de crudos de interés en la planta piloto de Destilación Continua (UDC) en el laboratorio de plantas piloto del Instituto Colombiano del Petróleo (ICP) de ECOPETROL S.A. ....	50
Figura 7.Espesor de película (h1) en función de longitud del evaporador (z) para diferentes temperaturas de alimento (Tf) by Ján Cvengros et AL 2000. ....	54
Figura 8 . Diseño factorial Screening configuración $m^n$ con L puntos centrales` .....	57
Figura 9. Diseño factorial de configuración axial con tres puntos centrales. ....	58
Figura 10 . Metodología experimental realizada en el fraccionamiento de crudos reducidos y fondos de vacío de los crudos caso estudio. ....	60
Figura 11. Superficie de nivel para variable de respuesta Porcentaje (%) de destilado en función de la Temperatura de Evaporador y del flujo. ....	68
Figura 12. Superficie de nivel para variable de respuesta Porcentaje (%) de destilado en función de la Temperatura de Evaporador y de la Temperatura del condensador. ....	69
Figura 13.- Análisis PARETO para Creed Beta para un nivel de confianza del 95%. ....	72
Figura 14.- Superficie para la variable de respuesta Porcentaje (%) de destilado en función de la Temperatura de Evaporador y del flujo para el fraccionamiento del Creed Gamma. ....	75
Figura 15.- Superficie de nivel para la variable de respuesta Porcentaje (%) de destilado en función de la Temperatura de Evaporador y de la Temperatura del condensador, para el fraccionamiento del Creed Gamma .....	75
Figura 16.- Superficie de nivel para la variable de respuesta Porcentaje (%) de destilado en función de la Temperatura de Evaporador y de las RPM para el fraccionamiento del Creed Gamma. ....	76
Figura 17.- Análisis PARETO para Creed Gamma para un nivel de confianza del 95%. ....	78
Figura 18. Superficie de nivel para variable de respuesta Porcentaje (%) de destilado en función de Temperatura de Evaporador y Temperatura del condensador para el fraccionamiento del Creed Alfa. ....	82
Figura 19. Superficie de nivel para variable de respuesta Porcentaje (%) de destilado en función de Temperatura de Evaporador y Flujo para el fraccionamiento del Creed Alfa. ....	82

Figura 20.- Análisis PARETO para Creed ALFA para un nivel de confianza del 95%.	84
Figura 21.- Superficie de nivel para variable de respuesta Porcentaje (%) de destilado en función de Temperatura de Evaporador y Flujo (Hz).	89
Figura 22.- Gráfico de Pareto para el F.V Beta.	90
Figura 23 . Superficie de nivel para F.V Gamma para la variable de respuesta porcentaje en peso de destilado en función de Temperatura de Evaporador y Flujo (Hz).	93
Figura 24. Superficie de contorno para experimentación del F.V Gamma para la variable respuesta porcentaje en peso de destilado para las 2 variables significativas.	93
Figura 25. Diagrama de Pareto para el F.V Gamma.	95
Figura 26 . Superficie de nivel para fondo de vacío Alfa en función de la variable de respuesta porcentaje en peso de destilado en función de Temperatura de Evaporador y Flujo (Hz).	98
Figura 27. Análisis de Pareto para el fondo de vacío Alfa.	100
Figura 28.- Análisis Pareto para diseño factorial tipo Estrella para el fondo de vacío Beta con las 2 variables significativas producto del diseño factorial estrella.	105
Figura 29.- Análisis Pareto para diseño factorial tipo Estrella del fondo de vacío Alfa.	109
Figura 30. Análisis Pareto para el diseño factorial tipo Estrella para el fondo de vacío Gamma.	114
Figura 31.- Estimación de AET para la correlación de Maxwell and Bonell (ASTM D-4052) con respecto a la correlación desarrollada por Santos et al., 2005.	123
Figura 32.- Calculo de AET para las correlaciones FRAMOL [Santos et. al., (2005)] y DESTMOL (López et. al., (2011)) para el fraccionamiento de fondos de vacío de crudos Brasileños.	125
Figura 33.-Distribución de puntos de ebullición en función del rendimiento para el fondo de vacío Alfa para temperaturas del evaporador de 300, 320 y 350°C	130
Figura 34.- Distribución de puntos de ebullición para los 3 fondos de vacío caso estudio Alfa, Beta, Gamma.	131
Figura 35.- Correlaciones AET-ICP.MOLDIST (2013), FRAMOL (SANTOS et al, 2005) y DESMOL (LOPEZ et al, 2011) para el procesamiento de Fondos de vacío Colombianos y brasileños respectivamente.	133
Figura 36.- Curvas de distribución de puntos de ebullición usando TBP760mmHg-(HT-Simdis GC) y TBP760mmHg-(ASTM D-1160) y determinación experimental de desviación estándar de TBP 760mmHg-(HT-simdis GC).	138
Figura 37. Desviación estándar de la repetibilidad de la distribución de curvas TBP obtenidas Destilación simulada HT-Simdis-GC ASTM D-7169 para el Gasóleo corte 482 obtenido en el procesamiento del Creed Gama en Destilación Molecular.	140
Figura 38. Desviación estándar de la repetibilidad de la distribución de curvas TBP obtenidas Destilación simulada HT-Simdis-GC ASTM D-7169 para el Gasóleo corte 510 obtenido en el procesamiento del Creed Alfa en Destilación Molecular	141
Figura 39. Desviación estándar de la repetibilidad de la distribución de curvas TBP obtenidas Destilación simulada HT- Simdis -GC ASTM D-7169 para el Gasóleo corte 510 obtenido en el procesamiento del Creed Alfa en Destilación Molecular	141

Figura 40.- Desviaciones estándar de la repetibilidad de las mediciones realizadas empleando HT-simdis GC.....	144
Figura 41. Desviación estándar de repetibilidad en función de los porcentajes de recuperación (%w) para las mediciones realizadas con fondos de vacío empleando HT-Simdis-GC. ....	145
Figura 42 . Distribución TBP de las fracciones de validación empleadas en el desarrollo de la correlación AET-ICP-MOLDIST.....	148
Figura 43. Validación de datos calculados con datos experimentales de la correlación AET-ICP MOLDIST.....	148
Figura 44 . Curva TBP obtenida del fraccionamiento del Crudo Épsilon en la Unidad de Destilación Continua del Laboratorio de plantas piloto- ICP –Ecopetrol S.A.....	158
Figura 45 . Interfaz gráfica de resultados del código de cálculo desarrollado en Visual Basic de EXCEL 2010 para las FDP Weibull Extreme, Weibull, Riazi. ....	165
Figura 46. Representación gráfica de adimensionalización de temperatura de ebullición calculadas y experimental para el Crudo Épsilon usando Weibull Extreme. ....	166
Figura 47 . Parámetro estadístico AIC para las funciones de probabilidad Weibull Extreme, Riazi y Weibull en curvas TBP de destilados de F.V. ....	168
Figura 48. Parámetro estadístico $R^2$ para las funciones de probabilidad Weibull Extreme, Riazi, Weibull para curvas TBP de F.V. ....	169
Figura 49. Resultados del parámetro estadístico RMSE para las funciones de probabilidad Weibull Extreme, Riazi, Weibull evaluando 75 curvas de destilación de destilados y residuos. ....	171
Figura 50 . Extensión de curva TBP crudo Gamma con función de probabilidad W.E & Riazi empleando fracciones obtenidas por DMPD.....	173
Figura 51 . Extensión de curva TBP para crudo Gamma con FDP W.E & Riazi. ....	175
Figura 52. . Extensión de curva TBP crudo Alfa con función de probabilidad W.E & Riazi y fracciones obtenidas por DMPD.....	178
Figura 53.* Extensión de curva TBP crudo Alfa con función de probabilidad W.E & Riazi.....	179
Figura 54. Extensión de curva TBP crudo Beta con función de probabilidad W.E & Riazi y fracciones obtenidas por DMPD.....	181
Figura 55. Fracciones obtenidas del fraccionamiento de los crudos caso estudio objeto de caracterización fisicoquímica. ....	187
Figura 56.- Representación Reogramas para establecer la clasificación de la naturaleza de los fluidos. ....	191
Figura 57. Reómetro Brookfield modelo DVI empleado para mediciones de viscosidad de fracciones Destilados y Residuos. ....	192
Figura 58.Curva reológica y determinación de viscosidad Dinámica (cP) para el destilado con corte 517-603°AET del F.V Alfa 517+°AET procesado en DMPD.....	193
Figura 59.Curva reológica y determinación de viscosidad dinámica (cP) para el destilado con corte 517-645 °AET del F.V Alfa 517+°AETprocesado en DMPD.....	193
Figura 60. Curva reológica y determinación de viscosidad dinámica (cP) para el destilado con corte 517-687 °AET del F.V Alfa 517+°AET procesado en el DMPD. ....	193
Figura 61. Curva reológica y determinación de viscosidad dinámica (cP) para el destilado con corte 370-483 °AET del Creed Épsilon 370°AET+ procesado en el DMPD. ....	194

Figura 62. Curva reológica y determinación de viscosidad dinámica (cP) para el destilado con corte 370-516 °AET del Creed Épsilon 520+°AET procesado en DMPD.	194
Figura 63. Curva reológica y determinación de viscosidad dinámica (cP) para el destilado con corte 370-535,4 °AET del Creed Épsilon 520+°AET procesado en DMPD.	194
Figura 64. Curva reológica F.V Alfa residuo corte 603°AET+ obtenido en DMPD.	195
Figura 65. Curva reológica F.V Alfa para el residuo con corte 645°AET+ obtenido en DMPD.	195
Figura 66. Curva reológica F.V Alfa para el residuo con corte 687°AET+ obtenido en DMPD.	195
Figura 67. Curva reológica Creed Epsilon para el residuo con corte 483°AET+ obtenido en DMPD.	196
Figura 68. Curva reológica Creed Epsilon residuo corte 516°AET obtenido en DMPD.	196
Figura 69. Curva reológica Creed Epsilon residuo corte 535°AET obtenido en DMPD.	196
Figura 70. Estimación de la densidad del tolueno usando extrapolación lineal.	204
Figura 71. Estimación de la densidad de fracciones pesadas usando extrapolación lineal.	205
Figura 72. Validación de densidades de fracciones pesadas usando extrapolación lineal.	206
Figura 73. PERFIL DE DISTRIBUCION DE AZUFRE EN LOS CRUDOS CASO ESTUDIO. [ Crude Manager V10®]	208
Figura 74. Montaje de combustión y horno tubular empleado para determinación de azufre total (%w) definido por la norma estándar ASTM D-1552.	210
Figura 75. Perfil de azufre para el crudo Alfa calculado por C.M y comparado con los cortes obtenidos en DMPD.	212
Figura 76. Perfil de azufre para el crudo Beta calculado por CM y comparado con los cortes obtenidos en DMPD.	213
Figura 77. Perfil de azufre para el crudo GAMMA calculado por CM y comparado con los cortes obtenidos en DMPD.	214
Figura 78. Horno y Vial empleados en la experimentación realizada definida en la ASTM D-4530 para determinación de CCR.	217
Figura 79. Perfil de distribución de CCR en los crudos caso estudio.	218
Figura 80. Perfil de CCR para el crudo Alfa calculado por CM y comparado con los cortes obtenidos en DMPD.	219
Figura 81.- Perfil de CCR para el crudo BETA calculado por CM y comparado con los cortes obtenidos en DMPD.	220
Figura 82.- Perfil de CCR para el crudo Gamma calculado por CM y comparado con los cortes obtenidos en DMPD.	221
Figura 83. Prototipo importado empleado para el desarrollo de esta investigación Modelo KD-06 ( izquierda) , Prototipo Nacional diseñado , desarrollado y construido ( Derecha).	225

## Lista de Ecuaciones.

ECUACIÓN 1 . DEFINICIÓN DE RECORRIDO LIBRE MEDIO MOLECULAR.....	31
ECUACIÓN 2 . ECUACIÓN DE FRAMOL .....	37
ECUACIÓN 3. F CALCULADO VS F TABULADO PARA EVALUACIÓN DE SIGNIFICANCIA DE CORRELACIÓN ESTADÍSTICA PROPUESTA PARA EL PROCESAMIENTO DEL CREED BETA.....	71
ECUACIÓN 4 . CORRELACIÓN ESTADÍSTICA DEFINIDA EN FUNCIÓN DE LAS VARIABLES SIGNIFICATIVAS DEFINIDAS EN EL PROCESAMIENTO DEL CREED BETA PARA LA VARIABLE DE RESPUESTA % PESO DE DESTILADO.....	71
ECUACIÓN 5. F CALCULADO VS F TABULADO PARA EVALUACIÓN DE SIGNIFICANCIA DE CORRELACIÓN ESTADÍSTICA PROPUESTA PARA EL PROCESAMIENTO DEL CREED GAMMA.....	77
ECUACIÓN 6. CORRELACIÓN ESTADÍSTICA DEFINIDA EN FUNCIÓN DE VARIABLES SIGNIFICATIVAS DEFINIDAS EN EL PROCESAMIENTO DEL CREED GAMMA PARA LA VARIABLE DE RESPUESTA % PESO DE DESTILADO. ....	77
ECUACIÓN 7. F CALCULADO VS F TABULADO PARA EVALUACIÓN DE SIGNIFICANCIA DE CORRELACIÓN ESTADÍSTICA PROPUESTA PARA EL PROCESAMIENTO DEL CREED ALFA. ....	83
ECUACIÓN 8. CORRELACIÓN ESTADÍSTICA DEFINIDA EN FUNCIÓN DE VARIABLES SIGNIFICATIVAS DEFINIDAS EN EL PROCESAMIENTO DEL CREED ALFA PARA LA VARIABLE DE RESPUESTA % PESO DE DESTILADO.....	84
ECUACIÓN 9. F CALCULADO VS F TABULADO PARA EVALUACIÓN DE SIGNIFICANCIA DE CORRELACIÓN ESTADÍSTICA PROPUESTA PARA EL PROCESAMIENTO DEL F.V BETA.....	90
ECUACIÓN 10. CORRELACIÓN ESTADÍSTICA DEFINIDA EN FUNCIÓN DE LAS VARIABLES SIGNIFICATIVAS DEFINIDAS EN EL PROCESAMIENTO DEL F.V BETA PARA LA VARIABLE RESPUESTA DE PORCENTAJE EN PESO DE DESTILADO. ....	90
ECUACIÓN 11. F CALCULADO VS F TABULADO PARA LA EVALUACIÓN DE SIGNIFICANCIA DE CORRELACIÓN ESTADÍSTICA PROPUESTA PARA EL PROCESAMIENTO DEL FONDO DE VACÍO GAMMA. ....	94
ECUACIÓN 12. CORRELACIÓN ESTADÍSTICA DEFINIDA EN FUNCIÓN DE LAS VARIABLES SIGNIFICATIVAS DEFINIDAS EN EL PROCESAMIENTO DEL F.V GAMMA PARA LA VARIABLE DE RESPUESTA % PESO DE DESTILADO. ....	94
ECUACIÓN 13. F CALCULADO VS F TABULADO PARA EVALUACIÓN DE SIGNIFICANCIA DE CORRELACIÓN ESTADÍSTICA PROPUESTA PARA EL PROCESAMIENTO DEL FONDO DE VACÍO ALFA.....	99
ECUACIÓN 14. CORRELACIÓN ESTADÍSTICA DEFINIDA EN FUNCIÓN DE LAS VARIABLES SIGNIFICATIVAS DEFINIDAS EN EL PROCESAMIENTO DEL FONDO	

DE VACÍO ALFA PARA LA VARIABLE DE RESPUESTA PORCENTAJE EN PESO DE DESTILADO. ....	99
ECUACIÓN 15. CANÓNICA PARA UN DISEÑO FACTORIAL TIPO ESTRELLA. ....	105
ECUACIÓN 16. CORRELACIÓN DE VARIABLES SIGNIFICATIVAS OBTENIDAS DEL DISEÑO FACTORIAL ESTRELLA EFECTUADO PARA EL FONDO DE VACÍO BETA. ....	105
ECUACIÓN 17. TEST F PARA EVALUACIÓN DE LA SIGNIFICANCIA ESTADÍSTICA DE LA CORRELACIÓN PROPUESTA EN TÉRMINOS DE LAS VARIABLES SIGNIFICATIVAS PARA EL PROCESAMIENTO DEL FONDO DE VACÍO BETA. ..	106
ECUACIÓN 18. CORRELACIÓN DE VARIABLES SIGNIFICATIVAS OBTENIDAS DEL DISEÑO FACTORIAL ESTRELLA EFECTUADO PARA EL FONDO DE VACÍO ALFA.....	110
ECUACIÓN 19. TEST F PARA EVALUACIÓN DE LA SIGNIFICANCIA ESTADÍSTICA DE LA CORRELACIÓN PROPUESTA EN TÉRMINOS DE LAS VARIABLES SIGNIFICATIVAS PARA EL PROCESAMIENTO DEL FONDO DE VACÍO ALFA.....	110
ECUACIÓN 20. TEST F TEST F PARA EVALUACIÓN DE LA SIGNIFICANCIA ESTADÍSTICA DE LA CORRELACIÓN PROPUESTA TENIENDO EN CUENTA SOLO LA VARIABLE TEMPERATURA DEL EVAPORADOR PARA EL FRACCIONAMIENTO DEL FONDO DE VACÍO ALFA. ....	111
ECUACIÓN 21 . CORRELACIÓN VARIABLE TEMPERATURA DE EVAPORADOR Y PORCENTAJE DE DESTILADO, OBTENIDA DEL DISEÑO FACTORIAL ESTRELLA EFECTUADO PARA EL FONDO DE VACÍO ALFA.....	112
ECUACIÓN 22.CORRELACIÓN DE VARIABLES SIGNIFICATIVAS OBTENIDAS DEL DISEÑO FACTORIAL ESTRELLA EFECTUADO PARA EL FONDO DE VACÍO GAMMA. ....	114
ECUACIÓN 23 TEST F PARA EVALUACIÓN DE LA SIGNIFICANCIA ESTADÍSTICA DE LA CORRELACIÓN PROPUESTA EN TÉRMINOS DE LAS VARIABLES SIGNIFICATIVAS PARA EL PROCESAMIENTO DEL F.V GAMMA.....	115
ECUACIÓN 24 . FACTOR DE CARACTERIZACIÓN K WATSON PARA CLASIFICACIÓN DE CRUDOS.....	120
ECUACIÓN 25. FACTOR KR PARA FRACCIONES PESADAS.....	120
ECUACIÓN 26 . ECUACIÓN DE MAXWELL AND BONELL PARA ESTIMACIÓN DE TEMPERATURA ATMOSFÉRICA EQUIVALENTE (AET) .....	121
ECUACIÓN 27 . PARÁMETRO A PARA LA ESTIMACIÓN DE AET PARA PRESIONES < 2MM HG.....	122
ECUACIÓN 28. PARÁMETRO A PARA ESTIMACIÓN DE AET PARA PRESIONES > 2MMHG. ....	122

ECUACIÓN 29. CORRELACIÓN FRAMOL PARA ESTIMACIÓN DE AET PARA FRACCIONAMIENTO DE FONDOS DE VACÍO DE CRUDOS BRASILEROS EMPLEANDO DMPD.....	123
ECUACIÓN 30 . CORRELACIÓN DESTMOL PARA ESTIMACIÓN DE AET PARA EL FRACCIONAMIENTO DE FONDOS DE VACÍO DE CRUDOS BRASILEROS EMPLEANDO DMPD.....	124
ECUACIÓN 31. CORRELACIÓN AET –ICP.MOLDIST PARA DETERMINACIÓN DE AET PARA EL FRACCIONAMIENTO DE FONDOS DE VACÍO COLOMBIANOS EN DMPD .....	134
ECUACIÓN 32. DEFINICIÓN DE DESVIACIÓN ESTÁNDAR DE REPETIBILIDAD PARA LAS TEMPERATURAS DE EBULLICIÓN MEDIDAS.....	137
ECUACIÓN 33 . EXPRESIÓN MATEMÁTICA PARA DETERMINACIÓN DEL PARÁMETRO AIC.....	153
ECUACIÓN 34. EXPRESIÓN MATEMÁTICA PARA DETERMINACIÓN DEL PARÁMETRO BIC.....	154
ECUACIÓN 35 . FUNCIÓN DE PROBABILIDAD [RIAZI M.R. (2005)]......	160
ECUACIÓN 36 . CANÓNICA DE LINEALIZACIÓN DE FUNCIÓN DE PROBABILIDAD RIAZI M.R. (2005).....	160
ECUACIÓN 37. REDEFINICIÓN DE VARIABLES PARA LINEALIZACIÓN DE FUNCIÓN DE PROBABILIDAD DE RIAZI M.R. (2005).....	160
ECUACIÓN 38.- FUNCIÓN DE PROBABILIDAD DE WEIBULL EXTEME [HECKERT ET. AL.,(2003)] .....	161
ECUACIÓN 39 . REDEFINICIÓN DE VARIABLES PARA LA FUNCIÓN DE PROBABILIDAD DE WEIBULL EXTREME.....	161
ECUACIÓN 40. FUNCIÓN DE PROBABILIDAD WEIBULL [ MCLAUGHLIN ET. AL.,(2007)]......	161
ECUACIÓN 41 . ECUACIÓN DE CÁLCULO DE SUMA DE LOS CUADRADOS DE LOS ERRORES RMSE.....	162
ECUACIÓN 42. ECUACIÓN DE MENOR VARIANZA. ....	163
ECUACIÓN 43 ECUACIÓN PARA EL CÁLCULO DE TEMPERATURA ADIMENSIONAL ( $\Theta$ ).....	165
ECUACIÓN 44. LEY DE POTENCIA PARA REOLOGÍA DE FLUIDOS PSEUDOPLÁSTICOS DE FRACCIONES RESIDUOS DEL PROCESAMIENTO DE FONDOS DE VACÍO Y CRUDOS REDUCIDOS EN DESTILACIÓN MOLECULARKD6.....	197
ECUACIÓN 45. VISCOSIDAD EN TÉRMINOS DE LA LEY DE POTENCIA PARA RESIDUOS DE FONDOS DE VACÍO Y CRUDOS REDUCIDOS OBTENIDOS EN DESTILACIÓN MOLECULARKD6.....	197

ECUACIÓN 46. DETERMINACIÓN DE GRAVEDAD ESPECÍFICA PARA LÍQUIDOS. .....	199
ECUACIÓN 47 . DETERMINACIÓN DE GRAVEDAD ESPECÍFICA PARA FRACCIONES LIQUIDAS DEL PETRÓLEO. ....	199
ECUACIÓN 48. GRAVEDAD API. ....	200
ECUACIÓN 49 . CÁLCULO DE DENSIDAD DE FRACCIONES DE RESIDUOS OBTENIDOS DEL FRACCIONAMIENTO DE FONDOS DE VACÍO EN DESTILACIÓN MOLECULAR .....	201
ECUACIÓN 50. CÁLCULO DE GRAVEDAD ESPECÍFICA. ....	201

**ANEXOS.....237**

16.1.-ANEXO A: CURVA DE CALIBRACIÓN DE LA BOMBA DE ALIMENTO RELACIÓN FRECUENCIA (Hz) Y FLUJO MÁSSICO.....237

16.2. ANEXO B: TABLAS DE TABULACIÓN DE TEST F PARA UN NIVEL DE CONFIANZA DEL 95%.....238

16.3.- ANEXO C: SECUENCIA DE INTERCONVERSION PARA ASTM D-1160 A TBP A 760MMHG Y DESTILACIÓN SIMULADA A TBP A 760MMHG.....239

16.4.- ANEXO D: TABLA DE VALIDACIÓN EXPERIMENTAL PARA CORRELACIÓN AET-ICP.MOLDIST.....242

## ABREVIATURAS Y ACRÓNIMOS.

AET	: Atmosferic Equivalent Tempetaure (°C)
API	: American Petroleum Institute.
AIC	: Coeficiente estadístico Alkaike.
ASTM	: American Society Testing Material
BIC	: Coeficiente estadístico Bayesian.
CCR	: Coeficiente estadístico Bayesian.
CFD	: Función de distribución acumulada.
Creed	: Crudo reducido
CCR	: Carbón Conradson Residue.
DMPD	: Destilación Molecular Película Descendete.
DS	: Destilación Simulada
F.V	: Fondo de vacío.
FBP*	: Final Boiling Point -Punto final de ebullición al 95% en peso de recuperación.
FBP	: Final Boiling Point -Punto de final de ebullición al 99% en peso de recuperación
FTIR/ATR	: Transformada de Fourier – espectroscopia infrarroja con reflectancia total atenuada.
G.E	: Gravedad Específica.
GHU	: Genoil Hydroconversion Upgrater.
HT-SimDis GC	: Cromatografía gaseosa de alta temperatura.
HTL	: Heavy to light.
ICP	: Instituto Colombiano del petróleo
iPLS	: Interval partial least squares
IBP	: Initial boiling point -Punto inicial de ebullición al 0.5% en peso de recuperación.
Kw	: Factor de caracterización de Watson.
KR	: Factor de caracterización de Suoqui PDF: Función de densidad de probabilidad
PIMS™	: Process Industry Modelling System. Software con licencia para ECOPETROL.
RMN	: Espectroscopia Resonancia Magnética Nuclear.
RPM	: Revoluciones por minuto (RPM)
R2	: Coeficiente de regresión
RMSE	: Suma de errores cuadrados medios
SD	: Desviación estándar
SARA	: Saturados, aromáticos, resinas y asfáltenos.
TC	: Temperatura del Condensador (°C).
Tf	: Temperatura de alimento (°C).
Tdm	: Temperatura del Evaporador (°C)
TBP	: True boiling point (punto de ebullición verdadero)
UDC	: Unidad de destilación continua
UDM	: Unidad de destilación molecular
WE	: Weibull Extreme.
%w	: porcentaje en peso

## RESUMEN.

**TITULO:** FRACCIONAMIENTO DE FONDOS DE VACÍO EMPLEANDO EL PROCESO DE DESTILACIÓN MOLECULAR CONFIGURACIÓN PELÍCULA DESCENDENTE PARA LA CARACTERIZACIÓN FÍSICOQUÍMICA Y EXTENSIÓN DE CURVAS TBP DE ASSAYS DE CRUDOS COLOMBIANOS\*

**AUTOR:** OSCAR FERNANDO CORREDOR BECERRA. \*\*

**PALABRAS CLAVES:** Destilación Molecular, Curvas TBP, Fondo de Vacío.

El proceso de destilación molecular configuración película descendente (DMPD) fue empleado para el fraccionamiento de tres fondos de vacío (F.V) provenientes de crudos típicos colombianos, con el desarrollo de diseños experimentales screening y compuesto central se desarrolló una metodología estándar de fraccionamiento que permitió evaluar la significancia estadística de las variables y valores de proceso que maximizan la variable respuesta porcentaje en peso de destilado. El desarrollo de la correlación AET-ICP.MOLDIST permitió determinar la temperatura atmosférica equivalente en función de la variable significativa de proceso temperatura del evaporador, para las condiciones de procesamiento del DMPD empleado. Con los cortes obtenidos en DMPD del fraccionamiento de F.V se realizaron extensiones de las curvas de punto de ebullición verdadero (TBP por sus siglas en inglés) para los crudos de estudio empleando funciones de probabilidad Weibull Extreme y Riazzi permitiendo evidenciar el aporte del proceso DMPD en la definición de la curva TBP. La caracterización fisicoquímica básica realizada a los productos obtenidos destilados y residuos, permitió identificar una reología propia de fluidos newtonianos para las corrientes de destilados, mientras que en los residuos se obtuvo un comportamiento pseudoplástico; la distribución del contenido de azufre elemental(%w) al igual que el contenido de carbón conradson(%w) generada con los cortes obtenidos en DMPD permitieron evidenciar la significancia e importancia del fraccionamiento de F.V en temperaturas mayores a 550°C.

---

\*Proyecto de Grado.

\*\*Facultad: Físicoquímica. Escuela Ingeniería Química. Director: Viatcheslav Kafarov. Codirector: Alexander Guzmán Monsalve

## ABSTRACT.

**TITLE:** VACUUM RESIDUES FRACTIONATION USING MOLECULAR DISTILLATION FALLING FILM PROCESS FOR PHYSICO-CHEMICAL CHARACTERIZATION AND EXTENSION OF TBP CURVES FOR COLOMBIAN ASSAY CRUDE OIL \*

**AUTOR:** OSCAR FERNANDO CORREDOR BECERRA. \*\*

**PALABRAS CLAVES:** Molecular Distillation, TBP Curves, Vacuum Residue.

Molecular distillation falling film (DMPD) process was used for fractionation three Colombian vacuum residues (F.V) based on experimental design screening and central composite, a standard fractionation methodology was able to evaluate the statistical significance of each variable and values on process to maximize the response variable weight percentage of distillate. The development of the AET-ICP.MOLDIST correlation was an aim to determine the equivalent atmospheric temperature based on the significant variable process obtained temperature evaporator, to the processing conditions used on the DMPD process. With the cuts obtained fractionating F.V on DMPD true boiling point (TBP for its acronym in English) curves extension were made using probability distribution functions as Weibull Extreme and Riazzi showing reliable results using DMPD cuts to define each real TBP curve. The basic physicochemical characterization was done on the obtained streams defined as distillates and residues, where the distillates streams showed a Newtonian rheology, on the other hand the residue streams showed pseudo plastic rheology. However the experimental determination on elemental sulfur (% w) and the Conradson carbon content (% w) were able to estimate a real distribution function on the cuts obtained in DMPD showing reliable results defining the real distribution function for sulfur and carbon Conradson content on temperatures above 550°C

---

\*Proyecto de Grado.

\*\*Facultad: Físicoquímica. Escuela Ingeniería Química. Director: Viatcheslav Kafarov. Codirector: Alexander Guzmán Monsalve

## INTRODUCCIÓN.

El petróleo como recurso no renovable y como principal fuente de energía fósil, ha sido y continúa siendo objeto de estudio desde diversos ámbitos científicos a nivel mundial. Los crudos actuales evidencian incrementos en propiedades como azufre, residuo carbón micro, densidad y viscosidad principalmente [Moreno D. et al., 2011], en donde las variaciones acentuadas en cuanto a composición fisicoquímica de los crudos actuales, dependen en esencia del yacimiento del que hayan sido extraídos y del tiempo de maduración in-situ, el cual afecta significativamente sobre la naturaleza pesada o extra pesada de un crudo [Alboudwarej H et al., 2006]; lo anterior explica la existencia de la diversidad de crudos en Colombia y a nivel mundial.

Además, la necesidad de incrementar la capacidad de refinación para aumentar una producción que logre suplir la demanda actual de combustibles dentro del marco de las estrictas legislaciones ambientales, hacen que todos estos factores se conviertan en un estímulo para la búsqueda de soluciones a problemas convirtiéndolos en claras oportunidades de innovación y desarrollo para los sectores de transporte y refinación de crudos.

Estudios realizados por autores como *Radmanesh et. al.*,(2008), *Karimi et. al.*,(2011), *Zúñiga et. al.*,(2011), entre otros; explican el comportamiento de los crudos en unidades de refinación a través de modelos determinísticos, cinéticos y matemáticos principalmente, cuyas variables en común son las propiedades fisicoquímicas pertenecientes a cada carga o fracción usada como objeto de estudio; lo que evidencia que la determinación de las propiedades fisicoquímicas y la estimación de una estructura molecular aproximada son claves para obtener resultados satisfactorios [Khorasheh et. al., (1997)].

Por ende, tanto para la refinación de crudos como para los procesos de obtención de fracciones de interés a condiciones específicas, la caracterización fisicoquímica para la determinación de las propiedades es fundamental. El desarrollo de experimentaciones en plantas piloto permiten establecer metodologías que faciliten el fraccionamiento de cargas de hidrocarburos de interés en refinación, cuyos análisis químicos de caracterización son verdaderos retos para los métodos actuales [Speight J., (2013)].

En el esquema de refinación definido para el plan de modernización de las refinerías colombianas ilustrado en la Figura 1, a partir de un barril de crudo pesado y extra pesado procesado, en términos generales, un 50% en peso corresponde a la fracción más pesada del crudo, denominado como Fondo de Vacío (F.V) el cual es obtenido como corriente de fondo en la columna de destilación que opera a presión de vacío (de allí su nombre comercial en inglés Vacuum Residue). En la actualidad el F.V es empleado como carga en procesos de “carbon rejection” como Delayed Coking principalmente y en Viscorreducción, en donde el objetivo principal de este proceso de refinación en la plantas de Ecopetrol S.A., es la producción de destilados medios, principalmente la fracción de Diesel. En consecuencia, si se contempla un esquema

de refinación que maximice la obtención de cortes de alto valor agregado, se requerirá de condiciones operacionales aún más severas en los procesos, siendo necesario contar con una caracterización fisicoquímica más detallada de la fracción más pesada del crudo: el F.V, de la cual no se cuenta hasta ahora para los crudos colombianos. Esta caracterización más detallada servirá en la definición de rutas óptimas de procesamiento en términos de costo/beneficio, y a su vez posibilitarán el planteamiento del diseño de procesos de refinación alternos o de nuevos esquemas de refinación.

Para disponer de una caracterización fisicoquímica apropiada de las fracciones más pesadas del petróleo es mandatorio en principio seleccionar un proceso de separación y desarrollar una metodología que permita la obtención de fracciones del fondo de vacío bien definidas. la expresión “bien definida” hace referencia a que las fracciones del petróleo pueden llegar a ser diferenciables en términos de la distribución de sus puntos de ebullición que a su vez viabilizan su identificación y facilitan la extensión de curvas de puntos de ebullición verdadero (TBP) de crudos colombianos obtenidas experimentalmente, al igual que la estimación experimental de la distribución de algunas propiedades de interés (contenido de Azufre, cantidad de Residuo de carbón micro) como herramienta de utilidad para los esquemas de caracterización de crudos conocidos como “assays de crudos”. Esta información se emplea en herramientas comerciales de evaluación y valoración de crudos como Aspen PIMS utilizada por muchos refinadores, entre los que se encuentra Ecopetrol S.A. Esta herramienta evalúa el impacto del aumento en contaminantes como metales y precursores de coque, debido a la mayor proporción de crudos pesados en las dietas de las refinerías, en los esquemas actuales de refinación como en los en los planes maestros futuros de refinación contemplados para Ecopetrol S.A.

Por lo anterior, para cumplir con este propósito, se realizará el fraccionamiento de fondos de vacío típicos colombianos empleando una unidad de destilación molecular configuración película descendente(D.M.P.D), donde las fracciones obtenidas como corrientes de productos del proceso serán caracterizadas y cuyos resultados se incorporarán posteriormente a los esquemas de caracterización de crudos tipo Assay. Toda esta información permitirá ampliar y mejorar las predicciones de los modelos de recorte de crudos que son necesarios en la evaluación de crudos y dietas en los esquemas actuales y futuros de refinación de Ecopetrol S.A.

## 2. REVISION DEL ESTADO DEL ARTE Y MARCO TEÓRICO.

Tomando como base de caracterización la medida de la densidad; tanto los crudos como sus respectivas fracciones, pueden clasificarse en “pesados” o “ligeros”. La densidad describe un parámetro primordial ya que ésta se hace mayor cuando disminuye la relación hidrógeno/carbono [Smith V. et. al., 2010]. La densidad oscila entre 0.7 y 1, pero en la industria oil and gas este valor se expresa frecuentemente en grados API (del American Petroleum Institute), cuyo valor varía normalmente entre 70 y 5 (siendo 70 el valor para los crudos y cortes más ligeros y 5 para los más pesados).

Como consecuencia el término “pesado” se utiliza para indicar materiales con puntos de ebullición por encima de 345°C, incluyendo los residuos de destilación, los cuales varían dependiendo de las temperaturas a las cuales fueron obtenidos. En este contexto, en la presente investigación, se trabajaron fracciones de crudos representativos del país según la clasificación expuesta en la Tabla 1. Comparativo de la clasificación de petróleos según Organizaciones Petroleras a nivel mundial.

La Agencia Internacional de Energía (IEA) ha estimado que existen más de 6 trillones (6\*10<sup>12</sup>) de barriles en yacimiento comprobados y probados a nivel mundial [Vartivarian et. al., 2006]. El Consejo Mundial del Petróleo (WPC) implementó la definición de crudo pesado a aquellos crudos cuya viscosidad oscile entre 100 cP y 10.000 cP a su temperatura original de yacimiento, con gravedad API entre 10° y 20°. Para este tipo de crudos; Venezuela reconoce oficialmente como “Extra pesados” a gravedades API inferiores a 10° [Schmith V et. al., 2010].

Tabla 1. Comparativo de la clasificación de petróleos según Organizaciones Petroleras a nivel mundial.

Organización	°API ( grado de API )			
	Petróleo Liviano	Petróleo Medio	Petróleo Pesado	Petróleo Extra pesado.
Alberta Government/Canada <sup>3</sup>	≥34	25-34	10-25	≤10
U.S Department of Energy <sup>4</sup>	≥35.1	25-35.1	10-25	≤10
OPEO <sup>5</sup>	≥32	26-32	10.5-26	≤10.5
PETROBRAS Offshore <sup>6</sup>	≥32	19-32	14-19	≤14
PETROBRAS Onshore <sup>7</sup>	≥32	18-32	13-18	≤13

<sup>3</sup> Gobierno del Estado Alberta, Canadá. Disponible en: [www.gov.ab.ca](http://www.gov.ab.ca)

<sup>4</sup> Departamento de energía de los Estados Unidos. Disponible en: [www.energy.gov](http://www.energy.gov)

<sup>5</sup> Organización de países exportadores de petróleo. Disponible en: [www.opec.org](http://www.opec.org)

<sup>6-5</sup> Petróleo Brasileiro S.A. Disponible en: [www.petrobras.com.br](http://www.petrobras.com.br)

<sup>6</sup> Agencia nacional de petróleo Brasileiro. Disponible en: [www.anp.gov.br](http://www.anp.gov.br)

<sup>7</sup> Empresa Colombiana de Petróleo. Disponible en: [www.ecopetrol.com.co](http://www.ecopetrol.com.co)

ANP /Brazil <sup>8</sup>	≥31.1	22.3	12.22.3	≤12
Ecopetrol S.A <sup>9</sup>	≥31.1	22.3-31.1	10-22.3	≤10

Los petróleos son evaluados en términos comerciales de procesamiento a través de la curva de punto de ebullición verdadero, por sus siglas en inglés conocida como curva TBP (true boiling point), esta curva representa los rendimientos de productos o fracciones de interés de un crudo permitiendo la toma de decisiones en cuanto a condiciones operacionales, diseño, optimización y planeación en refinerías.

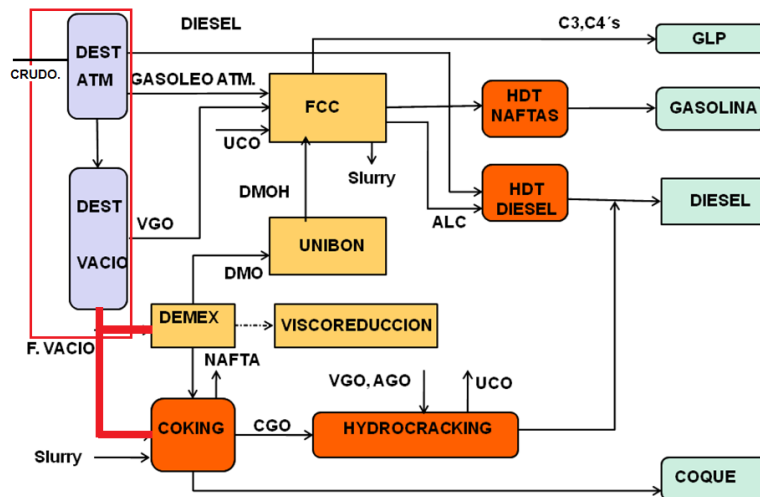
La curva TBP está definida para puntos de ebullición de hasta 565°C empleando métodos convencionales especificados por la *American Society for Testing and Materials* (ASTM). Con las metodologías existentes definidas en las normas ASTM D2892 – ASTM D5236, se contemplan alcances de temperaturas Atmosféricas Equivalentes (AET) del orden de 400°C y 565°C respectivamente, definidas por la ecuación de Maxwell and Bonell [ASTM D5236, 2012]. Por tanto, intentar destilar fondos de vacío a temperaturas superiores de 565°C usando columnas de destilación convencionales a partir de separaciones que posibilitan equilibrios líquido-vapor con empaques comerciales y características como las definidas en la Tabla 2, no sería posible por las razones descritas a continuación.

El procesamiento de crudos a nivel de laboratorio se realiza con una columna de destilación de un plato teórico con Propak® (ver Tabla 2), y presiones de vacío de hasta 0.1 mmHg y relación de reflujo 1/20, obteniendo como resultado la fracción más pesada del crudo conocida como Fondo de Vacío (F.V). El procedimiento está estandarizado y se efectúa como lo contempla la norma ASTM D5236; de modo que si se intentara realizar el fraccionamiento bajo las condiciones y configuraciones de procesamiento descritas en detalle en ASTM D-5236 empleando F.V como carga, se ocasionaría a este tipo de muestra degradación o ruptura térmica lo que generaría como consecuencia una modificación a nivel de su estructura molecular este suceso es conocido como Craqueo Térmico; lo anteriormente descrito ocurre debido a que el FV es un material orgánico por tanto hace parte de una fracción del petróleo la cual es térmicamente sensible y para su procesamiento se requeriría un proceso de separación de no equilibrio líquido vapor, con tiempos de residencia mínimos.

Lo explicado anteriormente evidencia que solo existen caracterizaciones fisicoquímicas y extensiones de curvas TBP para Hidrocarburos Colombianos en intervalos de temperaturas con un valor máximo de hasta 565°C. Este valor de temperatura puede variar levemente dependiendo de la naturaleza química y de la estabilidad térmica de cada crudo.

La obtención de fracciones del fondo de vacío con puntos de ebullición verdaderos TBP ( true boiling point ) superiores a 565°C para la determinación de la distribución de propiedades fisicoquímicas de interés y la definición de curvas TBP, se requiere del uso de operaciones unitarias que permitan la separación de este tipo de compuestos sin degradarlos térmicamente, por las características particulares del fondo de vacío como lo son la baja volatilidad, pesos moleculares elevados (alrededor de 800 kg/ kmol), viscosidades superiores a 30.000 cP determinadas a 100°C y en general una notable sensibilidad térmica; hacen que el proceso físico de destilación molecular sea el más idóneo para llevar a cabo el fraccionamiento de fondos de vacío ya que permite el uso de temperaturas elevadas no convencionales de hasta 700°C. Los estudios referenciados en el desarrollo del estado del arte de la presente sección, son evidencia del uso de D.M.P.D para posibilitar el fraccionamiento de fondos de vacío.

En la Figura 1 se ilustra la unidad de refinación en el esquema global, la cual se tomará como volumen de control para la síntesis de la corriente de fondo de vacío, que posteriormente es empleada como alimento en las unidades Demex y Coking; y a su vez esta fracción será el objeto de estudio durante el desarrollo de esta investigación.



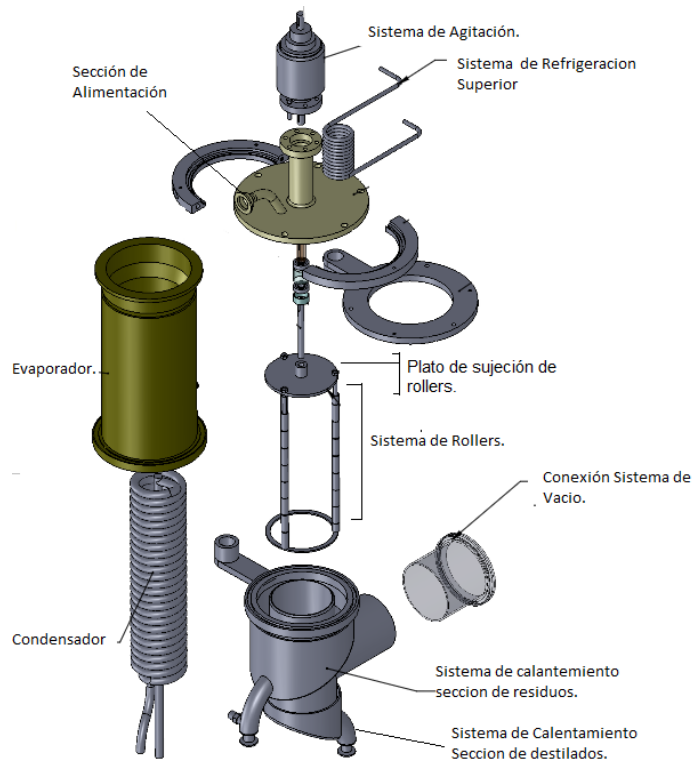
**Figura 1.** Descripción de un esquema de refinación diseñado para obtención de Diésel y en consecuencia generación de corrientes de fondos de vacío.

La destilación molecular de configuración tipo película descendente, también se conoce en la literatura como “Short Path Distiller (S.P.D)”, y consiste en un proceso de separación no convencional de transferencia de masa difusional, desarrollada para promover la separación de las mezclas líquidas homogéneas de baja volatilidad, elevada masa molar y sensibilidad térmica, como vitaminas y aceites esenciales. [Jura J. et al., 1995]. La planta piloto de destilación molecular empleada en esta investigación opera en modo batch, por lo cual los productos destilados y los residuos

son colectados en carruseles de vidrio con una capacidad determinada por cada colector. En consecuencia, las corrientes de proceso resultantes se definen comercialmente como “Destilados” y “Residuos”. A continuación se describen de manera general las etapas que se llevan a cabo en la destilación molecular (Ver Figura 2).

- **Etapas de alimentación:**

En esta etapa se emplea una bomba de engranajes y se establece el flujo de alimento hacia el destilador molecular mediante un variador que permite manipular la frecuencia (Hz) de la bomba, que a su vez define la cantidad específica de flujo.

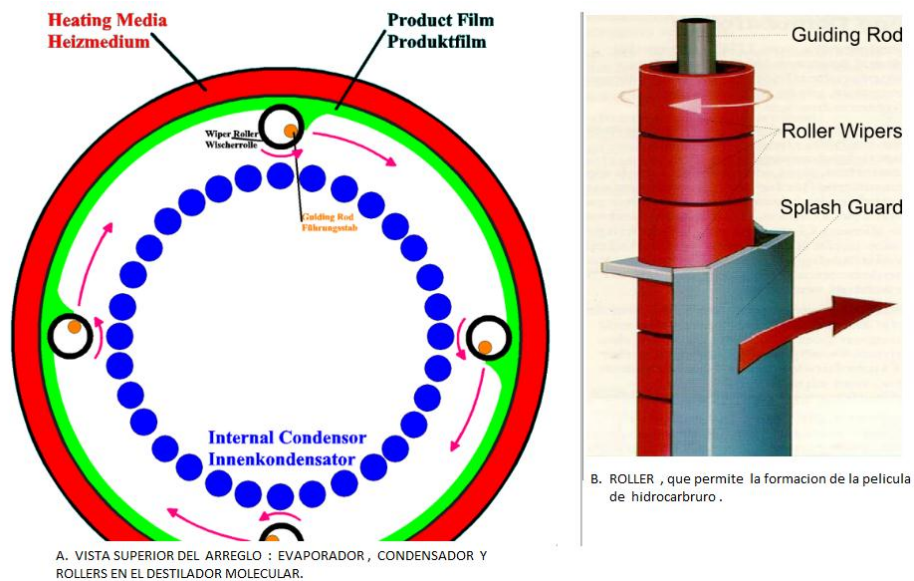


**Figura 2 .- Plano Explosionado del Destilador Molecular. (Prototipo diseño del Autor).**

En esta etapa, el fondo de vacío es almacenado en un tanque de carga con calentamiento independiente, de modo que pueda ser transportado al destilador con flujos desde 7 hasta 40 ml/minuto equivalentes a frecuencias del motor de la bomba de 5 hasta 50 Hz respectivamente. Una vez ingresada la carga al destilador por la sección de alimentación (Ver Figura 2), ésta se deposita sobre el plato de sujeción de rollers el cual se encuentra girando a velocidad angular constante la cual a su vez es fijada por el Sistema de Agitación, como consecuencia de la fuerza centrífuga a la que

es sometida la muestra, luego se esparce y desciende por gravedad sobre el área de superficie interna del evaporador. Los rollers que a su vez giran a la misma velocidad angular que el plato de sujeción de los rollers, permiten la distribución uniforme y constante de la película de hidrocarburo formada con aproximadamente 2 mm de espesor en la superficie interna del Evaporador (Ver Figura 3).

A continuación en la Figura 3, es ilustrado un roller en detalle, el cual al realizar la trayectoria circular definida por el plato de sujeción permite la formación de la película de hidrocarburo la cual requiere renovación constante por el sistema de rollers.



**Figura 3.- Ensamble de Destilador Molecular efectuado por UIC®- GMBH. Fuente: <http://www.uic-gmbh.de/en/basics/short-path-distillation.html>**

A.- Vista superior del conjunto Evaporador, Condensador y Rollers en el destilador molecular  
 B- ROLLER, rodamiento que permite la formación de la película de hidrocarburo

La Figura 3 representa de manera gráfica en la imagen A la vista superior para las superficies de evaporación (color rojo), la superficie de condensación (azul), la película líquida de hidrocarburo (verde). En la imagen B se puede apreciar en detalle un Roller, los cuales en conjunto forman el sistema de rollers que al ser sometidos a velocidad angular, permiten la formación y renovación de la película de hidrocarburo en la superficie interna del evaporador.

- **Etapas de inicialización de los sistemas de vacío.**

El alto vacío ( $1 \cdot 10^{-3}$ ) es conseguido con el uso de dos bombas de vacío, que trabajan conectadas en serie. La primera bomba de vacío definida como bomba de respaldo

con capacidad de 10 m<sup>3</sup>/hora consigue presiones de vacío de hasta 1\*10<sup>-1</sup> torr, la cual está conectada a la bomba de Difusión Langmuir con capacidad de hasta 50 litros/segundo. Ambas bombas permiten alcanzar presiones de vacío del orden de 1\*10<sup>-3</sup> torr. El sistema de vacío está protegido por un mecanismo especializado de condensación de livianos denominado como “cold trap”, el cual trabaja a temperaturas del orden de -40 °C y tiene como objetivo atrapar las moléculas de livianos que puedan eventualmente ser arrastradas hacia las bombas de vacío.

- **Etapas de formación de la película descendente.**

La película descendente de hidrocarburo es formada como resultado de la distribución de la muestra sobre la superficie interna del evaporador (Ver Figura 3).

- **Etapas de Vaporización y condensación.**

Una vez la película de hidrocarburo es formada, se genera la vaporización de las moléculas livianas desde la superficie interna del evaporador, a su vez éstas son condensadas en la superficie del condensador.

- **Etapas de colección.**

En la sección inferior por acción de la gravedad los productos de la destilación obtenidos, definidos como Destilados y Residuos (ver figura 2), son conducidos en secciones diferentes para la recolección de productos. En esta fase no es necesario romper el vacío para pasar a una nueva condición, considerando que se cuenta con seis colectores de vidrio que permiten ser cambiados de posición de forma externa sin afectar las condiciones de procesamiento, de tal modo que tres cortes pueden llegar a ser obtenidos en especificación y tres en estabilización.

- **Descripción del proceso de destilación molecular configuración película descendente (DMPD).**

El alto vacío (1\*10<sup>-3</sup> torr) y los gradientes de temperatura existentes entre las superficies de evaporación y condensación respectivamente, permiten que las moléculas sean vaporizadas y condensadas por las superficies respectivas descritas. Las moléculas al ser enfriadas por debajo de su temperatura de saturación, permiten la condensación de los vapores generados. De igual manera, la transferencia de masa ocurre cuando la presión parcial de las moléculas evaporadas iguala a la presión total del sistema. Entre las superficies de condensación y de evaporación, existe una distancia definida ( $\beta$ ) “Recorrido libre medio molecular” [Juraj et. al., (1995)]. Esta distancia mínima se define como la distancia recorrida en línea recta por una molécula sin que exista colisión intermolecular y por lo tanto es un parámetro de diseño que afecta de manera directa la eficiencia de separación del Destilador.

Como característica particular del destilador molecular de configuración tipo película descendente, la superficie de evaporación y la superficie de condensación describen entre sí dos círculos concéntricos, de modo que la distancia de separación entre las dos superficies define el recorrido libre medio Molecular ( $\beta$ ) [Juraj et. al., (1995)]. Este valor puede ser obtenido considerando un gas en equilibrio a partir de la siguiente expresión:

$$\beta = \frac{(Rg * Ts)}{2^{1/2} * \Pi * d^2 * Nav * P}$$

**Ecuación 1 . Definición de recorrido libre medio molecular.**

Dónde:

Rg: Kte de los gases Ideales.  
 Ts: Temperatura de la superficie  
 d: diámetro promedio de las moléculas  
 P: Presión del Sistema.

Así, el efecto del vapor generado sobre el líquido, prácticamente no tiene influencia en la Velocidad de evaporación que es gobernada solamente por la velocidad promedio de moléculas evaporadas que escapan de la superficie del líquido permitiendo migrar al área de condensación. La destilación máxima ocurre principalmente cuando no hay retorno de las moléculas evaporadas, debido a que no existen colisiones de moléculas en la fase vapor que podrían llevarlas de regreso a la fase líquida en la película de hidrocarburo formada. Este comportamiento es similar al de un gas ideal en el que la no ocurrencia de colisiones intermoleculares se debe al alto vacío del sistema y por lo tanto de no equilibrio termodinámico líquido-vapor [Batistella et. al., (1996)]. Como corrientes de productos de este proceso se obtienen fondos moleculares (Residuos) y Destilados, asemejando estas corrientes a una destilación convencional que corresponden a las corrientes de Fondo y de cima respectivamente.


El diseño propio de un destilador molecular de configuración de película descendente difiere sustancialmente con respecto a una unidad de destilación al vacío convencional, de acuerdo a los siguientes tres aspectos:

1.- El contacto interfacial que se produce en los platos o empaques de una unidad de destilación convencional por las corrientes ascendentes de vapores y el líquido descendente de un plato o sección superior, es el responsable de la transferencia de masa de las especies químicas de interés. Este fenómeno no ocurre de la misma manera en la destilación molecular, puesto que éste es un proceso de una sola etapa en la cual las moléculas vaporizadas son condensadas al ser enfriadas por debajo de su temperatura de saturación (dependiente de la presión del sistema), de modo que las moléculas de los pseudocomponentes involucrados no se encuentran en un

equilibrio líquido-vapor; por tal motivo es importante la generación y renovación constante de una película de líquido en la superficie de evaporación.

2.- En la Tabla 2 se presentan los tipos de empaques estándar comerciales (Propak, Helipak, Perforated Plates, Wire Mesh) que hacen parte de los parámetros de diseño para una columna de destilación y que definen la caída de presión de diseño ( $\Delta P$ ) y platos reales; además de parámetros como: presión de vacío, temperatura de reflujo, relación de reflujo, temperatura de alimento, volatidades relativas y composición química del alimento; los cuales definen la eficiencia de una columna de destilación convencional.

Tabla 2.- Datos experimentales de n-Heptano-Metilciclohexano de la norma ASTM -2892 evaluando empaques estándar para columnas de 15 platos teóricos.

 D2892 – 11a

**TABLE 1 Data for n-Heptane-Methylcyclohexane Test Mixture at 75 % of Maximum Bollup and 101.3 kPa (760 mm Hg)**

	Propak <sup>A,B,C,D,E</sup>			Helipak <sup>F,G,H</sup>		Perforated Plates <sup>I,J</sup>		Wire Mesh <sup>K</sup>	
Column diameter, mm	25	50	70	25	50	25	50	25	50
Packing size, mm	4	6	6	No. 2917	No. 2918	NA <sup>L</sup>	NA <sup>L</sup>	NA <sup>L</sup>	NA <sup>L</sup>
Boilup, mL/h × cm <sup>2</sup>	650	670	675	300	350	640	660	810	1050
Dynamic holdup									
% of packed volume	17	15.3	17.0	15	14.3	NA <sup>L</sup>	NA <sup>L</sup>	8.0	10.0
mL/theoretical plate	3.2	16	39	1.6	8.7	2.8	12.3	2.0	12.9
Pressure drop									
kPa/m	1.2	1.05	0.94	1.53	1.41	NA <sup>L</sup>	NA <sup>L</sup>	0.97	0.75
mm Hg/m	9.0	7.9	7.1	11.5	10.6	NA <sup>L</sup>	NA <sup>L</sup>	7.3	5.6
kPa/theoretical plate	0.045	0.056	0.06	0.03	0.045	0.15	0.16	0.05	0.05
mm Hg/theoretical plate	0.34	0.42	0.43	0.24	0.34	1.1	1.2	0.35	0.37
HETP, mm (% of real plates)	38	53	61	21	32	(60 %)	(65 %)	48	66
<b>For 15-plate Towers</b>									
Packed height, cm (plates)	57	80	91	31.5	48	(25)	(23)	72	99
Packed volume, mL	280	1570	3460	155	917	NA <sup>L</sup>	NA <sup>L</sup>	353	1940
Dynamic holdup, mL	47	240	590	23	131	42	184	28	194
Pressure drop									
kPa	0.68	0.84	0.86	0.48	0.68	2.2	2.4	0.70	0.73
mm Hg	5.1	6.3	6.5	3.6	5.1	16.5	18.0	5.3	5.5
Charge volume, L									
Min (4 % Holdup)	1.2	6.0	15	0.575	3.3	1.0	4.6	0.7	4.9
Max (1 % Holdup)	4.8	24.0	60	2.3	13.0	4.2	10.4	2.8	19.4

<sup>A</sup> Cooke, G. M. and Jameson, B. G. *Analytical Chemistry*, Vol 27, 1955, p. 1798.

<sup>B</sup> Struck, R. T. and Kinner, C. R. *Industrial and Engineering Chemistry*, Vol 42, 1950, p. 77.

<sup>C</sup> Cannon, M. R. *Industrial and Engineering Chemistry*, Vol 41, No. 9, 1949, p. 1953.

<sup>D</sup> Bulletin 23, Scientific Development Co. P.O. Box 795, State College, PA 16801.

<sup>E</sup> Cooke, G. M. *Analytical Chemistry*, Vol 39, 1967, p. 286.

<sup>F</sup> Bulletin of Podbielniak Div. of Reliance Glass Works, P.O. Box 825, Bensenville, IL 60106.

<sup>G</sup> Feldman, J., et al. *Industrial and Engineering Chemistry*, Vol 45, January 1953, p. 214.

<sup>H</sup> Helipak Performance Characteristics, Begeman, C. R. and Turkal, P. J. (Laboratory Report of Podbielniak Inc.), 1950.

<sup>I</sup> Umholtz, C. L. and Van Winkle, M. *Petroleum Refiner*, Vol 34, 1955, p. 114 for NH:MCH. Pressure Drop Calculated from data obtained on o- and m-xylene binary.

<sup>J</sup> Oldershaw, C. F. *Industrial and Engineering Chemistry*, Vol 13, 1941, p. 265.

<sup>K</sup> Bragg, L. B. *Industrial and Engineering Chemistry*, Vol 49, 1957, p. 1062.

<sup>L</sup> NA = not applicable.

A diferencia de la destilación convencional (equilibrio líquido-vapor), la eficiencia de la destilación molecular es función de variables de proceso como: la presión última de vacío, la geometría de los rollers, la composición química del alimento, la velocidad de agitación (RPM) y las temperaturas de las superficies de condensación y evaporación [Hui Lu et. al., 2012].

La eficiencia de separación en destilación molecular está definida en términos de la relación del porcentaje en peso de las moléculas de pseudocomponentes de interés que son vaporizadas de la carga inicial, y del porcentaje en peso de moléculas que son condensadas. La geometría de diseño del destilador es muy influyente para definir la eficiencia, así que como parámetros de diseño principalmente se tienen: la

longitud del evaporador y la distancia de separación entre las superficies de condensación y evaporación [Hui Lu et. al., 2012].

En el trabajo realizado por *Batistella et. al.*, (2000) a través del modelamiento usando el método Montecarlo para el compuesto Dibutil-ftalato, se evaluó el comportamiento de la fase vapor y la eficiencia de la evaporación. Este tipo de modelo permite simulación directa sobre movimientos moleculares y de colisiones intermoleculares sobre pequeños intervalos de tiempo en la fase vapor; de modo que los movimientos moleculares son modelados de forma determinística, mientras que las colisiones son tratadas estadísticamente. Las variables principales para estos modelos son: los intervalos de tiempo para la simulación, las distancias entre las superficies de condensación y de evaporación, la velocidad de evaporación de las moléculas, los movimientos moleculares y colisiones intermoleculares.

En estas investigaciones se obtuvieron resultados que muestran la eficiencia de evaporación en función de la presión de proceso. La eficiencia de evaporación se define como el cociente entre la velocidad real de evaporación y la velocidad ideal de evaporación, en donde ésta última es determinada por la ecuación de Langmuir (idealizando la fase vapor) y la velocidad real de evaporación fue desarrollada teniendo en cuenta la fase vapor (con colisiones moleculares). En las Tablas 3 y 4 se relacionan algunos cálculos efectuados en la investigación realizada por *Batistella et. al.*, (2000) donde se permite apreciar el efecto de la distancia entre las superficies de condensación y evaporación en función de la presión de vacío de operación, corroborando estas dos variables como decisivas en el diseño de un DMPD.

Tabla 3.- Eficiencia de evaporación para diferentes distancias entre el evaporador y el condensador. [Batistella et. al., 2000]

Distancia entre superficie de evaporación y Condensación (mm)*	Eficiencia de Evaporación (%)
5	94
10	92
20	88
50	60

\* Para presiones de  $10^{-4}$  torr

Tabla 4.- Eficiencia de evaporación para diferentes presiones del sistema. [Batistella et. al., 2000]

Presión del sistema (mm Hg)	Eficiencia de Evaporación (%)
$10^{-4}$	88
$10^{-3}$	86
$10^{-2}$	78

3.- La composición química inherente a la naturaleza misma del crudo, es definida por el yacimiento explorado y especifica propiedades fisicoquímicas tales como:

- Clasificación y definición de pseudocomponentes, viscosidad, densidad, temperatura media de ebullición, composición del alimento, fracción molar y masa molar.
- El cálculo de propiedades fisicoquímicas que pueden ser calculadas con base en las anteriormente como: capacidad calorífica, conductividad térmica, entalpía de vaporización [Zuñiga et. al., 2011].
- Cálculo de Propiedades Críticas, como Temperatura, Presión, factor acéntrico; que son fundamentales para la definición de propiedades termodinámicas de los fluidos [León et. al., 2008].

De modo que la variedad de crudos colombianos y sus fracciones, presentan variaciones en cada una de las propiedades fisicoquímicas, las cuales a su vez son función de la temperatura de ebullición de cada uno de los pseudocomponentes.

Para el procesamiento de fondos de vacío empleando el proceso de Destilación Molecular de configuración de película descendente, es relevante poder definir las temperaturas de ebullición equivalentes (para los crudos especificados como caso estudio en esta investigación) en función de las variables de proceso: temperatura de superficie de condensación, temperatura de superficie de evaporación, revoluciones por minuto de la canastilla de sujeción de los rollers (RPM), temperatura de alimentación, flujo másico; asegurando en el proceso una presión de vacío constante. Esto implica en determinar experimentalmente las variables de proceso que son influyentes y la definición de los intervalos operacionales que permitan el procesamiento de cargas como fondos de vacío (conocido en inglés como "Vacuum Residual").

## **2.1 - Configuraciones existentes para el proceso de Destilación Molecular.**

El proceso de destilación molecular contempla dos configuraciones: Destilador Molecular Centrifugo y Destilador molecular de película descendente. En la Tabla 5 se relacionan las diferencias más destacadas entre ambas configuraciones. El proceso de destilación molecular ha sido profundamente estudiado y utilizado en la purificación de compuestos con fines farmacéuticos. Estos compuestos requieren de estrictos controles durante su procesamiento que garanticen su calidad, ya que posteriormente éstos serán usados como producto final para fabricación de vitaminas, industria cosmética.

Tabla 5.- Comparación destiladores moleculares (Centrífugo y Película Descendente).

Características	Destilador Molecular	
	Centrífugo	Película Descendente
<b>Evaporador</b>	Configuración Cónica con movimiento en el exterior de la carcasa.	Configuración cilíndrica. La película se forma en las paredes internas del evaporador.
<b>Alimentación</b>	Efectuada en el centro de un disco que gira a velocidad angular definida.	Es efectuada sobre un disco giratorio que permite esparcir el líquido con acción de la fuerza centrífuga en las paredes internas del evaporador.
<b>Sistema de Agitación</b>	No es necesario el uso de un sistema de agitación, de modo que el flujo del material trabajado en el evaporador ya es constantemente renovado por la acción de la fuerza centrífuga.	Cuenta con agitación mecánica que garantiza: <ul style="list-style-type: none"> <li>- La renovación del filme sobre la superficie del evaporador.</li> <li>- Mecanismo de transferencia de masa y de calor.</li> <li>- La distribución uniforme del material en la superficie del evaporador y la homogenización del material procesado.</li> </ul>
<b>Formación del filme</b>	Filme formado por la rotación axial del disco.	Filme formado por la rotación Axial del disco, los rodamientos (rolles) y la fuerza de gravedad.
<b>Régimen de flujo</b>	Régimen de flujo laminar.	Régimen de flujo Turbulento.
<b>Operación</b>	Con la transferencia de calor efectuada las moléculas las volátiles que se encuentran sobre el disco alimentado se evaporan , encontrando el condensador y de esta forma son retiradas del sistema.	Parte del material que ingresa a la cámara y que se encuentra disperso sobre las paredes del evaporador se volatiliza, migrando hacia el condensador.

Para la selección del proceso de separación y la definición del grado de purificación de un compuesto o mezclas de compuestos en general, se debe tener como parámetro base la caracterización fisicoquímica del alimento y las características fisicoquímicas del producto de interés. Entre los procesos de separación más empleados se encuentran: extracción líquido-líquido, cristalización, adsorción, destilación. El proceso convencional de destilación no puede ser empleado en muestras térmicamente sensibles por esta razón la destilación molecular se muestra como una opción para el fraccionamiento de cargas como vitaminas A, E, K, aceites vegetales, aceites de plantas oleaginosas [Batistella et. al., (1996)], para los cuales Batistella y colaboradores elaboraron un modelo matemático denominado DISMOL para un sistema binario conformado por Dietilhexilftalato – Dietilhexilsebacato.

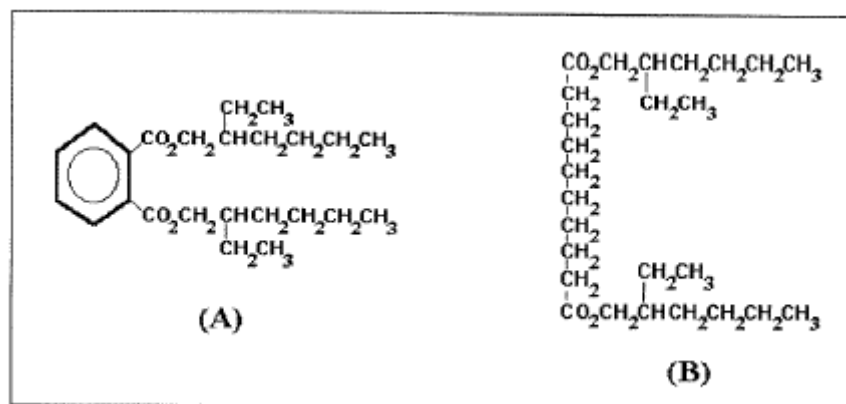


Figura 4.- Estructuras moleculares de compuestos Dietilhexilfthalato (A) – Dietilhexilsebacato(A).

Esta investigación tuvo como objetivo comparar la eficiencia entre los dos tipos de destiladores: el Centrifugo y el de Película Descendente; cotejando el principio de funcionamiento de cada uno junto con el planteamiento de ecuaciones de balance de materia y energía para cada uno de los equipos. Los resultados obtenidos mostraron que los tiempos de destilación para el destilador configuración película descendente para un mismo sistema es 40 veces menor respecto al de configuración centrifuga. Para obtener rendimientos similares de productos en los dos equipos, fue necesario aumentar significativamente la temperatura del evaporador en el destilador de configuración centrifuga, exponiendo a la mezcla binaria de estudio a una degradación térmica, justificando la obtención de una mayor eficiencia en la separación. En este estudio se confirma que en lo que respecta a los dos tipos de configuración de destiladores moleculares existentes, es más apropiada la de tipo capa descendente para el procesamiento de productos de alta sensibilidad térmica así como para lograr para aumentar la eficiencia del proceso.

En estudios posteriores *Batistella et. al.*, (1998) desarrolla una metodología experimental en la que se usa tras-esterificación y destilación molecular para recuperar carotenos a partir del aceite de palma, con el objetivo de hacer un análisis comparativo, los autores usaron dos tipos de configuraciones de destiladores moleculares: de tipo película descendente y centrifugo para separar los ésteres del aceite procesado con el uso de un simulador DISMOL[ *Batistella et. al.*, (1996)]. En dicha investigación se determinaron las condiciones óptimas para recuperar los carotenos con concentraciones de producto de 300 ppm. Con base en este estudio diversos trabajos fueron realizados por este mismo grupo en el área de química fina.

Posteriormente *Morales et. al.*, (2000) usa el modelo propuesto por *Batistella et. al.*, (1996), para el procesamiento de aceite crudo de palma africana en obtención de carotenos (vitamina A). La evaluación de sensibilidad para las variables operacionales más influyentes, fueron identificadas usando el modelo planteado por *Batistella* con el fin de obtener una concentración de carotenos cercana a los 30000 ppm. Paralelamente se deseaban obtener alcoholes de lanolina evaluando pre tratamientos de la materia prima para su procesamiento en destilación molecular.

*Lusitan et. al.*, (2002) plantea un modelo matemático riguroso para el proceso de destilación molecular de configuración de película descendente usando una mezcla binaria en el que se describen los procesos de transferencia de masa y calor para las superficies de condensación y de evaporación. El objetivo de este trabajo fue evaluar las diferencias entre los regímenes laminar y turbulento usando el modelo matemático planteado para estudiar el efecto de la velocidad de agitación y su influencia en la separación.

*Chen et. al.*, (2005) utiliza la técnica de destilación molecular para purificar octaonasol, el cual es extraído de la trans-esterificación de cera de fibra de arroz, usando un destilador molecular de película descendente, planteando una metodología de superficies de respuesta. Se estudió la influencia de la temperatura de destilación para aumentar la concentración de octaonasol. Con los resultados obtenidos los autores concluyeron que para cualquier grado de vacío el contenido de octaonasol disminuye con el aumento de la temperatura del destilador molecular, debido a la reducción del recorrido libre medio de las moléculas y el aumento en el número de colisiones intermoleculares.

*Santos et. al.*, 2005. Esta investigación se desarrolla en un Destilador molecular de configuración tipo película descendente construido y ensamblado por la empresa Alemana UIC- GmbH modelo KDL 5, manufacturado en boro silicato. Como resultado de esta investigación se propone la ecuación de FRAMOL definida a partir de la experimentación realizada para este destilador molecular. Esta expresión relaciona la Temperatura atmosférica equivalente (PEV) en función de la Temperatura operacional del Evaporador ( $T_{dm}$ ).

- ***Ecuación de FRAMOL***

$$PEV = 456.4 + 0.1677 * T_{dm} + 1.64 * 10^{-4} * T_{dm}^2 + 4.13 * 10^{-6} * T_{dm}^3$$

**Ecuación 2 . Ecuación de Framol**

Los residuos atmosféricos y residuos de vacío de crudos brasileiros fueron procesados en un destilador molecular de configuración película descendente particular y con condiciones operacionales propias para el procesamiento de estos crudos, obteniendo de esta manera la expresión de FRAMOL.

Una alternativa de comparación para los métodos convencionales de destilación hace referencia a la destilación simulada por cromatografía gaseosa. En la actualidad los esfuerzos de la destilación simulada (SIMDIS) han sido direccionados al desarrollo de distribuciones de TBP por encima de los 565°C, que corresponde al máximo valor determinado por la norma [ASTM D2887].

Inicialmente algunas técnicas fueron desarrolladas [Altgelt & Boduszynski, 1994], como análisis termo gravimétrico al vacío (VTGA - Vacuum Thermal Gravimetric Analysis) y la cromatografía por fluido supercrítico (SFC - Supercritical Fluid Chromatography); sin embargo las técnicas de SIMDIS-VTGA favorecen los valores inferiores a los que serían colectadas las muestras en las unidades de destilación al vacío, dado que SIMDIS-SFC produce buenos resultados, pero tiene limitaciones en los puntos de ebullición extremos alrededor de los 750°C [Altgelt; Boduszynski, 1994].

Con las investigaciones desarrolladas por Roussis S et. al., (2000), fue introducida la destilación simulada por cromatografía gaseosa utilizando un espectrofotómetro de masa como detector para fracciones de petróleo. Con ese método, se consiguió determinar distribuciones de puntos de ebullición de hasta 740 °C. Además, la destilación simulada mediante cromatografía gaseosa por espectrometría de masas, permite obtener información detallada respecto a la composición química de los crudos y sus derivados.

En la actualidad se utilizan varios métodos para la estimación de la curva TBP para temperaturas superiores a 565°C, y uno de éstos consiste en emplear la técnica de destilación simulada por cromatografía gaseosa la cual no presenta buenos resultados teniendo en cuenta que por encima de 565°C existen grandes cantidades de componentes con elevada masa molar. A su vez, la destilación simulada a altas temperaturas por cromatografía gaseosa (AT-DS-CG) [Madhusudan et. al, 1998] presenta problemas de descomposición térmica debido a su elevada temperatura operacional.

Otros métodos como destilación simulada por fluido supercrítico (SD-SFC) como los desarrollados por Satou et. al, (2000) son efectuadas con una cantidad pequeña de muestra; el inconveniente con los anteriores análisis es que no permiten obtener una muestra representativa en cada etapa para ser analizada, y cada una depende de la finalidad con la que se pretenda analizar el tipo de muestra: el método [ASTM D2887, 2001] para fracciones de petróleo hasta 540 °C, el método [ASTM 3710, 1995] para fracciones de gasolina, el método ASTM D 5307 para crudos [Roussus; Fitzgerald, 2000], y el método ASTM D6352 (2004) es válido para fracciones del petróleo para intervalos de 174 hasta 700°C.

Fregorente L et. al., (2006), empleó el proceso de destilación molecular centrífugo para separar productos de glicerol con la finalidad de concentrar monoglicéridos, emulsificantes, los cuales son parte de la base en la industria alimenticia, farmacéutica y cosmética , permitiendo de esta manera concentrar hasta el 60% en peso de mologliceridos empleando destilación molecular, evidenciando de esta manera resultados satisfactorios.

Winter et. al., (2007) efectuó una caracterización básica a corrientes de fondos de vacío y residuos atmosféricos para crudos brasileros de hasta 12°API, concluyendo que las fracciones provenientes pueden ser empleadas en otros ámbitos como la

producción de nano tubos de carbón con algunas modificaciones que deberían realizarse en cuanto a su estructura química.

*Sbaite et. al.*, (2005) y *Winter et. al.*, (2007) realizaron trabajos de fraccionamiento de residuos de crudos - “Lubricantes” Brasileños. Los cortes fueron usados para evaluación de curvas de punto de ebullición verdadero, cuyas corrientes de residuos fueron evaluadas con análisis de: penetración, viscosidad y punto de fluidez para evaluación de asfaltos.

*Sbaite et. al.*, (2005) presenta una correlación que llaman FRAMOL a partir de la evaluación de cuatro crudos como caso estudio, que convierte la temperatura de operación del destilador molecular a temperatura Equivalente (AET). En este trabajo es importante aclarar que esta correlación es desarrollada teniendo en cuenta la geometría y condiciones operacionales propias del destilador molecular importado de la marca UIC- GmbH, para el procesamiento de fondos de vacío brasileños; en donde en comparación con los F.V colombianos, estos son mucho más pesados y se acercan a una gravedad API de cero . En lo que respecta a crudos en on-shore, es importante aclarar que en la escala convencional de grados API el CERO es el valor mínimo de la escala definida para gravedad API establecida por el AMERICAN PETROLEUM INSTITUTE.

*Maciel et. al.*, (2006) describen la experimentación para el procesamiento de dos crudos brasileños y en cada experimento muestran que la temperatura del destilador molecular es la variable más influyente y tiene un efecto significativo respecto a la variable de porcentaje (%) de destilado obtenido. En esta investigación fueron procesados dos residuos brasileños y se determinó el peso molecular empleando el análisis de osmometría de presión de vapor.

*López M.*, (2008) desarrolló la caracterización de las corrientes de proceso de destilación molecular para fracciones pesadas del petróleo y la estimación de curvas (TBP) para crudos brasileños, en esta investigación no se empleó un método matemático para la extensión de curvas, labor que fue desarrollada en la presente investigación que será de utilidad en los recortes efectuados en los planes maestros de recortes de crudos en la modernización de las refinerías colombianas.

*Zúñiga et. al.*, (2009) desarrolló una simulación del proceso de destilación molecular empleando diferencias finitas como planteamiento de la solución a las ecuaciones de balance de masa y energía planteadas para una carga estudio, para lo cual determinó experimentalmente algunas propiedades fisicoquímicas ( capacidad calorífica , entalpia de vaporización , conductividad térmica) para el uso en el modelo propuesto.

*Zúñiga et. al.*, (2012) desarrolló un modelo que permitió a través de análisis de sensibilidad de variables, determinar rendimientos en un destilador molecular para el procesamiento residuos brasileños. Sugiriendo como resultado las variables presión de vacío y temperatura del evaporador como variables significativas en el proceso.

En trabajos mencionados se emplearon fondos de vacío de crudos pesados brasileiros de 12°API [Zúñiga et. al., (2012)], adicionalmente se determinó una ecuación empírica en función de las condiciones del destilador molecular con unas dimensiones y geometría de construcción particulares para definir las temperaturas atmosféricas equivalentes [Santos et. al., (2005)], [López et. al., (2011)].

Pero, los crudos colombianos son aún más pesados, como por ejemplo el crudo San Fernando con un grado API de 8°, crudo Rubiales con un grado API de 10° con respecto a crudos brasileiros pesados conocidos como el Crudo Pez Grau con 10° [Sbaite et. al., 2005].

Para cada petrolera encargada de la refinación de sus crudos producidos como ocurre en Colombia, es de gran importancia conocer las restricciones operacionales en términos de las propiedades fisicoquímicas de interés para las cargas que se van a procesar incluyendo mezclas de las mismas tanto de escenarios actuales como de escenarios futuros. En consecuencia, para las refinerías de Barrancabermeja y Reficar-Cartagena dentro del desarrollo de su plan de modernización en ejecución, es de gran interés el fraccionamiento de fondos de vacío de crudos colombianos para estimar distribución de propiedades fisicoquímicas en cortes superiores a los alcanzados normalmente de 550°C; y además la realización de un rigurosa caracterización fisicoquímica a las fracciones obtenidas.

De acuerdo a lo anterior, la presente investigación desarrollada en el Convenio 02-2011 entre el Centro de Innovación y Tecnología de Ecopetrol S.A – Instituto Colombiano del Petróleo (I.C.P) y la Universidad Industrial de Santander; tiene el propósito de ejecución de la fase correspondiente al fraccionamiento de fondos de vacío colombianos empleando el proceso de destilación molecular configuración película descendente para la extensión de curvas TBP y el desarrollo de caracterización básica (azufre, CCR, Viscosidad, Densidad) teniendo en cuenta que se están desarrollando estudios de maestría [Moreno et. al., (2011)] y doctorado [Chacon et. al., (2013)] paralelos y dedicados a caracterización fisicoquímica y estructural rigurosa de las fracciones obtenidas. Esta investigación apuntó a ampliar el perfil de propiedades (azufre total, Residuo de carbón micro (CCR)) para las fracciones más pesadas de crudos colombianos como lo es el fondo de vacío; de tal manera que esta caracterización sirva como input para la planeación de dietas a ser incluidas dentro del plan de modernización de las refinerías de Barrancabermeja y Reficar – Cartagena.

Todo lo anteriormente mencionado, justifica el desarrollo de una metodología del fraccionamiento de fondos de vacío basada en la técnica de Destilación Molecular empleando un equipo con capacidades necesarias para el estudio de fondos de vacío de los crudos colombianos. El desarrollo de una metodología para la caracterización de fracciones pesadas del petróleo y consecuentemente despliegue de un procedimiento para la extensión de la curva TBP por encima de las temperaturas de ebullición de 565°C, tienen por tanto un impacto decisivo para un mejor aprovechamiento de fracciones pesadas de petróleos colombianos; teniendo en cuenta que esta fracción del crudo como lo es el fondo de vacío corresponde a un

porcentaje comprendido entre el 40 y el 50% del rendimiento en peso de crudos pesados colombianos. Como consecuencia, el fraccionamiento de fondos de vacío se efectuó empleando el proceso de destilación molecular de configuración de película descendente a modo de permitir en trabajos paralelos a éste, la ampliación del conocimiento del perfil de propiedades de interés en refinería empleando técnicas analíticas como RMN [Moreno et. al., 2011], entre otras; para entender más a fondo lo referente a las estructuras químicas.

El presente escrito se redactó por secciones de modo que al inicio de cada sección se relaciona un breve estado del arte a modo de poder contextualizar y diferenciar los aportes hasta el momento efectuados en los tópicos específicos de interés que se tratan en esta investigación, al igual que los aportes realizados en cada sección como desarrollo de la presente investigación, en estos términos las secciones se definieron de la siguiente manera:

- Estimación de AET en fraccionamiento de F.V colombianos (Sección 9).
- Extensión de curvas TBP empleando funciones de probabilidad (Sección 10).
- Caracterización fisicoquímica de F.V y Fracciones para evaluación de distribución de propiedades fisicoquímicas (Sección 11).

### 3.- PLANTEAMIENTO DEL ESTUDIO.

En esta investigación se fraccionaron tres muestras de F.V de crudos pesados y extra pesados colombianos empleando una planta piloto de destilación molecular de película descendente (DMPD) modelo KD-6 fabricada por Chemtech Services Inc.; con el fin de desarrollar una metodología a partir de diseños experimentales, que permitió entender la influencia y el aporte de cada una de las variables del proceso sobre el fraccionamiento de las muestras de crudos de interés. También; fue desarrollado un modelo empírico que permitió la determinación de la temperatura atmosférica equivalente (AET, conocida por sus siglas en inglés), con las condiciones propias requeridas de la unidad para el procesamiento de tres fondos de vacío representativos colombianos. Todo lo anterior se realizó con el objetivo de definir una metodología basada en ensayos experimentales para la extensión de las curvas TBP (True Boiling Point por sus siglas en inglés o curva de Punto de Ebullición Verdadero P.E.V.), de crudos colombianos, para su posterior caracterización fisicoquímica y estimación de la distribución de propiedades de interés.

La obtención de la curva de destilación TBP es una de las técnicas experimentales más comunes en la estimación de rendimientos de productos que serán procesados y obtenidos en un esquema de refinación. La curva TBP junto con la caracterización fisicoquímica, genera información importante para desarrollar los modelos termodinámicos y fenomenológicos en las unidades de refinación en general, obteniendo como variables de respuesta las condiciones operacionales adecuadas para la obtención de una fracción (o fracciones) con una composición y propiedades fisicoquímicas específicas. En la actualidad con la evolución de los paquetes computacionales, modelos termodinámicos y matemáticos pueden ser estimadas la composición y las propiedades de corrientes de interés en términos de la TBP calculada, de aquí el interés por definir las TBP y las temperaturas atmosféricas equivalentes (AET por sus siglas en inglés) de las fracciones obtenidas.

Los métodos para la construcción de curvas TBP se realizan a partir de los resultados obtenidos en términos de Temperatura de ebullición y rendimiento obtenido de determinada fracción del petróleo, empleando los procedimientos de fraccionamiento descritos en las Normas ASTM D2892 y ASTM D5236. El primer método es satisfactorio para la destilación de crudos de hasta 400°C denominado destilación atmosférica, el segundo método es realizado al vacío utilizando como producto el fondo obtenido de la destilación atmosférica con puntos de ebullición por encima de 400°C. Sin embargo, este último método aplica solo a petróleos con una temperatura atmosférica equivalente (AET) a 565°C; lo que hace que sea necesaria la implementación de una metodología de estimación de temperaturas equivalentes y de extensión de curvas TBP de tipo experimental superiores a 565°C para los fondos de vacío de crudos pesados y extra pesados colombianos de interés, en función de las condiciones operacionales propias del Destilador Molecular existente, para así lograr obtener una caracterización fisicoquímica propia del fraccionamiento de las tres muestras de crudos representativos colombianos.

De igual manera, se hace necesario el desarrollo de una metodología de extensión de curvas TBP para las fracciones obtenidas la cual debe combinar el proceso de destilación molecular con el método cromatográfico de destilación simulada a alta temperatura cuyo procedimiento es definido en detalle en la norma ASTM D7169, de modo que ambos procesos se complementen. Emplear la técnica de destilación molecular permite recolectar suficiente muestra para caracterizar los cortes donde se ha efectuado la extensión de la curva TBP; lo que finalmente permite generar un mayor conocimiento sobre la fracción más pesada (F.V) de los crudos de interés, a través del cálculo de las temperaturas atmosféricas equivalentes propias del procesamiento de los F.V de crudos pesados y extra-pesados.

La caracterización fisicoquímica de la fracción más pesada del crudo definida como el fondo de vacío, puede ser realizada a las fracciones obtenidas como resultado del fraccionamiento realizado empleando destilación molecular, representando un primer avance en el estudio de fondos de vacío colombianos para complementar y ampliar estudios en lo que respecta a definición de parámetros moleculares y estructurales a partir de técnicas especializadas como lo es la espectrometría de masas con resonancia iónica ciclótrón por transformada de fourier (FT-ICR-MS) que se desarrollan en los estudios en curso por *Leon et. al.*, (2013).

Lo anterior con el objeto de que la información obtenida pueda ser la base para establecer propiedades fisicoquímicas, termodinámicas calculadas a partir de estructuras químicas que puedan servir como base para el planteamiento y como variables para el desarrollo de los modelos matemáticos rigurosos planteados en las ecuaciones de balance de masa y energía, que permitirán evaluar y definir condiciones operacionales de las unidades de refinación que utilizan el fondo de vacío como carga (Demex, Coking). La caracterización detallada del fondo de vacío es una de las variables fundamentales para el replanteamiento de nuevas tecnologías (Upgrading de crudos pesados) y para la evaluación de procesos de refinación actuales; incluso, una caracterización fisicoquímica es la base para la definición de nuevas aplicaciones del fondo de vacío.

#### **4.- HIPÓTESIS.**

Es posible realizar el fraccionamiento de fondos de vacío de crudos pesados y extra pesados colombianos empleando el proceso de destilación molecular, para establecer un modelo empírico, con el cual sea posible determinar las temperaturas equivalentes atmosféricas (AET), que permita el desarrollo de una metodología experimental de extensión de los esquemas de caracterización de crudos tipo assay.

#### **5.- OBJETIVO GENERAL.**

Determinar experimentalmente las condiciones operacionales que permitan el procesamiento de tres Fondos de Vacío de crudos representativos colombianos en un destilador molecular de configuración tipo película descendente, con el fin de establecer un modelo empírico para temperaturas de corte atmosféricas equivalentes (A.E.T) superiores a 565°C; y desarrollar una metodología experimental de extensión de las curvas TBP (true boiling point) y caracterización fisicoquímica básica de crudos.

#### **6.- OBJETIVOS ESPECÍFICOS.**

1.-Diseñar y realizar una experimentación con corridas de planta piloto en un destilador molecular tipo película descendente y establecer un modelo empírico multivariado en función del rendimiento de destilado con el fin de identificar y establecer condiciones operativas necesarias para el procesamiento de tres (3) fondos de vacío caso estudio de crudos pesados colombianos.

2.-Determinar experimentalmente la temperatura atmosférica equivalente (AET) para tres (3) fondos de vacío caso estudio en función de las condiciones de operación definidas para tres temperaturas en intervalo entere 565°C, hasta la temperatura máxima posible (definida por limitación del destilador molecular).

3.-Desarrollar una metodología experimental que permita definir los puntos de extensión de la curva TBP en tres (3) fondos de vacío para temperaturas superiores a los 565°C (AET) hasta la temperatura máxima posible alcanzada por el destilador molecular.

4.-Realizar la caracterización física (viscosidad y densidad) química (azufre elemental, CCR) de los productos destilados y residuos obtenidos del fraccionamiento de tres (3) fondos de vacío colombianos, con el fin de estimar la distribución de las propiedades en los puntos de extensión TBP (en intervalo de temperaturas entere 565°C hasta la temperatura máxima posible).

## **7.-METODOLOGÍA.**

Las distintas actividades del proyecto están definidas en términos generales según la metodología descrita a continuación para el desarrollo de los objetivos específicos establecidos. A continuación se enuncia la secuencia de las etapas de trabajo para elaborar el planteamiento del problema, definir un desarrollo metodológico, ejecutar los ensayos experimentales y analizar los resultados obtenidos durante la presente investigación.

### **7.1.- Revisión Bibliográfica.**

Comprende la búsqueda, selección y adquisición de la información requerida para el desarrollo de esta investigación. Se revisó lo relacionado con los temas de interés disponible en libros, artículos y patentes actualizados, en lo concerniente a fraccionamiento de fondos de vacío empleando Destilación Molecular (SPD por sus siglas en inglés Short path distiller) y a la caracterización fisicoquímica de Fracciones extra pesadas, extensión de curvas PEV. Una vez obtenida la información se procedió a su revisión haciendo énfasis en aspectos conceptuales en el diseño de experimentos para procesos multivariables.

### **7.2.- Definición de crudos de interés.**

Para la definición de los tres crudos que fueron materia de estudio, se tuvo en cuenta la disponibilidad y el interés de su fraccionamiento para el desarrollo de estudios de caracterización paralelos que son efectuados en el Instituto Colombiano del petróleo (ICP) y para el departamento de caracterización de crudos de Ecopetrol S.A. Además, teniendo en cuenta que serían crudos base en su producción y refinación actual, éstos se escogieron de acuerdo a sus propiedades fisicoquímicas de interés en términos del esquema de refinación actual para Ecopetrol S.A.

### **7.3.- Planteamiento y desarrollo del diseño experimental con corridas en planta piloto DMPD.**

Al ser un proceso multivariado, implica definir mediante diseños experimentales un número de corridas iniciales en la planta piloto de destilación molecular localizada en el Instituto Colombiano del Petróleo (I.C.P) en el laboratorio de plantas piloto. Para definir las condiciones operativas adecuadas que permitan el procesamiento de este tipo de cargas y que a su vez con estas condiciones se puedan formular correlaciones estadísticas; inicialmente se tomarán como variables independientes: el flujo másico de entrada al sistema el cual es definido en términos de la frecuencia del motor de la bomba de alimento (Hz), la velocidad de agitación (RPM), la temperatura del evaporador (TDM), la temperatura del condensador (T.C); considerando un valor de presión de vacío en el sistema constante de  $1 \cdot 10^{-2}$  torr. En la sección 8 del presente

documento se describe en detalle lo relacionado con el desarrollo del diseño y desarrollo experimental.

#### **7.4.- Desarrollo de metodología para el desarrollo de la correlación AET-ICP MOLDIST**

Las fracciones del petróleo son definidas en términos de intervalos de puntos de ebullición; además dentro de este intervalo, son definidas diversas propiedades físicas y químicas de interés para cada fracción, y toda esta información consolidada se conoce como "Assay". Cada "Assay" es único para cada crudo y es de gran utilidad para definir la calidad de cada fracción en términos de sus propiedades fisicoquímicas, las cuales funcionan como el "input" para el desarrollo de modelos matemáticos, termodinámicos y fenomenológicos en el diseño y estimación de condiciones operacionales dentro de las unidades de refinación. Teniendo en cuenta que en el fraccionamiento de fondos de vacío se requieren definir las fracciones obtenidas en términos de intervalos de temperaturas de ebullición para las condiciones operaciones propias del destilador molecular modelo KD-6; fue desarrollada una metodología para establecer una correlación que permita calcular temperaturas atmosféricas equivalentes (AET) en términos de la variable (o variables) definida (s) como significativa (s) en la experimentación realizada. En el Capítulo 2 En la sección 9 se presenta el desarrollo de la metodología para la correlación descrita.

#### **7.5.- Extensión de curvas TBP empleando las funciones de probabilidad Weibull Extreme, Riazi.**

El fraccionamiento en destilación molecular de fondos de vacío de los crudos definidos como caso estudio, posibilita la extensión de curvas de punto de ebullición verdadero (TBP) para intervalos de puntos de ebullición superiores a 510 °C AET, hasta temperaturas cercanas a los 700°AET; en donde este último valor es definido por la limitación del destilador molecular. Para la evaluación, definición y extensión de curvas TBP hasta las temperaturas posibles definidas por limitación del destilador, fue desarrollada una metodología que permite evaluar las tres funciones de probabilidad de 4 y 3 parámetros Weibull Extreme, Weibull, Riazi; y que han mostrado mejor capacidad de ajuste en extensión de curvas de destilación para crudos según los trabajos efectuados por Sánchez et al (2009) y Pereira et al (2010).

Para la evaluación de la capacidad de ajuste de las funciones de probabilidad mencionadas, respecto a los datos de las curvas de destilación obtenidas por cromatografía gaseosa de alta temperatura (**HT-simdis-GC**) de las fracciones de destilados y residuos productos del fraccionamiento de fondos de vacío; se tomaron los parámetros estadísticos de AIC (Akaike), BIC (Bayesiana) desviación estándar, suma de errores mínimos cuadrados y coeficiente de regresión. En cuanto a la definición de las funciones de probabilidad que se tomaron como referencia para realizar la extensión de curvas TBP de los tres crudos caso estudio, se emplearon las curvas TBP obtenidas a partir de los productos de destilación molecular durante el

procesamiento de fondos de vacío. En el capítulo 3 puede apreciar en detalle lo anteriormente mencionado.

#### **7.6.- Desarrollo de Caracterización de propiedades fisicoquímicas básicas de interés para las fracciones obtenidas en los cortes realizados en DMPD.**

Como se mencionó en el numeral 7.4, las fracciones del petróleo son definidas en términos de sus distribuciones de puntos de ebullición, y en consecuencia cada fracción cuenta con una distribución de propiedades físicas y químicas diferentes. Esta particularidad se obtiene debido a que grupos de heteroátomos (como lo son principalmente S, O, N, Ni y V), están asociados a moléculas de hidrocarburos con puntos de ebullición diferentes. Por tal motivo, si se está haciendo un fraccionamiento por puntos de ebullición, es importante conocer las distribuciones de propiedades físicas y químicas de interés en refinación con respecto a las temperaturas atmosféricas equivalentes calculadas a partir de la correlación planteada en esta investigación AET-ICP-MOLDIST, que definirán cada fracción en términos de sus distribuciones de puntos de ebullición. Entre las propiedades más relevantes y de interés para Ecopetrol S.A., se tienen: Azufre elemental, Residuo de carbón micro, Viscosidad cinemática, densidad. Más adelante en la sección 11, se explica en detalle el desarrollo de la caracterización fisicoquímica de las fracciones obtenidas durante la investigación.

#### **7.7.-Definición de crudos y fracciones de interés.**

Las fracciones de interés definidas procedentes de los crudos de caso estudio que fueron empleados para el desarrollo de la fase experimental de esta investigación, fueron definidas con base en la disponibilidad, teniendo en cuenta que estos crudos hacen parte de las dietas actuales de refinería y son objeto de investigaciones paralelas en el centro de investigación en refinación y petroquímica del ICP, de modo tal que las fracciones de interés a ser procesadas en destilación molecular fueron el crudo reducido (CREED) y el fondo de vacío (FV) de los crudos “caso estudio” denominados en esta investigación como *Alfa*, *Beta* y *Gamma*.

Las fracciones de interés (CREED y FV) fueron obtenidas en la Unidad de Destilación Continua (UDC) de Plantas piloto ICP-ECOPETROL S.A.; Como consecuencia de la separación física de hidrocarburos en el procesamiento de un crudo típico en la UDC, se obtienen grupos de moléculas que pueden ser definidas en términos de sus puntos de ebullición a condiciones atmosféricas estándar y de esta manera se definen las fracciones de hidrocarburo en función de sus puntos de ebullición (Ver Figura 5) , de modo que cada crudo caso estudio fue procesado siguiendo la metodología de fraccionamiento descrita en el diagrama de bloques definido en la Figura 6.

En la unidad de refinación de destilación continua, el crudo es procesado usando cuatro torres de destilación y el fondo resultante de la primera torre es el alimento de la segunda, y así consecutivamente hasta llegar a la cuarta columna cuya corriente de entrada o alimento se define como crudo reducido (CREED) y la corriente de fondos

de esta última etapa de fraccionamiento se conoce como fondo de vacío (F.V) (ver figura 6). Las cuatro columnas de destilación tienen especificaciones técnicas según las normas ASTM D-2892 – ASTM D-5236 para llevar a cabo las destilaciones atmosférica y al vacío respectivamente, de modo que la columna 1 opera a presión atmosférica mientras que las columnas 2, 3 y 4 operan a presiones de vacío de 0.13 bares, 4mbar y 0.1 mbar respectivamente. En la Tabla 6 se describe en detalle las corrientes obtenidas del procesamiento en la UDC, relacionando distribución de puntos de ebullición con el nombre comercial de la fracción y su respectiva norma que define el protocolo de fraccionamiento.

Al mismo tiempo, se les realizó a las fracciones estudio de Creed (Ver Tabla 7) y cada crudo caso estudio una caracterización básica para la determinación de las propiedades físicas y químicas de mayor interés en términos de refinación con el fin de poder hacer seguimiento a su fraccionamiento (descrito en el Capítulo 4) empleando el proceso de destilación molecular de configuración película descendente.

**Tabla 6.- Definición de fracciones del petróleo en función de sus distribuciones de puntos de ebullición atmosféricos equivalentes (AET) procesadas en la unidad de destilación continua (UDC).**

Etapa	Corriente de proceso	Distribución de puntos de ebullición (°C)	Nombre comercial de fracción del petróleo	Norma destilación que define el protocolo de fraccionamiento
1	A	IBP-740*	Crudo/petróleo genérico.	ASTM-2892.
	B	IBP-100	Gases licuados del petróleo, Nafta Liviana	ASTM -2892
	C	100+	Fondo atmosférico 100+	ASTM-2892
2	D	100-200	Nafta Pesada.	ASTM-2892
	E	200+	Fondo atmosférico 200+	ASTM-2892
3	F	200-249	Kerosene.	ASTM-2892
		249-315	Acpm liviano.	ASTM-2892
		315-370	Acpm Pesado.	ASTM-2892
	G	370+	Crudo reducido (CREED)	ASTM-2892
4	H	370-427	Gasóleo liviano (GL)	ASTM-5236
		427-482	Gasóleo Medio (GM)	ASTM-5236
		482-510	Gasóleo Pesado.(GP)	ASTM-5236
	I	510+**	Fondo de vacío (FV)	ASTM-5236

\* La corriente A que hace referencia a un petróleo el cual tiene indicado como punto de inicial de ebullición (IBP), debido a que este no es fijo puesto que depende de la naturaleza de cada crudo (Por esta razón se deja indicado). El valor de 740°C se basa en un punto final de ebullición (FBP) definido en el alcance de la norma de cromatografía gaseosa de alta temperatura ASTM -7169. Esto no significa que sea el FBP de un crudo, esta definición de la distribución del punto de ebullición se efectuó a modo de ejercicio para orientar al lector.

\*\* Este valor (510+) varía dependiendo de cada crudo. Existen crudos que pueden ser destilados hasta 550°C.

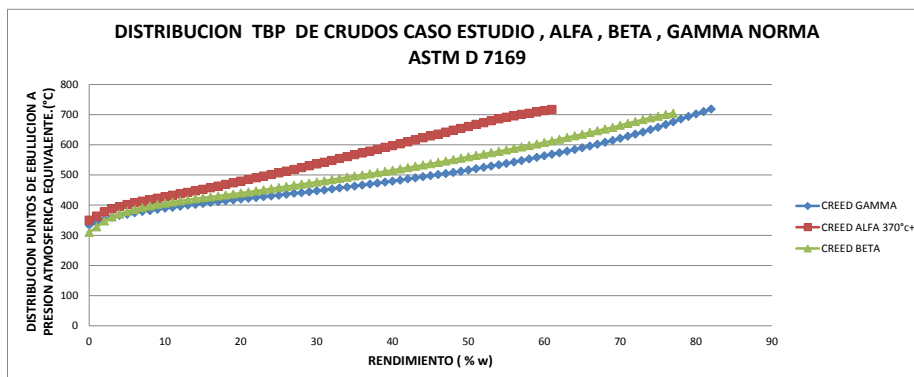


Figura 5.- Distribución de puntos de Ebullición a presión atmosférica equivalente (°C) en función del rendimiento (%) de los CREED caso estudio (curva obtenida empleando la metodología definida en ASTM D-7169 destilación simulada de alta temperatura para fracciones pesadas del petróleo).

Tabla 7.- Propiedades fisicoquímicas de los CREED caso estudio, obtenidos en la planta piloto de Destilación Continua en el Instituto Colombiano del Petróleo Ecopetrol S.A.

Propiedad	Crudo Alfa	CREED Alfa 370°AET+	Crudo Beta	CREED Beta 370°AET+	Crudo Gamma.	CREED Gamma 370°AET+
Residuo de carbón micro (CCR) ASTM-D4530 (% peso)	16.5	23.7	7.31	16.9	4.97	11.9
Azufre Horiba- ASTM D4294 (% peso)	3.25	1.97	1.241	1.63	0.475	0.856
Nitrógeno básico en Hidrocarburos UOP 269 (% peso)		0.1508		0.2142		0.1194
Densidad a 15°C (g/ml) ASTM D-4052	1.0186	1.0423	0.9409	1.0054	0.8762	0.9569
Gravedad API – ASTM D70	<b>7.3</b>	4.1	<b>18.8</b>	9.1	<b>29.9</b>	16.3
Calcio ( mg/Kg)	8.63	12.77	90.65	395	1.05	1.344
Hierro ( mg/kg)	5.86	6.270		46.85		7.038
Sodio ( mg/kg)		61.67		7.004		1.384
Niquel ( mg/kg)	133	154		81.58	37.8	77.66
Vanadio ( mg/kg)	523	690	92.028	92.84	16.1	25.07
Aluminio ( mg/Kg)	5.28	0.569	0.73	3.261	1.61	3.038
Silicio (mg/kg)		0.483		8.130		4.607

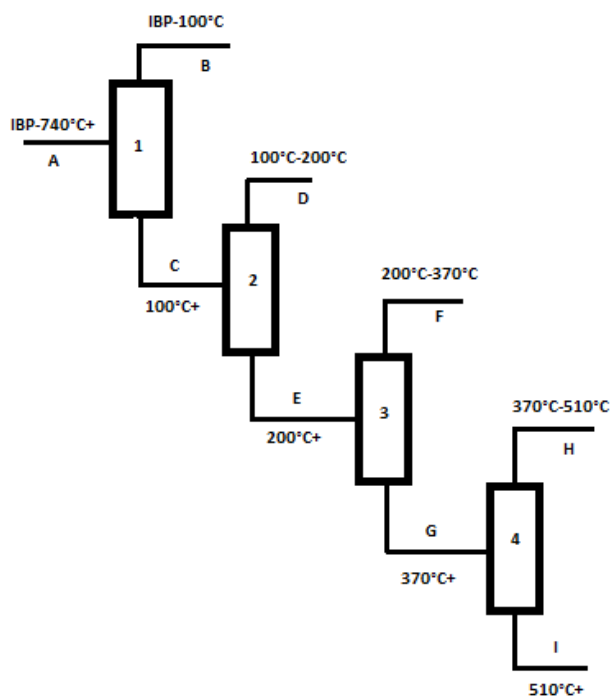


Figura 6.- Diagrama de bloques del fraccionamiento de crudos de interés en la planta piloto de Destilación Continua (UDC) en el laboratorio de plantas piloto del Instituto Colombiano del Petróleo (ICP) de ECOPETROL S.A.

En la Tabla 7 fueron definidas las propiedades de interés para las fracciones de los crudos reducidos a partir de los crudos caso estudio Alfa, Beta y Gamma; los cuales pueden ser definidos en términos de las temperaturas de ebullición (370°AET+). A partir de la caracterización básica definida en la Tabla 7 se establecen acentuadas diferencias en términos de propiedades y que a su vez son propias de la naturaleza de cada crudo. Las propiedades mencionadas definen un crudo en términos de su comercialización, refinación y rentabilidad; de allí la relevancia que tiene caracterizar tanto el crudo como sus fracciones.

**8.- Fraccionamiento de fondos de vacío empleando el proceso de destilación molecular configuración película descendente para la caracterización fisicoquímica y extensión de curvas TBP de assays de crudos colombianos.**

## **8.1 Diseño Experimental para la Definición de Variables y Condiciones de Procesamiento Significativas y para la Obtención Máxima de Destilados Empleando Destilación Molecular para Fracciones de Crudo Reducido y Fondos de Vacío.**

El diseño de experimentos es una metodología empleada en diversos ámbitos científicos. Es posible realizar análisis estadísticos en varios tipos de aplicaciones experimentales. En términos generales, un modelo estadístico basado en la experimentación puede predecir: 1) si las variables de entrada definidas son significativas en función de la variable respuesta planteada, 2) si el experimento se efectuó adecuadamente o no y 3) si el modelo matemático planteado que relaciona las variables experimentales es significativo o no dentro de un marco de referencia establecido por el investigador.

Como resultado, un diseño experimental permite analizar, plantear y determinar cuáles variables serán de entrada, la interacción entre ellas y sus valores operacionales como función de una o varias variables respuesta. En sí, un modelo experimental es la base del planteamiento de modelos más rigurosos y detallados [Calado M et. al., (2003)]

En el caso del proceso de destilación molecular de configuración de película descendente (DMPD), la variable de respuesta definida corresponde al porcentaje en peso (%w) de destilado, que servirá como base para el desarrollo de esta investigación en donde se busca maximizar la obtención de destilados. El porcentaje en peso (%w) de destilado tiene gran importancia en la construcción y evaluación de curvas de punto de ebullición verdadero (TBP).

En el proceso de DMPD existe más de una variable independiente, como se explicó en la sección 2 referente a la descripción del proceso. De modo que en los diseños experimentales planteados para determinación de variables significativas en términos del porcentaje de destilado, fueron realizadas corridas en la planta piloto DMPD modelo KD6 del ICP de ECOPETROL S.A.

El estudio de la influencia de variables operacionales en el proceso de DMPD ha sido materia de estudio de diversos investigadores. En las investigaciones realizadas por *Ján Cvengros et. al., (2000)*, se estudió el efecto de la temperatura del alimento sobre la eficiencia de un DMPD, definida en términos de % de recuperación del producto de interés. En este estudio fue analizado el efecto de la temperatura de alimentación en la evaluación del perfil de temperatura en la película de líquido que desciende por las paredes internas del evaporador a diferentes temperaturas. La temperatura del

evaporador afecta directamente a las moléculas que se vaporizan y que posteriormente se condensan, modificando así la eficiencia de separación definida en términos de las moléculas que debieron ser evaporadas y condensadas para ser recuperadas en la corriente de destilados.

A pesar de que no fue empleada una carga de hidrocarburo (fondo de vacío) como la que se usó en esta investigación, el estudio desarrollado por *Cvengros et. al.*, (2000) empleó DI-n-butylphthalate (DBP) que fue procesado en un destilador con configuración de película descendente con una distancia entre el evaporador y el condensador de 30 mm. Puesto que la única carga utilizada fue el DBP, hubo la posibilidad de analizar variables que tienen afectación sobre la eficiencia del destilador, y que son influenciadas a su vez por la temperatura de alimentación.

Las variables de interés mencionadas influenciadas por la temperatura de alimentación son:

- 1) El perfil de la temperatura de líquido en las paredes del evaporador.
- 2) El espesor de película después del planteamiento de un modelo matemático riguroso basado en las ecuaciones de Boltzman para describir la transferencia de masa en la fase vapor.
- 3) La ecuación de Navier Stokes para describir el flujo de la película teniendo en cuenta la fuerza de gravedad.
- 4) El balance de energía.

Todas estas variables fueron propuestas en los estudios realizados por *Lutizan et. al.*, (1998), donde se plantearon en términos de algunas propiedades fisicoquímicas del Dibutylftalato como conductividad térmica, densidad, peso molecular, capacidad calorífica, viscosidad, entre otras.

En la Figura 7 se presenta la relación del espesor de película en función de longitud del evaporador para diferentes temperaturas de alimento [*Ján Cvengros et. al.*, (2000)], en donde la temperatura de alimento se define como  $T_f$  y el espesor de película es  $h_1$ . En la figura se puede observar que la región de las asíntotas (que se interpretan como valores de temperatura constante de la película de líquido que desciende por las paredes internas del evaporador) se reducen hasta lograr un valor constante a medida que disminuye el espesor de película del fluido que desciende por las paredes internas del evaporador, prácticamente cuando se ha recorrido una longitud en el evaporador inferior a un valor de 0,01m (Z en la Figura 7). De esta manera, evidenciando que valores de la temperatura de alimentación ( $T_f$ ) inferiores ( $85^\circ\text{C}$ ) a las temperaturas del evaporador ( $90$  y  $100^\circ\text{C}$ ) manteniendo las demás condiciones operacionales del destilador como lo son flujo de alimento y temperatura del condensador, se favorece la obtención de destilados para el procesamiento del dibutiftalato.

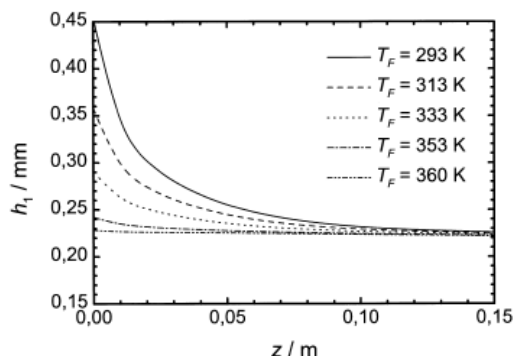


Figura 7. Espesor de película ( $h_1$ ) en función de longitud del evaporador ( $z$ ) para diferentes temperaturas de alimento ( $T_f$ ) by Ján Cvengros et AL 2000.

Posteriormente, en estudios hechos por Santos et. al., (2005) referentes a experimentaciones realizadas en el fraccionamiento de cortes de petróleo (crudos reducidos y fondos de vacío), empleando destilación molecular de configuración de película descendente; define y evalúa la temperatura de alimento como variable independiente para un nivel de 80°C hasta 100°C, demostrando que no tiene una significancia basada en la evaluación del test P estadístico para esta variable en el fraccionamiento de crudos reducidos y fondos de vacío provenientes de crudos típicos Brasileños.

Para la caracterización de fracciones pesadas del petróleo obtenidas por Destilación molecular, Winter et. al., (2007) realizó un diseño experimental para definir la significancia de la variable temperatura sobre un barrido más amplio respecto al realizado por Santos et. al., (2005) correspondiente a un nivel inferior de 80°C hasta 200°C; concluyendo que a pesar de que se amplía el rango en los niveles de experimentación no se tiene una influencia significativa en la obtención de fracciones livianas en la destilación de fondos de vacío brasileños.

Rocha et. al., (2008) desarrolló una experimentación en el mismo destilador empleado por Santos et. al., (2005) y Winter et. al., (2007) para la obtención de corrientes de proceso que permitan la extensión de curvas de punto de ebullición verdadero, pero en este caso solo se tuvieron en cuenta los rendimientos de las fracciones. En la obtención de los productos de interés fue desarrollada una experimentación basada en el planteamiento de diseños factoriales que permitieron corroborar que la temperatura de alimentación puede mantenerse constante dentro del intervalo de valores desde 100 hasta 200°C, sin afectar significativamente la variable respuesta definida como porcentaje (%) de destilado.

En la presente investigación fueron evaluadas las variables independientes de Temperatura del evaporador (TDM), las Revoluciones por minuto (RPM) de la canastilla de sujeción de los rollers, el flujo de carga y se incluyó la temperatura del condensador para definir el grado de significancia de estas variables y el valor experimental que permita la obtención de mayor cantidad de destilados teniendo en

cuenta paralelamente la condición de temperatura en el condensador, posibilitando el procesamiento de fracciones del petróleo y fondos de vacío.

A su vez, la variable de temperatura de alimentación se mantuvo constante en 150°C para asegurar los valores de viscosidad de la carga superiores a 3000 cSt que garanticen la correcta operación de la bomba de engranajes empleada en la sección de entrada de carga a la unidad. La bomba de carga cuenta con un sistema de calentamiento a través de un baño termostático de recirculación cuyo set point máximo es de 200°C; por tanto una temperatura de alimento de 150 °C garantiza la operabilidad del equipo en modo continuo.

No fue posible la variación de la temperatura del flujo de alimentación a la unidad puesto que no se contó con un sistema de agitación controlada para asegurar la transferencia de calor por convección del fluido del baño hacia las paredes del recipiente, y a su vez a la carga contenida en el mismo, lo cual conllevaría a un tiempo adicional en cada corrida si se tiene en cuenta que las demás variables independientes (Temperatura de Evaporador, Temperatura del condensador, Flujo de carga, RPM de la canastilla de sujeción de los rollers) tienen un tiempo de respuesta relativamente rápido (30 minutos) para llegar al siguiente set point definido en el diseño experimental.

La variable flujo se definió en términos de la frecuencia de la bomba de alimento, teniendo en cuenta que esta fue la variable con la que se programó el variador de velocidad de la bomba empleada para alimento del proceso la curva de calibración que permite estimar flujo másico en función de la frecuencia es referenciada en el anexo 1 . Es posible construir una curva para cada fracción con el fin de determinar el flujo volumétrico desplazado por la misma, teniendo como valor de conversión de flujo másico a volumétrico la densidad de cada fracción a la temperatura definida para el proceso (150°C).

Generalmente al definir un modelo estadístico se busca establecer una expresión matemática que relacione la variable respuesta en función de la(s) variable(s) independiente(s) significativa(s). Así mismo, para la definición de las condiciones operacionales que permitieron el fraccionamiento de cortes a partir de crudos colombianos mediante la destilación molecular, se contemplaron los respectivos diseños experimentales desarrollados en tres secciones definidas como:

- **Fraccionamiento de crudos reducidos (Creed): (Diseño experimental factorial - Screening).**
- **Fraccionamiento de fondos de vacío (F.V): Diseño experimental factorial-Screening.**
- **Fraccionamiento de fondos de vacío (F.V): Diseño factorial Estrella o Compuesto central.**

Cada uno de estos diseños se describe en detalle a continuación, y se define el planteamiento de la experimentación y los análisis realizados para el fraccionamiento de crudos reducidos y fondos de vacío de los crudos de interés.

- **Diseños factoriales Screening  $m^n + L$  puntos centrales**

Los diseños factoriales de tipo  $m^n$  son de utilidad en investigaciones preliminares, con el fin de determinar en un proceso multivariado cuáles son las variables independientes que afectan significativamente la variable respuesta. Como ejemplo, el diseño factorial del tipo  $2^3$  involucra tres variables independientes y cada una se clasifica en dos niveles distintos.

El interés del diseño experimental es identificar variables independientes que sean relativamente sencillas de manipular y que permitan establecer posibles combinaciones, que sean cuantificables de manera cualitativa o cuantitativa en el tiempo respecto a la variable de respuesta definida por el investigador [Neto et al., (2003)]. En el proceso de destilación molecular se define el porcentaje en peso (%w) de destilado y el residuo como variables de respuesta, teniendo en cuenta que es de interés conocer la cantidad máxima de producto (% w de destilado) que se puede tener en función de cada una de las variables independientes del proceso.

El diseño experimental busca definir las combinaciones posibles entre las variables independientes con sus respectivos niveles. Por ejemplo, para un número de dos variables con dos niveles, es necesario que por lo menos haya cuatro combinaciones ( $2^2 = 4$ ) para que el diseño experimental se considere como factorial definido. Si el diseño experimental que se desarrollara tiene tres (3) variables independientes utilizando dos niveles distintos, serían necesarias ocho (8) combinaciones ( $2^3 = 8$ ) para establecer un diseño experimental factorial definido.

Es de aclarar que estas combinaciones representan un mínimo necesario para que sea realizado el diseño experimental. Para el caso en el que se desee evaluar un error experimental asociado a la experimentación realizada, se hace necesario definir un número adicional de corridas. Particularmente, las corridas adicionales definen el error experimental que puede ser definido como la desviación estándar de la repetibilidad. El nivel central (definido como Cero "0", ver Figura 8) se refiere a un valor intermedio entre dos niveles: el máximo y mínimo en cada variable independiente.

Si se trabaja con tres niveles diferentes en cada variable independiente se verifica si es necesario el ajuste en el modelo estadístico propuesto. Por tal motivo, durante el desarrollo de esta investigación se buscó definir experimentalmente el tipo de diseño factorial adecuado del tipo  $m^n$  con L puntos centrales de modo que el error asociado a la experimentación será determinado con base en el número de puntos centrales (L) establecidos para cada caso, teniendo en cuenta el número de variables independientes y la variable de respuesta en porcentaje de destilado.

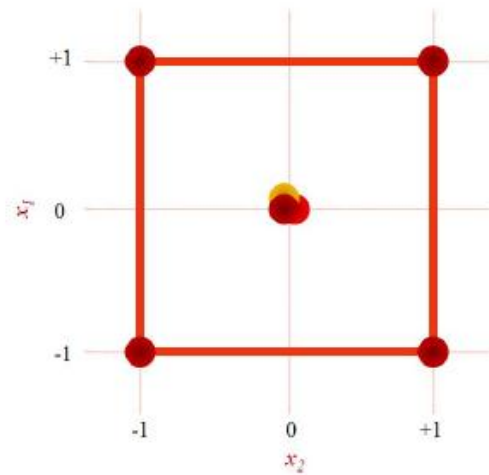


Figura 8 . Diseño factorial Screening configuración  $m^n$  con L puntos centrales

Dónde:

- $X_1$ : Representa la variable independiente 1.
- $X_2$ : Representa la variable independiente 2.

Cada combinación entre los niveles de cada variable independiente, representa una corrida experimental. En la Figura 8 se establece un diseño factorial  $2^2 + 3$ , en donde cada corrida está definida por los cuatro círculos en rojo y que representan un diseño factorial screening de configuración  $2^2$ , siendo L el número de puntos centrales igual a 3, para un total de 7 corridas.

Los niveles son representados en diseños experimentales a través de una normalización de cada variable independiente. En otras palabras, los niveles son obtenidos estadísticamente a través de la conversión del valor real de cada variable independiente para un valor asignado. En la literatura generalmente se definen los niveles de la siguiente forma: 1) nivel mínimo (representado en la Figura 8) denominado como nivel inferior (-1), 2) puntos centrales - definidos por cero "0" - y 3) nivel máximo o nivel superior (+1).

En cuando al análisis de resultados obtenidos de la experimentación, los efectos de las variables independientes sobre las variables respuesta pueden clasificarse en dos tipos: Efecto Principal y Efecto de Interacción. El efecto principal evalúa la influencia de cada variable independiente sobre la variable de respuesta, y el efecto de interacción evalúa cuando dos variables independientes influyen de manera conjunta la variable respuesta. Finalmente, aquellos efectos significativos definen el modelo estadístico de cada diseño experimental, de tal manera que con este tipo de diseño sea posible evaluar matemáticamente el comportamiento de las variables independientes que tienen mayor incidencia respecto a la variable respuesta. El

modelo estadístico es obtenido empleando un análisis de regresión, conocido como técnica de ajuste por mínimos cuadrados, de modo tal que una curva es trazada a lo largo de los puntos predichos por la variable respuesta en función de las variables independientes, empleando la correlación estadística planteada.

- **Diseños factoriales de configuración axial compuesto central –estrella.**

El diseño factorial de configuración axial, también conocido en la literatura como diseño factorial estrella, corresponde a un diseño factorial más detallado que un diseño factorial  $m^n$  con 3 puntos centrales. En este último, cada variable independiente hace el barrido para dos niveles (Inferior y Superior) y para un nivel central, lo que permite verificar la linealidad del modelo, teniendo en cuenta que cada variable independiente tomará valores distintos dispuestos en tres niveles siendo posible verificar si el modelo está bien ajustado.

El diseño factorial de configuración axial es más detallado, teniendo en cuenta que cada variable independiente barre cinco niveles distintos en vez de tres, tratándose por lo tanto de un diseño experimental más completo frente al tipo  $m^n$ . Este diseño permite obtener un modelo bastante consistente de la variable respuesta, mediante variaciones lineales y cuadráticas de las variables independientes en estudio.

El diseño factorial de configuración axial es diferente del diseño factorial  $m^n$  debido al incremento de los niveles axiales en cada variable independiente, como se puede observar en la Figura 9, en donde la configuración de tipo axial se origina a través de un giro de  $45^\circ$  con respecto al diseño factorial  $m^n$ , generando así una orientación ortogonal [Neto et. al., 2003].

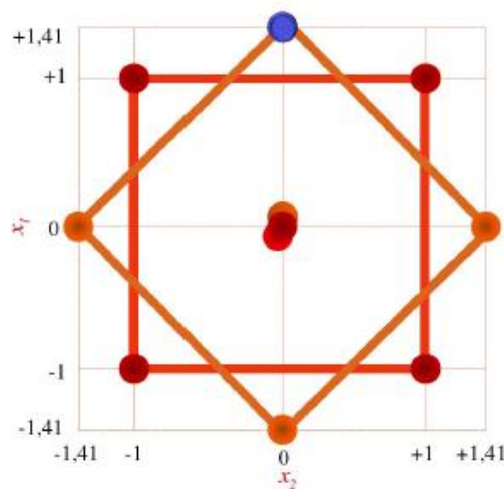


Figura 9. Diseño factorial de configuración axial con tres puntos centrales.

Dónde:

$X_1$ : Representa la variable independiente flujo

$X_2$ : Representa la variable independiente Temperatura del Evaporador

A través de esta nueva configuración tipo estrella, los niveles axiales fijan una distancia geométrica desde el punto central equivalente a un diámetro de un cuadrado de arista unitaria, cuyo valor es del orden de 1.4142 unidades codificadas. Todos los ensayos están a una misma distancia de nivel central como está representado en la Figura 9.

Empleando esta distribución geométrica se definen los nuevos niveles del diseño experimental factorial de configuración axial o estrella, en donde se cuenta con el axial superior (+1.4142), el axial inferior (-1.4142) y con los niveles inferiores (-1) y superiores (+1). Los dos niveles axiales incrementan de acuerdo a la Figura 9, de modo que en términos de número de corridas, el diseño compuesto central o estrella involucra cuatro corridas más que el diseño factorial Screening de configuración  $m^n$  con L puntos centrales.

Para la definición de las variables de interés que afectan el proceso de destilación molecular de configuración de película descendente, inicialmente se tomaron como referencia las variables definidas en estudios concernientes al fraccionamiento de fondos de vacío de crudos brasileiros hechas por *Sbaite et. al.*, (2005) y *Lopez et. al.*, (2011); tomando de cada uno respectivamente las variables de: Temperatura del evaporador (TDM), revoluciones por minuto (RMP) de la canastilla de sujeción de los rollers y Flujo. Adicionalmente, en esta investigación fue considerada la temperatura del condensador teniendo presente que la transferencia de masa de las moléculas evaporadas desde la superficie de evaporación hasta la superficie de condensación está influenciada por los gradientes de temperatura existentes en entre las superficies de evaporación y de condensación, siendo estos hechos importantes para considerar el análisis del comportamiento de esta variable independiente.

La experimentación realizada fue desarrollada en dos etapas principales definidas como: I. Planteamiento y Desarrollo Experimental y II. Análisis y Diseño Experimental; las cuales son definidas a continuación e ilustradas en forma secuencial en la Figura 10.

## **8.2 Metodología, Diseño y Desarrollo Experimental para el Fraccionamiento de Crudos Reducidos (Creed) y Fondos de Vacío (FV) en Destilación Molecular.**

El desarrollo de un modelo multivariado obtenido del planteamiento de un diseño experimental factorial, busca identificar las variables significativas y establecer condiciones operativas influyentes en el procesamiento de cargas de interés (las fracciones de Creed y fondo de vacío), para maximizar la obtención de Destilados. En

consecuencia, al definir como variable respuesta el porcentaje de destilados, el procesamiento de estas cargas específicas se efectuó en la planta piloto de Destilación Molecular de configuración de película descendente modelo KD-6 fabricada por Chemtech Services Inc. La fase de experimentación en lo que respecta al fraccionamiento de Creed y FV en destilación molecular, se basó en el desarrollo de diseños factoriales de dos configuraciones tipo Screening y tipo Estrella o Compuesto central.

El fraccionamiento mediante el proceso de destilación molecular de Crudos reducidos y fondos de vacío provenientes de los crudos de caso estudio Alfa, Beta y Gamma; fue desarrollado realizando 3 secciones experimentales descritas a continuación y que fueron realizadas empleando la metodología descrita en la Figura 10.

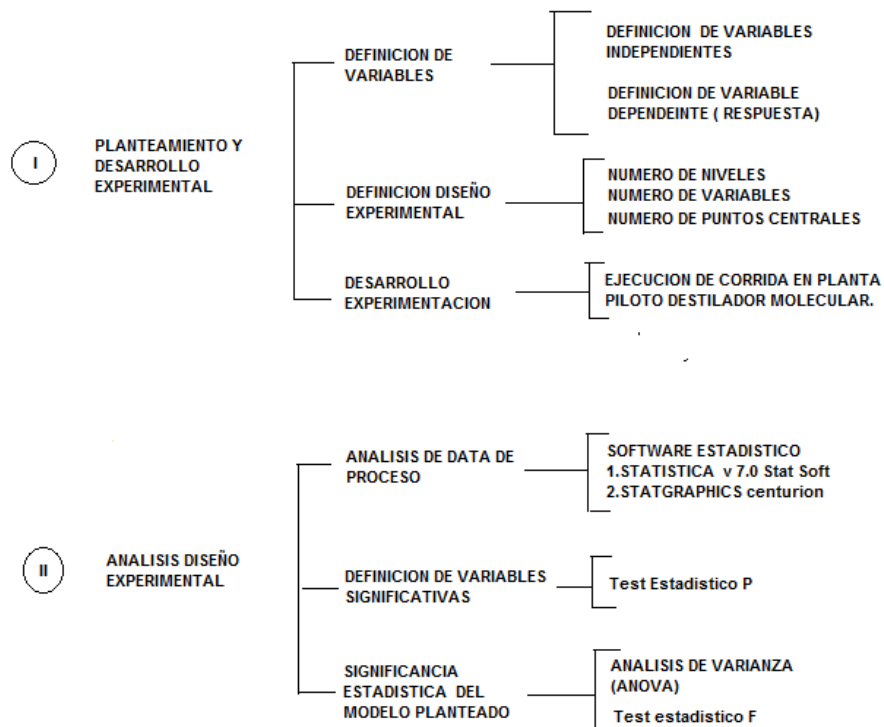


Figura 10 . Metodología experimental realizada en el fraccionamiento de crudos reducidos y fondos de vacío de los crudos caso estudio.

### 8.2.1 Sección 1. Fraccionamiento de crudos reducidos (Creed). (Diseño experimental factorial - Screening).

En esta sección se realizó un diseño factorial Screening de 2 niveles en cuatro (4) variables: Temperatura del Evaporador (TDM), Temperatura del Condensador (T.C), Flujo, Agitación (RPM) para los 3 Creed caso estudio Alfa, Beta y Gamma.

En cada diseño factorial realizado, donde se utilizó como alimento Creed, se evalúa el número de variables independientes significativas del proceso, donde dicha significancia se evalúa para cada variable definida en la experimentación, así como las posibles interacciones entre las mismas. La significancia estadística fue definida en términos del test estadístico "P", en el que se busca definir las variables o interacciones entre las mismas que representan mayor significancia para la obtención máxima de destilados, entre el mínimo (-1) y máximo (+1) nivel experimental definido para el procesamiento de Creed. Para poder estimar la desviación estándar de la repetibilidad de la experimentación, fueron definidos 5 puntos centrales.

### **8.2.2 Sección 2. Fraccionamiento de fondos de vacío (Diseño experimental factorial - Screening).**

Esta sección busca evaluar y de ser necesario redefinir el número de variables significativas basado en los resultados obtenidos en el diseño experimental screening realizado en la sección 8.2.1 para los crudos reducidos (Creed) de los crudos caso estudio Alfa, Beta y Gamma respectivamente, teniendo en cuenta que valores operacionales en variables de proceso que tienen influencia positiva en la obtención de destilados para el procesamiento de Creed, pueden no llegar a facilitar la obtención de destilados para FV.

En consecuencia la evaluación y redefinición de valores operacionales de variables significativas para el procesamiento de Fondos de vacío (FV) se efectuó por la comprobación de la significancia estadística de la(s) variable(s) de proceso definidas, empleando el Test estadístico "P", el cual permite de manera objetiva evaluar las variables independientes que favorecen y facilitan operacionalmente la obtención de destilados en el procesamiento de FV desde el intervalo inferior (-1) y superior (+1) definido en el diseño experimental - Screening. Para poder estimar la desviación estándar de la repetibilidad de la experimentación fueron definidos 3 puntos centrales.

### **8.2.3 Sección 3. Fraccionamiento de fondos de vacío (Diseño factorial Estrella o Compuesto central).**

El procedimiento de uso de superficies de respuesta es secuencial, de modo que para determinar los valores operacionales óptimos de una variable de proceso se debe buscar una estrategia eficiente que permita encontrar los valores ideales que llevan determinada variable de proceso a un punto óptimo como se realizó en la Sección 2 numeral 8.2.2. Una vez encontrada la posible región donde el valor óptimo de la variable de proceso se encuentra, un modelo de segundo orden debe ser adoptado (sección 3). [**Calado M et. al., (2003)**].

Entonces, para esta sección se busca poder evaluar la significancia de las variables definidas como significativas obtenidas como producto del diseño experimental factorial realizado en la sección 8.2.2 en el fraccionamiento de fondos de vacío,

mediante la verificación de la existencia de términos cuadráticos en el modelo de regresión empleando un diseño factorial de compuesto central o estrella. Para poder estimar la desviación estándar de la repetibilidad de la experimentación fueron definidos 3 puntos centrales.

### **8.3 Análisis de los diseños experimentales propuestos para la evaluación del procesamiento de las cargas Creed y FV en la unidad DMPD.**

En la Figura 10 se describe la metodología experimental para el fraccionamiento de CREED y FV, y a su vez en numeral II de la figura en mención, se propone una secuencia que permite el tratamiento de los datos obtenidos a partir del planteamiento y del diseño experimental, empleando software estadístico Statistica 7.0® by StatSoft inc. y Statgraphics® by Centurion, y una vez identificadas las variables significativas del proceso empleando el test estadístico "P", se procede a la evaluación de la correlación propuesta que relaciona las variables independientes definidas como significativas utilizando los test estadísticos descritos a continuación:

#### **8.3.1 Test Análisis de varianza.**

El análisis de varianza es el método estadístico usualmente empleado para evaluar numéricamente la calidad del ajuste del modelo formulado con los datos experimentales, a través de este Test es posible analizar los resultados obtenidos producto de los datos predichos vs los experimentales. Los resultados obtenidos de este análisis son agrupados y reportados en una tabla definida como ANOVA, que registra la información descrita en la tabla 8. [Calado M et. al., (2003)].

#### **8.3.2 Test F.**

Empleando el Test F, es posible evaluar la significancia estadística de un modelo formulado, este test indica que cuando no hay relación entre las variables independientes y la variable dependiente, es posible demostrar que la relación entre las medias cuadráticas MQR y MQr siguen una distribución F de la forma:  $(MQR/MQr) = F_{p-1, n-p}$ . De igual manera si,  $(MQR/MQr) > F_{p-1, n-p}$ , es un argumento estadístico que acredita una relación lineal entre las variables independientes y dependientes.

Se considera que si la relación MQR/MQr es al menos 10 veces mayor que el valor de  $F_{p-1, n-p}$ , éste es un valor que acredita la significancia estadística del modelo propuesto entre las variables dependientes e independientes definidas en la experimentación. Para verificar la significancia del test F, se puede comparar el valor de F experimental con el valor de F tabulado  $F_{p-1, n-p}$  calculado a partir de la relación MQR/MQr. [Calado M et. al., (2003)]. Los F tabulados empleados para el desarrollo de

esta investigación son relacionados en el anexo número 2, para un nivel de confianza del 95%

Tabla 8. Análisis de Varianza (ANOVA). [BARROS et. al., 2007]

FUENTE DE VARIACION.	SUMA CUADRATICA	No GRADOS DE LIBERTAD	MEDIA CUADRATICA
REGRESION	$SQ_R = \sum (\hat{y}_i - \bar{y})^2$	$Gl_R = p-1$	$MQ_R = \frac{\sum (\hat{y}_i - \bar{y})^2}{p-1}$
RESIDUOS.	$SQ_r = \sum (y_i - \hat{y}_i)^2$	$Gl_r = n-p$	$MQ_r = \frac{\sum (y_i - \hat{y}_i)^2}{n-p}$
FALTA DE AJUSTE	$SQ_{fa} = \sum (\hat{y}_i - \bar{y}_i)^2$	$Gl_{fa} = m-p$	$MQ_{fa} = \frac{\sum (\hat{y}_i - \bar{y}_i)^2}{m-p}$
ERROR PURO.	$SQ_{ep} = \sum (y_i - \bar{y}_i)^2$	$Gl_{ep} = n-m$	$MQ_{ep} = \frac{\sum (y_i - \bar{y}_i)^2}{n-m}$
TOTAL.	$SQ_T = \sum (y_i - \bar{y})^2$	$Gl_T = n-1$	
% DE VARIACION EXPLICADA	$\frac{SQ_R}{SQ_T} * 100$		
% DE VARIACION EXPLICABLE.	$\frac{SQ_T - SQ_{ep}}{SQ_T} * 100$		
COEFICIENTE DE DETERMINACION DEL MODELO	$R^2 = SQ_R/SQ_T$		

Dónde:

- p** : Número de parámetros del modelo.
- n** : Número total de ensayos realizados en la experimentación.
- m** : Número total de combinaciones de niveles diferentes en la matriz de experimentación.
- SQ<sub>R</sub>** : Corresponde a la suma cuadrática de regresión y representa la desviación de la predicción efectuada en relación a la media global, donde **y<sub>i</sub>** es el valor de la variable independiente predicha por el modelo y **y** corresponde al valor medio experimental de la variable dependiente.
- SQ<sub>r</sub>** : Corresponde a la suma cuadrática de los residuos y representa la diferencia entre el valor experimental de la variable dependiente y el valor predicho por el modelo.
- SQ<sub>fa</sub>** : Representa la diferencia entre los valores de la variable dependiente predichos por el modelo y el valor medio de la misma variable obtenida en cada combinación de niveles de la matriz definida en la experimentación, un valor pequeño de falta de ajuste que indica que las predicciones están en buena concordancia con las observaciones.
- SQ<sub>ep</sub>** : A diferencia del valor experimental y el valor medido de la variable dependiente obtenida en cada combinación entre los niveles de la matriz de experimentos, **SQ<sub>ep</sub>** representa la variación de las respuestas en torno a la media que el modelo no consigue representar, ya que constituye el error propio asociado a la experimentación inducido de forma involuntaria.
- SQ<sub>T</sub>** : Se obtiene sumando los valores de (**SQ<sub>R</sub> + SQ<sub>r</sub>**). En un modelo bien ajustado, el valor de la suma cuadrática total debe ser similar al valor de la suma cuadrática de regresión, ya que en este caso la contribución del valor total es debido a que la suma cuadrática del residuo es pequeña, garantizando así una buena calidad del ajuste;

- % de variación explicada** . Es la medida del valor máximo que el modelo puede explicar.
- % de variación explicable** . Es la medida del valor máximo que el modelo debería explicar si no existiese falta de ajuste.
- Coefficiente de determinación de modelo,  $R^2$**  : Equivale a la razón  $SQ_R/SQ_T$  y con este índice se puede medir la calidad del ajuste, si un modelo esta bien ajustado  $SQ_R = SQ_T$ , por tanto  $R^2=1$ , de modo que un  $R^2$  cercano a 1 ratifica la buena capacidad de ajuste del modelo propuesto.

#### 8.4 Fraccionamiento de crudos reducidos (Creed). (Diseño experimental Screening).

El diseño experimental definido para los crudos reducidos Alfa, Beta y Gamma corresponde a un diseño factorial de 4 variables con 2 niveles y 5 puntos centrales ( $2^4 + 5$ ). En la Tabla 9 se presentan los valores operacionales correspondientes a las variables independientes definidas en la experimentación, para los 3 crudos reducidos (Creed) caso estudio.

Tabla 9.- .Diseño factorial  $2^4 + 5$  puntos centrales para los 3 CREED caso estudio.

Número de corrida	Revoluciones por minuto	Temperatura del Condensador	Temperatura del Evaporador	Frecuencia de la bomba.
	RPM	°C	°C	Hz
1	450	60	270	15
2	450	100	270	15
3	300	100	150	5
4	450	60	270	5
5	375	80	210	10
6	450	100	270	5
7	375	80	210	10
8	375	80	210	10
9	450	100	150	5
10	450	100	150	15
11	300	60	150	5
12	375	80	210	10
13	450	60	150	15
14	450	60	150	5
15	300	100	150	15
16	300	60	270	5
17	300	100	270	5
18	300	60	270	15
19	300	60	150	15

20	375	80	210	10
21	300	100	270	15

Haciendo la analogía del fraccionamiento de la corriente “G” definida como crudo reducido en la torre de destilación número 4 representada en la Figura 6, que permite la obtención de la corriente “H” conformada por gasóleos livianos (GL), medios (GM) y gasóleos pesados (GP) a una condición de vacío de 0.1 mbar; es posible imitar este fraccionamiento en la unidad de destilación molecular para procesar el mismo tipo de carga (Creed - corriente “G” en la Figura 6), de tal manera que se obtengan los mismos productos: GL (370-427°AET), GM (370-482°AET), GP (370-510°AET); pero fraccionados con las variables y condiciones operacionales definidas para la unidad DMPD modelo KD-6.

En consecuencia, estos 3 intervalos de temperatura (427, 482, 510 °C) atmosférica equivalente (AET) para los 3 gasóleos obtenidos representarán en la curva de punto de ebullición verdadero del crudo el inicio y el fin de cada tipo de gasóleo, con la particularidad de que fueron obtenidos a condiciones operacionales de destilación molecular. A su vez, servirán para evaluar la validez de las correlaciones existentes actualmente reportadas en la literatura para la determinación de puntos de ebullición verdadero de hidrocarburos como lo son: Correlación de Maxwell –Bonell [ASTM D-5236], Correlación de FRAMOL. [Santos et. al., (2005)], Correlación de DESTMOL [Lopez et. al., (2011)] (Ver sección 9).

#### 8.4.1 Diseño experimental factorial - screening para el fraccionamiento del Creed Beta.

Los niveles de experimentación definidos para el diseño factorial  $2^4 + 5$  puntos centrales, que corresponde al procesamiento del Creed Beta (370°C+) se relacionan a continuación en la Tabla 10.

Tabla 10.- Niveles experimentales del diseño de experimentos para el CREED Beta

VARIABLE	NIVEL (-1)	NIVEL (0)	NIVEL (+1)
Revoluciones por minuto (RPM).	300	375	450
Temperatura del Condensador (°C).	60	80	100
Temperatura del Evaporador (°C).	150	210	270
Flujo (Hz).	5	10	15

Siguiendo el diseño factorial definido de dos niveles, cuatro variables y cinco puntos centrales ( $2^4 + 5$ ) para el fraccionamiento del Creed BETA, en la Tabla 11 se establecen los valores de las variables operacionales.

Tabla 11.- Datos experimentales obtenidos del diseño experimental factorial 2<sup>4</sup> + 5 puntos centrales.

Número de Corridas	Revoluciones por minuto (RPM)	Temperatura del Condensador (°C)	Temperatura Evaporador (°C)	Flujo (Hz)	% destilado	% Residuo
1	450	60	270	15	57,55	42,45
2	300	100	150	5	15,45	84,55
3	450	100	270	15	53,52	46,48
<b>4</b>	<b>375</b>	<b>80</b>	<b>210</b>	<b>10</b>	<b>41,92</b>	<b>58,08</b>
5	450	60	270	5	60,11	39,89
6	450	100	270	5	56,96	43,04
<b>7</b>	<b>375</b>	<b>80</b>	<b>210</b>	<b>10</b>	<b>41,09</b>	<b>58,91</b>
<b>8</b>	<b>375</b>	<b>80</b>	<b>210</b>	<b>10</b>	<b>41,86</b>	<b>58,14</b>
9	450	100	150	5	15,83	84,17
10	450	100	150	15	9,79	90,21
11	300	60	150	5	17,35	82,65
<b>12</b>	<b>375</b>	<b>80</b>	<b>210</b>	<b>10</b>	<b>36,67</b>	<b>63,33</b>
13	450	60	150	15	14,65	85,35
14	450	60	150	5	30,7	69,3
15	300	100	150	15	9,53	90,47
16	300	60	270	5	55,93	44,07
17	300	100	270	5	53,56	46,44
18	300	60	270	15	59,61	40,39
19	300	60	150	15	16,14	83,86
<b>20</b>	<b>375</b>	<b>80</b>	<b>210</b>	<b>10</b>	<b>36,19</b>	<b>63,81</b>
21	300	100	270	15	54,93	45,07

Para el procesamiento y posterior análisis de la información obtenida de las corridas efectuadas en la planta de DMPD modelo KD-6, se analizaron los datos teóricos resultantes a partir de los diseños experimentales planteados empleando el Software STATISTICA 7.0<sup>®</sup> by Statsoft Inc. En la Tabla 12 se presentan principalmente los efectos y la influencia estadística de las variables de proceso, respecto a la variable de respuesta porcentaje (%) de destilado:

- 1.-Revoluciones por minuto (RPM)
- 2.-Temperatura del evaporador (T.EVAP).
- 3.-Temperatura del condensador (T.COND)
- 4.-Flujo
- 5.-Variable de respuesta (Porcentaje de destilado).

**Tabla 12.- Efectos significativos del diseño experimental factorial definido para el CREED Beta\* para un nivel de confianza de 95%, R<sup>2</sup> = 0,99407.**

Effect Estimates; Var.:% DESTILADO; R-sqr=,99407(CREED OMIMEX SCREENING) 2**(4-0) design; MS Residual=11,2293 DV: % DESTILADO										
	Effect	Std.Err.	t(10)	p	-95,%	+95,%	Coeff.	Std.Err.	-95,%	+95,%
<b>Mean/Inter c.</b>	<b>37,11143</b>	<b>0,731252</b>	<b>50,75057</b>	<b>0,000000</b>	<b>35,48210</b>	<b>38,74076</b>	<b>37,11143</b>	<b>0,731252</b>	<b>35,48210</b>	<b>38,74076</b>
(1)RPM	2,07625	1,675508	1,23918	0,243575	-1,65701	5,80951	1,03813	0,837754	-0,82851	2,90476
<b>(2)T COND</b>	<b>-5,30875</b>	<b>1,675508</b>	<b>-3,16844</b>	<b>0,010014</b>	<b>-9,04201</b>	<b>-1,57549</b>	<b>-2,65437</b>	<b>0,837754</b>	<b>-4,52101</b>	<b>-0,78774</b>
<b>(3)T EVAP</b>	<b>40,34125</b>	<b>1,675508</b>	<b>24,07703</b>	<b>0,000000</b>	<b>36,60799</b>	<b>44,07451</b>	<b>20,17063</b>	<b>0,837754</b>	<b>18,30399</b>	<b>22,03726</b>
<b>(4)FLUJO</b>	<b>-3,77125</b>	<b>1,675508</b>	<b>-2,25081</b>	<b>0,048113</b>	<b>-7,50451</b>	<b>-0,03799</b>	<b>-1,88563</b>	<b>0,837754</b>	<b>-3,75226</b>	<b>-0,01899</b>
1 by 2	-1,41875	1,675508	-0,84676	0,416934	-5,15201	2,31451	-0,70938	0,837754	-2,57601	1,15726
1 by 3	-1,04875	1,675508	-0,62593	0,545382	-4,78201	2,68451	-0,52437	0,837754	-2,39101	1,34226
1 by 4	-3,25125	1,675508	-1,94046	0,081020	-6,98451	0,48201	-1,62562	0,837754	-3,49226	0,24101
2 by 3	1,75125	1,675508	1,04521	0,320535	-1,98201	5,48451	0,87562	0,837754	-0,99101	2,74226
2 by 4	0,26375	1,675508	0,15741	0,878051	-3,46951	3,99701	0,13188	0,837754	-1,73476	1,99851
3 by 4	3,53375	1,675508	2,10906	0,061139	-0,19951	7,26701	1,76688	0,837754	-0,09976	3,63351

El error puro o error asociado a los experimentos fue calculado por los 5 ensayos definidos como puntos centrales, usando el concepto de la menor media de los cuadrados de los errores (menor varianza) definida como:

$$SD = \left( \frac{RMSE}{n - 2} \right)^{\frac{1}{2}}$$

Dónde:

$$RMSE = \sum_{i=1}^n (T_{exp,i} - T_{cal,i})^2$$

Con los 5 puntos resaltados en negrilla y cursiva en la Tabla 11 y empleando el concepto de la menor varianza calculada, se halló que la desviación de la repetibilidad de la experimentación realizada para el crudo reducido Beta es de 4,32% calculada con respecto a los rendimientos de destilado experimentales.

El Test P define la probabilidad de significancia de una variable o combinaciones entre las mismas. En este caso teniendo como nivel de confianza el 95%, para el Test P se puede tener un valor máximo de 0.05 (igual al 5%) para que la(s) variable(s) sea(n) significativa(s), de tal modo que empleando este test las variables significativas respecto a la variable de respuesta porcentaje (%) de destilado en el procesamiento del Creed Gamma son:

1. Temperatura del evaporador (°C).
2. Temperatura del condensador (°C).

### 3. Flujo.

En las Figuras 11 y 12 se ilustra la superficie de nivel para la variable de respuesta porcentaje (%) de destilado en función de las variables: Temperatura del evaporador (T EVAP), Flujo, Temperatura del condensador (T COND). En las figuras en mención, se puede apreciar que el efecto sobre la variable de respuesta porcentaje de destilado que ejerce la variable flujo, comparado con la variable Temperatura del condensador (TCOND) es menor para los niveles experimentales definidos en la Tabla 10.

Lo anterior significa que haciendo el barrido para la variable flujo desde el nivel inferior (-1) definido en 5Hz hasta el nivel superior (+1) de 15 Hz se tendría un efecto de disminución sobre el porcentaje (%) de destilado (cuya unidad es porcentaje en peso) igual a -3,22% (el signo negativo significa una disminución en la cantidad determinada para la variable respuesta porcentaje de destilado).

En el caso de la variable TCOND haciendo un barrido desde el nivel inferior (-1) definido en 60°C hasta el nivel superior (+1) definido en 100°C, se tiene un efecto de disminución del porcentaje de destilado correspondiente a -5,30%.

De lo anterior se concluye que para favorecer el aumento de la variable de respuesta porcentaje de destilado se requerirían los valores en el nivel inferior (-1) definidos para las variables Flujo y TCOND correspondientes a 5Hz y 60°C respectivamente.

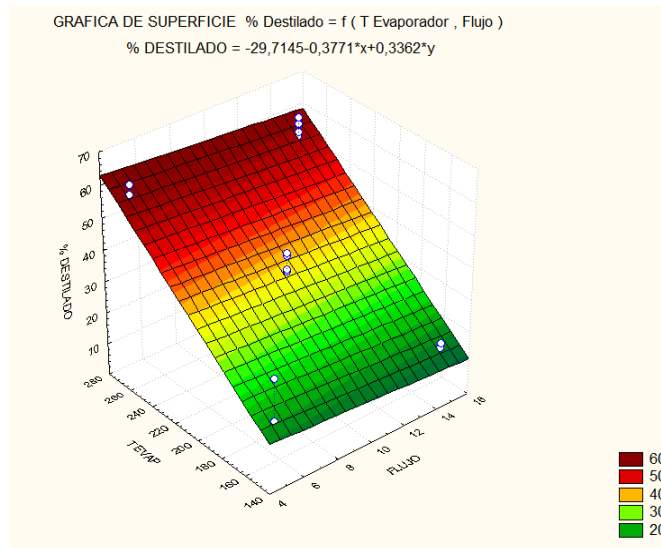
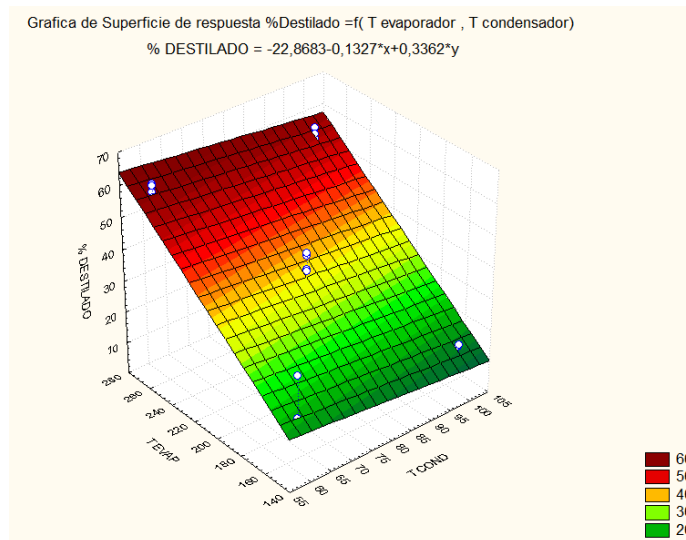


Figura 11. Superficie de nivel para variable de respuesta Porcentaje (%) de destilado en función de la Temperatura de Evaporador y del flujo.



**Figura 12. Superficie de nivel para variable de respuesta Porcentaje (%) de destilado en función de la Temperatura de Evaporador y de la Temperatura del condensador.**

Las variables definidas como significativas del diseño experimental realizado fueron establecidas empleando el Test P, el cual define como “influyentes” para la variable respuesta porcentaje de destilado, las variables cuyos valores sean menores o iguales a 0,05 para un nivel de confianza del 95%; de esta manera en la Tabla 12 en color rojo se listan las variables definidas como significativas para el fraccionamiento del Creed Beta.

En la Tabla 12 se presentan los efectos de cada variable definida como “significativa” sobre la variable de respuesta (% peso de destilado) lo cual permite establecer un orden para la significancia de cada variable influyente, y a su vez son interpretados a continuación:

-Para el caso de la temperatura del evaporador, cuando se aumenta de un nivel inferior (-1) a un nivel superior (+) se incrementa en un 40.34% respecto al % de destilado en masa.

-Siguiendo el mismo análisis para la variable Temperatura del Condensador cuando se efectúa un aumento desde el nivel inferior (-1) al nivel superior(+1), se tiene una disminución del 5.30% respecto a la variable de respuesta % de destilado en peso.

-Finalmente, para un aumento de la variable Flujo de un nivel inferior (-1) a un nivel superior (+1) se tiene una disminución de 3.71% del porcentaje (%) de destilado en peso, de modo que para el fraccionamiento del CREED Beta, las variables del proceso que tienen mayor significancia respecto a la variable de respuesta porcentaje de destilado en orden son: T EVAP, T COND, Flujo.

El objetivo principal del diseño factorial desarrollado fue el de establecer las variables significativas y definir los valores operacionales dentro de los niveles pautados para la experimentación y así apuntar a la obtención de la máxima cantidad de destilado. De acuerdo a lo mencionado se concluye que las variables significativas en sus correspondientes niveles para una máxima obtención de porcentaje (%) en peso de destilado, son: temperatura del evaporador (nivel: +1), Flujo (nivel: -1) y Temperatura del condensador (nivel: -1).

Se puede verificar que en el diseño factorial realizado para Creed BETA, se obtuvo para niveles de temperatura del condensador en el nivel inferior (-1), un aumento en el porcentaje de destilado aproximado al 5%; esto se debe a que las temperaturas "bajas" en el condensador (nivel -1) definidas en el diseño experimental favorecen la transferencia de masa de las moléculas vaporizadas desde las paredes internas del evaporador hacia la superficie de condensación.

En consecuencia, desde el punto de vista del aumento en los valores en la variable % en peso de destilado se requerirían temperaturas del condensador en el nivel inferior (-1); sin embargo, considerando la factibilidad del procesamiento de este tipo de cargas se hace viable debido a que no presentan viscosidades superiores a 1400cSt a 60°C (valor que corresponde a el nivel inferior (-1) para la variable temperatura del condensador). De igual modo, se puede asegurar que para fracciones más pesadas como lo es el fondo de vacío, temperaturas en el condensador del orden de 60°C no posibilitarían la colección del producto puesto que este tipo de fracciones presenta puntos de fluidez >90°C, lo que dificultaría el procesamiento de fondos de vacío.

#### 8.4.1.1 Calculo de Análisis de Varianza (ANOVA) Creed Beta.

El análisis de varianza (ANOVA) permite evaluar la significancia del modelo estadístico propuesto para el rendimiento de destilado en función de las variables operacionales definidas como significativas empleando el test P, las cuales se encuentran definidas en la Tabla 12 como resultado de la experimentación realizada. En la Tabla 13 se relaciona el cálculo del ANOVA realizado para el fraccionamiento del Creed Beta.

Tabla 13.- Análisis de varianza ANOVA del diseño experimental factorial 2<sup>4</sup> +5 puntos centrales para Creed Beta.

Fuente de Variación	SQ	GL	MQ	F-ratio.
Modelo	6679,29	3	2226,43	153,38
Residual.	6,24	17	14,5156	
Total (Corr)	6685,53	20		

En dónde:

SQ = Suma cuadrática.

GL = Grados de libertad.

MQ= Media Cuadrática.

Estadísticamente para que el modelo estadístico definido sea significativo se emplea el Test F en el análisis de varianza, en donde el F calculado para la regresión debe ser por lo menos 10 veces mayor que el F tabulado  $F_{3-17}$ . En el presente estudio el valor de F calculado es 20 veces mayor que el F tabulado y este cálculo se muestra en la Ecuación 3. Se puede concluir que el modelo estadístico con las variables propuestas resultantes del diseño factorial realizado  $2^4 + 5$  es significativo.

$$F_{calculado} = \left( \frac{MQ_R}{MQ_r} \right) = \left( \frac{2226.43}{14.51} \right) = 153.38 \gg F_{3,17} = 9.28$$

**Ecuación 3. F calculado Vs F tabulado para evaluación de significancia de correlación estadística propuesta para el procesamiento del Creed Beta.**

Así que la correlación estadística que relaciona de manera significativa las variables independientes influyentes en el procesamiento del CREED Beta es representada por la Ecuación 4.

$$\% Destilado = 37.114 - 2.654 * \left[ \frac{T_{conc} (^{\circ}C) - 80}{20} \right] + 20.170 * \left[ \frac{T_{evap} (^{\circ}C) - 210}{60} \right] - 1.88563 * \left[ \frac{flujo (Hz) - 10}{5} \right]$$

**Ecuación 4 . Correlación estadística definida en función de las variables significativas definidas en el procesamiento del Creed Beta para la variable de respuesta % peso de destilado.**

En dónde:

- % Destilado (% peso)** : Porcentaje de destilado en peso
- Tcond (°C)** : Temperatura del condensador en grados Celsius
- T Evap (°C)** : Temperatura del evaporador para el destilador molecular
- Flujo (Hz)** : Velocidad de frecuencia de la bomba de alimento

El grafico de PARETO (Ver Figura 13) obtenido como resultado del diseño factorial desarrollado para la carga Creed Beta en un intervalo de confianza del 95%, permite apreciar las variables significativas T Evap (°C) y T Cond (°C), donde se evidencia que la primera de éstas es la más influyente sobre la variable de respuesta (%) porcentaje de destilado en el procesamiento1 realizado en la unidad de DMPD.

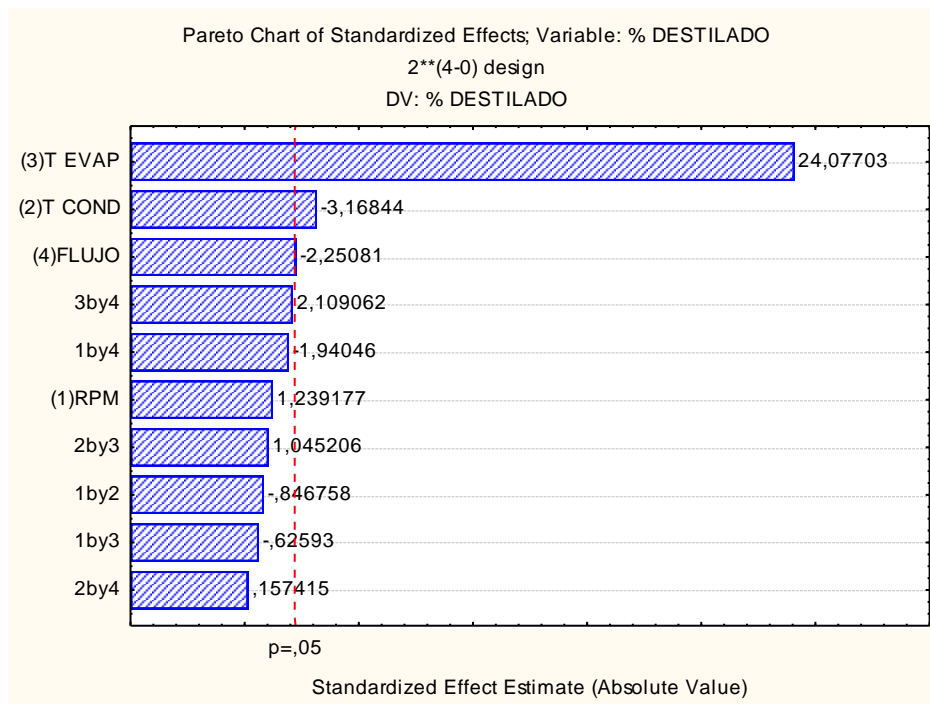


Figura 13.- Análisis PARETO para Creed Beta para un nivel de confianza del 95%.

#### 8.4.2 Diseño experimental factorial - Screening para el fraccionamiento del Creed Gamma.

En la Tabla 14 se definen los niveles experimentales del diseño factorial screening de 2 niveles para 4 variables y 5 puntos centrales ( $2^4 + 5$ ) para el fraccionamiento del Creed Gamma.

Tabla 14. Niveles y variables analizados y definidos para el desarrollo experimental factorial  $2^4 + 5$  puntos centrales del CREED Gamma.

VARIABLE	NIVEL (-1)	NIVEL (0)	NIVEL (+1)
Revoluciones por minuto (RPM)	300	375	450
Temperatura del Condensador (°C)	60	80	100
Temperatura del Evaporador (°C)	150	210	270
Flujo (Hz)	5	10	15

De la experimentación realizada siguiendo el diseño factorial planteado ( $2^4 + 5$ ) para el fraccionamiento del Creed Gamma, se efectuaron las corridas planteadas en la Tabla 15, donde se asignan los valores operacionales para las variables de estudio.

Tabla 15.- Datos obtenidos producto del diseño experimental factorial de dos (2) niveles y cuatro (4) variables con 5 puntos centrales ( $2^4+5$ ) para el Creed Gamma.

Numero de corrida	Revoluciones por minuto (RPM)	Temperatura del condensador (°C)	Temperatura del evaporador (°C)	Flujo (Hz)	% Destilado (peso)	% Residuo (peso)
1	450	60	270	15	55,81	44,19
2	450	100	270	15	47,88	52,12
3	300	100	150	5	34,19	65,81
4	450	60	270	5	65,15	34,85
<b>5</b>	<b>375</b>	<b>80</b>	<b>210</b>	<b>10</b>	<b>54,81</b>	<b>45,19</b>
6	450	100	270	5	60,06	39,94
7	375	80	210	10	56,29	43,71
<b>8</b>	<b>375</b>	<b>80</b>	<b>210</b>	<b>10</b>	<b>56,26</b>	<b>43,74</b>
9	450	100	150	5	40,49	59,51
10	450	100	150	15	38,27	61,73
11	300	60	150	5	46,19	53,81
<b>12</b>	<b>375</b>	<b>80</b>	<b>210</b>	<b>10</b>	<b>54,26</b>	<b>45,74</b>
13	450	60	150	15	45,21	54,79
14	450	60	150	5	52,39	47,61
15	300	100	150	15	35,53	64,47
16	300	60	270	5	68,22	31,78
17	300	100	270	5	67,88	32,12
18	300	60	270	15	66,55	33,45
19	300	60	150	15	40,08	59,92
<b>20</b>	<b>375</b>	<b>80</b>	<b>210</b>	<b>10</b>	<b>54,07</b>	<b>45,93</b>
21	300	100	270	15	65,4	34,6

Los datos experimentales obtenidos del fraccionamiento del Creed Gamma en la unidad de DMPD descritos en la Tabla 15 fueron procesados en el software SATISTICA<sup>®</sup> 7.0 by Statsoft Inc. Los datos de los resultados obtenidos se presentan en la Tabla 16, donde se exponen los efectos y la influencia estadística de las variables de proceso para la destilación molecular de la carga Creed Gamma.

Tabla 16.- Efectos estimados y definición de las variables significativas producto del diseño experimental planteado 2<sup>4</sup>+ 5 puntos centrales para el procesamiento de Creed Gamma.

Effect Estimates; Var.:% destilado.; R-sqr=.99637; (Spreadsheet1) 2**(4-0) design; DV: % destilado.										
Factor	Effect	Std.Err.	t(10)	p	-95,% Cnf.Limt	+95,% Cnf.Limt	Coeff.	Std.Err. Coeff.	-95,% Cnf.Limt	+95,% Cnf.Limt
Mean/Interc.	52,61857	0,613931	85,70764	0,000000	51,2506	53,98649	52,61857	0,613931	51,25065	53,98649
(1)RPM	-2,34750	1,406693	-1,66881	0,126115	-5,4818	0,78681	-1,17375	0,703346	-2,74090	0,39340
(2)Temp Cond	-6,23750	1,406693	-4,43416	0,001266	-9,3718	-3,10319	-3,11875	0,703346	-4,68590	-1,55160
(3)Temp Evap.	20,57500	1,406693	14,62651	0,000000	17,4407	23,70931	10,28750	0,703346	8,72035	11,85465
(4)Flujo ( Hz )	-4,98000	1,406693	-3,54022	0,005355	-8,1143	-1,84569	-2,49000	0,703346	-4,05715	-0,92285
1 by 2	-1,72750	1,406693	-1,22806	0,247545	-4,8618	1,40681	-0,86375	0,703346	-2,43090	0,70340
1 by 3	-7,44000	1,406693	-5,28900	0,000353	-10,5743	-4,30569	-3,72000	0,703346	-5,28715	-2,15285
1 by 4	-2,75000	1,406693	-1,95494	0,079098	-5,8843	0,38431	-1,37500	0,703346	-2,94215	0,19215
2 by 3	2,61000	1,406693	1,85542	0,093214	-0,5243	5,74431	1,30500	0,703346	-0,26215	2,87215
2 by 4	1,09500	1,406693	0,77842	0,454345	-2,0393	4,22931	0,54750	0,703346	-1,01965	2,11465
3 by 4	-1,43750	1,406693	-1,02190	0,330913	-4,5718	1,69681	-0,71875	0,703346	-2,28590	0,84840

\*Para un nivel de confianza de 95%,  $R^2 = 0.99637$

La experimentación para la carga Creed Gamma fue realizada a las mismas condiciones operacionales del Creed Beta. En la Tabla 16 se presenta el efecto y la significancia estadística determinada por el valor del parámetro “P” que fue calculado para todas las variables y las interacciones que pudiesen existir entre las mismas (RPM, T Evaporador, T condensador, Flujo) respecto a la variable respuesta (porcentaje (%)) de destilado. El error puro o error asociado fue calculado por los 5 ensayos definidos del mismo modo como se halló en la sección anterior “Diseño experimental factorial-screening para el fraccionamiento del Creed Beta”.

Con los 5 puntos resaltados en negrilla en la Tabla 15 y empleando el concepto de la menor varianza calculada, fue definida la repetibilidad de la experimentación factorial para el procesamiento del crudo reducido Gama es de 0,6928% calculada respecto al porcentaje de destilado con los rendimientos experimentales.

El Test P define la probabilidad de significancia en este caso, como nivel de confianza el 95%. Para que el resultado sea significativo debe tener un valor máximo de 0.05 (igual al 5%), de modo que las variables estadísticamente significativas definidas con el Test P para el procesamiento del Creed Gamma son en orden jerárquico:

1. Temperatura del evaporador (°C).
2. Temperatura del condensador (°C)
3. Flujo
4. Interacción RPM y Temperatura del evaporador (°C).

En las Figuras 14, 15 y 16 en 3D, se ilustran las superficies de nivel para las variables definidas como significativas respecto a la variable de respuesta porcentaje (%) en peso de destilado. En la pendiente negativa que forma el plano de superficie de nivel respecto al eje X en las Figuras 14 y 15, se pueden observar el efecto negativo que tiene con respecto a la variable respuesta porcentaje de destilado el trabajar en

niveles superiores (+1) las variables Flujo y Temperatura del condensador, evidenciando de esta manera la significancia estadística  $P= 0,00535$  y  $P=0,001266$  respectivamente para la variable de respuesta porcentaje de destilado. Mientras que, en la figura 16 prácticamente no existe variación en la pendiente que forma la superficie de nivel con respecto a la variable graficada en el eje X (RPM) lo cual confirma la no significancia estadística que representa esta variable ( $P=0,126$ ) con respecto a la variable respuesta porcentaje de destilado.

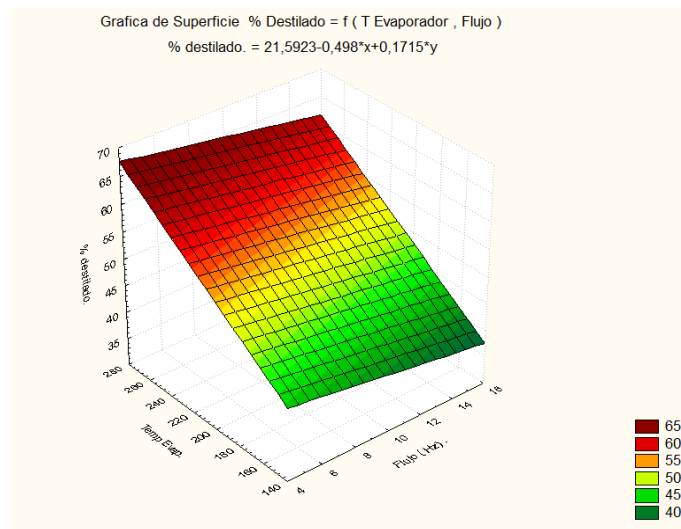


Figura 14.- Superficie para la variable de respuesta Porcentaje (%) de destilado en función de la Temperatura de Evaporador y del flujo para el fraccionamiento del Creed Gamma.

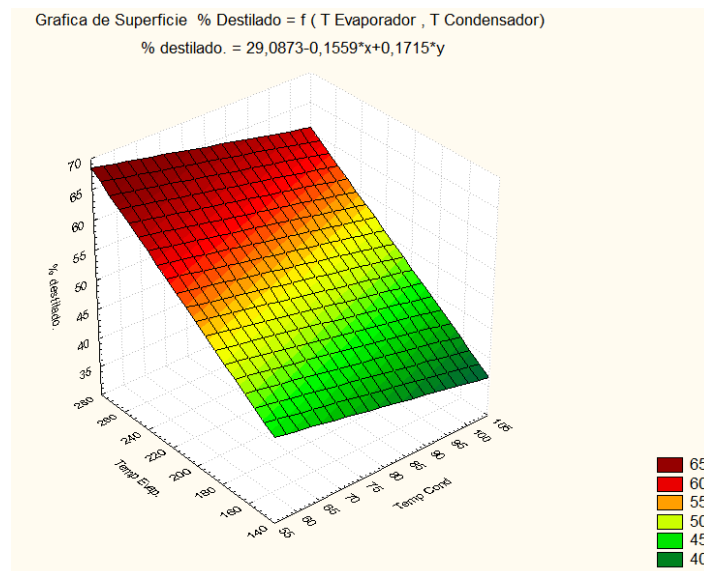
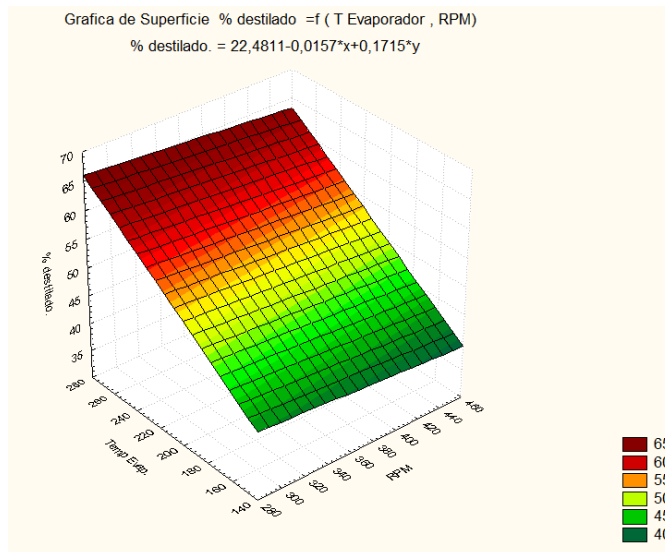


Figura 15.- Superficie de nivel para la variable de respuesta Porcentaje (%) de destilado en función de la Temperatura de Evaporador y de la Temperatura del condensador, para el fraccionamiento del Creed Gamma



**Figura 16.- Superficie de nivel para la variable de respuesta Porcentaje (%) de destilado en función de la Temperatura de Evaporador y de las RPM para el fraccionamiento del Creed Gamma.**

De los resultados de los efectos significativos a partir del diseño experimental y que están definidos en la Tabla 16 y en las Figuras 14, 15 y 16 de superficie de respuesta para el porcentaje (%) de destilado en función de T evaporador, Flujo y T condensador se puede concluir que:

- Para el caso de la variable temperatura del evaporador cuando se aumenta de un nivel inferior (-1) a un nivel superior (+), se incrementa el 20.57% respecto al % de destilado en masa.
- Para la variable Temperatura del Condensador cuando se efectúa un aumento desde el nivel inferior (-1) a el nivel superior (+1), disminuye el 6.26% respecto a la variable de respuesta % de destilado en masa.
- Cuando aumenta el flujo de un nivel inferior (-1) a un nivel superior (+1) se tiene una disminución de 4.98% con respecto al % de destilado en masa.

A diferencia de los resultados obtenidos durante el procesamiento del Creed Beta; el Creed Gamma tiene la influencia de la combinación lineal entre las variables RPM y Temperatura del Evaporador con una disminución del 7.44% en masa respecto al porcentaje de destilado de un nivel inferior (-1) a un nivel superior (+1).

Para corroborar la significancia de esta combinación lineal entre las variables RPM, temperatura del evaporador y el modelo estadístico obtenido como respuesta de la experimentación realizada para Creed Gamma, se empleó el Test F, en donde el F calculado para la regresión debe ser por lo menos 10 veces mayor que el F tabulado (F = 9.28, como se especifica más adelante).

En el presente estudio el valor de F calculado es 8,3 veces mayor que el F tabulado, lo que muestra que el modelo generado para Creed Beta no es estadísticamente significativo, experimentalmente debido a que existió acumulación de materia al

interior del destilador, lo que ocasiono una separación poco eficiente comparada con respecto a el procesamiento de Creed Beta.

#### 8.4.2.1- Análisis de varianza Creed Gamma.

El análisis de varianza y la evaluación de significancia de la correlación planteada para el Creed Gamma se muestra en la Tabla 17 y en la Ecuación 5.

Tabla 17.- Análisis de varianza (ANOVA) del diseño factorial realizado para fraccionamiento del Creed Gamma

FUENTE DE VARIACION	SQ	GL	MQ
Regresión	4910.22	3	1560.28
Residuos	60.52	3	20.14
Falta de ajuste	60.59	1	60.59
Error puro	0.02	2	0.01
Total	5040.96	6	835.32

Dónde:

SQ= Suma cuadrática.

GL = Grados de libertad

MQ = Media Cuadrática

$$F_{\text{calculado}} = \left( \frac{1560.28}{20.14} \right) = 77.47 \gg F_{33} = 9.28$$

Ecuación 5. F calculado Vs F tabulado para evaluación de significancia de correlación estadística propuesta para el procesamiento del Creed Gamma.

Como consecuencia el modelo obtenido con los efectos de las variables influyentes es representado por la Ecuación 6.

$$\% \text{ Destilado} = 52.618 - 3.118 * \left[ \frac{T_{\text{cond}}(^{\circ}\text{C}) - 80}{20} \right] + 10.287 * \frac{[(T_{\text{evap}}(^{\circ}\text{C}) - 210)]}{60} - 2.49 * \frac{[(\text{flujo}(\text{hz}) - 10)]}{5} - 3.720 * \left[ \frac{[(T_{\text{evap}}(^{\circ}\text{C}) - 210)]}{60} * \frac{\text{RPM} - 350}{75} \right]$$

Ecuación 6. Correlación estadística definida en función de variables significativas definidas en el procesamiento del Creed Gamma para la variable de respuesta % peso de destilado.

Dónde:

- % D(% masa) : Porcentaje de destilado en masa.
- T cond (°C): : Temperatura del Condensador (°C)
- T evap (°C) : Temperatura del Evaporador (°C)
- Flujo (Hz) : Frecuencia (Hz) de la bomba de alimento.

En la Figura 17 se presenta el diagrama de PARETO obtenido a partir del diseño factorial desarrollado para la carga Creed Gamma dentro de un intervalo de confianza del 95%. El análisis mediante Pareto especifica que las variables significativas son: T Evap (°C), T Cond (°C), Flujo y la interacción entre las variables de Temperatura del Evaporador \* RPM, en donde se evidencia que la primera de éstas es la más influyente con respecto a la variable de respuesta de (%) porcentaje de destilado, al igual que lo hallado en la experimentación hecha para el Creed Gamma.

Como se puede observar en la Figura 17, la variable RPM definida como variable número (1), no mostró tener influencia importante sobre la variable respuesta con un valor de Test "P" = 0.12. La variable con mayor significancia en el análisis de Pareto, corresponde a la temperatura del evaporador (Temp. Evap.) Definida como variable número (3). Lo anterior cuestiona la significancia que existe en el análisis generada por la interacción entre las variables (1) y (3) definida en la Figura 17 como "1by3" y que puede corroborarse verificando la Figura 16. La explicación por la cual tuvo lugar este acontecimiento entre la interacción de éstas variables (1by3) se atribuye a que durante la etapa experimental de evidenció una acumulación de materia en el interior del destilador, ocasionando una separación poco eficiente respecto a la exhibida durante el procesamiento de Creed Beta.

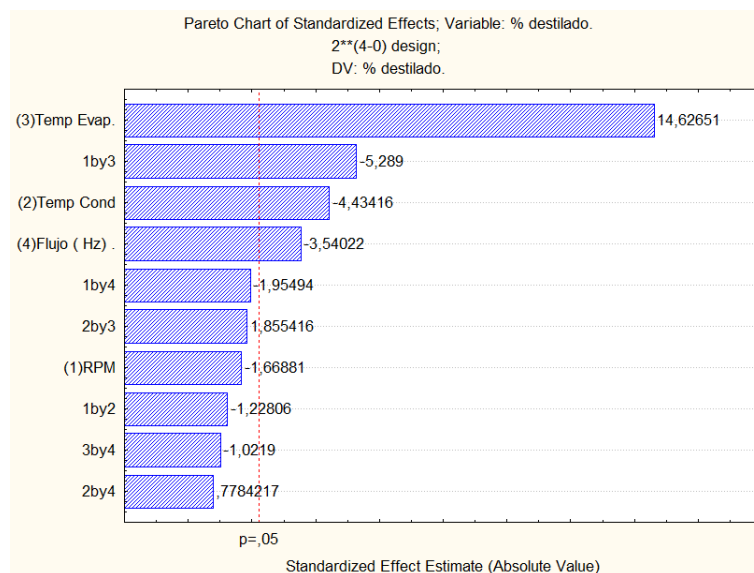


Figura 17.- Análisis PARETO para Creed Gamma para un nivel de confianza del 95%.

### 8.4.3- Diseño experimental factorial-Screening para el fraccionamiento del Creed Alfa.

Los niveles experimentales para el diseño tipo screening para cuatro variables con dos niveles cada una y 5 puntos centrales ( $2^4+5$ ) realizado para el Creed Alfa, se presentan en la Tabla 18. Los niveles experimentales utilizados fueron los mismos para los Creed Beta y Gamma, con el fin de establecer conclusiones en particular empleando las mismas condiciones de experimentación.

Tabla 18. Niveles y variables analizados y definidos para el desarrollo experimental factorial de 2 niveles, 4 variables y 5 puntos centrales ( $2^4+5$ ) del Creed Alfa.

VARIABLE	NIVEL (-1)	NIVEL (0)	NIVEL (+1)
Revoluciones por minuto (RPM)	300	375	450
Temperatura del Condensador (°C)	60	80	100
Temperatura del Evaporador (°C)	150	210	270
Flujo (Hz)	5	10	15

Una vez definidos los niveles experimentales se procedió a la realización de la experimentación siguiendo el diseño experimental screening  $2^4+5$  para el fraccionamiento del Creed Alfa en la planta piloto de destilación molecular de configuración de película descendente modelo KD-6, obteniendo 21 porcentajes de destilado para un igual número de corridas. Los resultados son representados en la Tabla 19.

Tabla 19. Datos obtenidos producto del diseño experimental factorial de dos (2) niveles y cuatro (4) variables con 5 puntos centrales ( $2^4+5$ ) para el Creed Alfa.

Numero de corrida.	Revoluciones por minuto (RPM)	Temperatura del condensador (°C)	Temperatura del evaporador (°C)	Flujo (Hz)	% Destilado (peso)	% Residuo. (peso)
1	450	60	270	15	64,8	35,2
2	300	100	150	5	37,92	62,08
3	450	100	270	15	59,12	40,88
<b>4</b>	<b>375</b>	<b>80</b>	<b>210</b>	<b>10</b>	<b>49,55</b>	<b>50,45</b>
5	450	60	270	5	68,92	31,08
6	450	100	270	5	63,28	36,72
<b>7</b>	<b>375</b>	<b>80</b>	<b>210</b>	<b>10</b>	<b>50,7</b>	<b>49,3</b>
<b>8</b>	<b>375</b>	<b>80</b>	<b>210</b>	<b>10</b>	<b>48,98</b>	<b>51,02</b>
9	450	100	150	5	36,63	63,37
10	450	100	150	15	32,51	67,49
11	300	60	150	5	42,3	57,7
<b>12</b>	<b>375</b>	<b>80</b>	<b>210</b>	<b>10</b>	<b>51,02</b>	<b>48,98</b>
13	450	60	150	15	38,16	61,84
14	450	60	150	5	42,29	57,71
15	300	100	150	15	33,51	66,49
16	300	60	270	5	69,05	30,95
17	300	100	270	5	61,98	38,02
18	300	60	270	15	64,81	35,19
19	300	60	150	15	38,15	61,85

<b>20</b>	<b>375</b>	<b>80</b>	<b>210</b>	<b>10</b>	<b>49,18</b>	<b>50,82</b>
21	300	100	270	15	59,15	40,85

Los resultados obtenidos de las corridas realizadas para el fraccionamiento del Creed Alfa presentados en la Tabla 19, fueron procesados en el software estadístico Statistica V.7.0<sup>®</sup> by Statsoft con el fin de poder estimar la significancia, los efectos y los coeficientes de las variables independientes, respecto a la variable respuesta porcentaje de destilado en peso (%w). Los resultados de este análisis se presentan en la Tabla 20.

**Tabla 20. Efectos estimados y definición de variables significativas producto del diseño experimental planteado 2<sup>4</sup>+ 5 puntos centrales para el procesamiento de Creed Alfa.**

Effect Estimates; Var.:% DESTILADO; R-sqr=,99732; Adj:,99463 (Spreadsheet1) 2**(4-0) design; MS Residual=,7904124 DV: % DESTILADO										
	Effect	Std.Err.	t(10)	p	-95,%	+95,%	Coeff.	Std.Err.	-95,%	+95,%
<b>Mean/Interc.</b>	<b>50,571</b>	<b>0,194</b>	<b>260,670</b>	<b>0,000</b>	<b>50,13963</b>	<b>51,004</b>	<b>50,571</b>	<b>0,194</b>	<b>50,139</b>	<b>51,004</b>
<b>(1)RPM</b>	-0,145	0,444	-0,326	0,751	-1,135	0,8454	-0,072	0,222	-0,567	0,422
<b>(2)TEMP COND</b>	<b>-5,547</b>	<b>0,444</b>	<b>-12,479</b>	<b>0,010</b>	<b>-6,537</b>	<b>-4,557</b>	<b>-2,773</b>	<b>0,222</b>	<b>-3,268</b>	<b>-2,278</b>
<b>(3)TEMP EVAP</b>	<b>26,205</b>	<b>0,444</b>	<b>58,950</b>	<b>0,001</b>	<b>25,214</b>	<b>27,195</b>	<b>13,102</b>	<b>0,222</b>	<b>12,607</b>	<b>13,597</b>
<b>(4)FLUJO</b>	<b>-4,020</b>	<b>0,444</b>	<b>-9,043</b>	<b>0,044</b>	<b>-5,010</b>	<b>-3,029</b>	<b>-2,010</b>	<b>0,222</b>	<b>-2,505</b>	<b>-1,514</b>
<b>1 by 2</b>	-0,110	0,444	-0,247	0,809	-1,100	0,880	-0,055	0,222	-0,550	0,440
<b>1 by 3</b>	0,427	0,444	0,961	0,358	-0,562	1,417	0,213	0,222	-0,281	0,708
<b>1 by 4</b>	-0,112	0,444	-0,253	0,805	-1,102	0,877	-0,056	0,222	-0,551	0,438
<b>2 by 3</b>	-0,465	0,444	-1,046	0,320	-1,455	0,525	-0,235	0,222	-0,727	0,262
<b>2 by 4</b>	0,140	0,444	0,314	0,759	-0,850	1,130	0,070	0,222	-0,425	0,565
<b>3 by 4</b>	0,182	0,444	0,410	0,690	-0,807	1,172	0,091	0,222	-0,403	0,586

\*Para un nivel de confianza del 95%, R<sup>2</sup>=0,9973.

El error puro o error asociado a la experimentación realizada fue calculado por los 5 ensayos definidos como puntos centrales, empelando la menor media de los cuadrados de los errores (menor varianza) definida como:

$$SD = \left( \frac{RMSE}{n-2} \right)^{\frac{1}{2}}$$

Dónde:

$$RMSE = \sum_{i=1}^n (T_{exp,i} - T_{cal,i})^2$$

Con los 5 puntos resaltados en negrilla y cursiva en la Tabla 19 y empleando el concepto de la menor varianza calculada, se define la repetibilidad de la experimentación factorial para el procesamiento del crudo reducido Gamma como el 1.838% calculado respecto al porcentaje de destilado con los rendimientos experimentales.

En la Tabla 20 se calculó el parámetro P que define la significancia estadística de las variables independientes, y la significancia que exista en caso de que hayan interacciones entre las variables de experimentación en el procesamiento por destilación molecular del Creed Alfa.

El Test "P" define la probabilidad de significancia de cada variable y la interacción de las mismas si existiese en el proceso, teniendo un nivel de confianza del 95%. Para que una variable independiente sea significativa se debe tener un valor menor o igual a 0.05 (correspondiente al 5%); de modo que la significancia estadística para las variables independientes del fraccionamiento del Creed Alfa son:

1. Temperatura del Evaporador
2. Temperatura del Condensador
3. Flujo

En las figuras 18 y 19 se ilustran las superficies de nivel para las variables significativas Temperatura del condensador y Flujo en función para la variable respuesta porcentaje de destilado en peso (%w), permitiendo evidenciar:

- En la Figura 18 la variable de Temperatura del condensador (T COND) tiene un efecto de disminución del 5,547% sobre la variable respuesta porcentaje de destilado al pasar de un nivel inferior (-1) definido como 60°C hasta un nivel superior (+1) definido como 100°C; acción que se refleja en la pendiente negativa respecto a la variable graficada en el eje X (T COND) en la superficie de nivel mostrada en esta figura.
- Para la variable Temperatura del condensador (T COND) se tiene un efecto de disminución del 5,547% en la variable respuesta de porcentaje de destilado al pasar de un nivel inferior (-1) definido en 60°C, hasta un nivel superior (+1) definido en 100°C; acción que se refleja en la pendiente negativa respecto a la variable graficada en el eje X (T COND) para la superficie de nivel de la Figura 18.
- En la Figura 19 se puede apreciar el efecto de disminución del 4,020% en la variable respuesta de porcentaje de destilado en peso (%w), pasando del nivel inferior (-1) definido en 5Hz hasta el nivel superior (+1) definido en 15Hz. A pesar de que el efecto de disminución de la variable respuesta sea para T COND un valor de 5,547% y para el flujo un valor de 4,020%; éstos solo tienen el 1,527% de diferencia en cuanto al efecto sobre la variable respuesta. Sin embargo, el nivel de significancia respecto a la TCOND es mayor ( $P = 0,010$ ) comparado con el nivel de significancia correspondiente a la variable Flujo ( $P = 0,044$ ). Cabe destacar que una variable presenta un mayor nivel de significancia siempre y cuando ésta tenga el valor mínimo en el factor P, el cual puede llegar a 0,05 para que la variable sea significativa en el proceso sobre la variable respuesta.

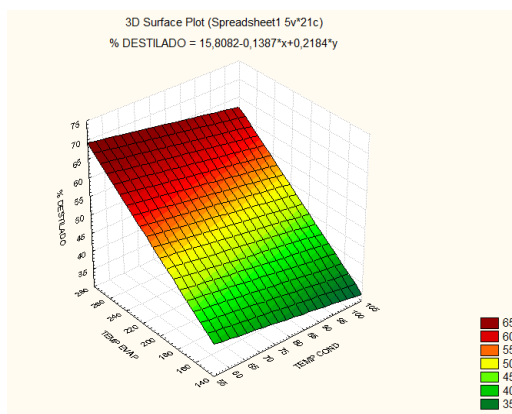


Figura 18. Superficie de nivel para variable de respuesta Porcentaje (%) de destilado en función de Temperatura de Evaporador y Temperatura del condensador para el fraccionamiento del Creed Alfa.

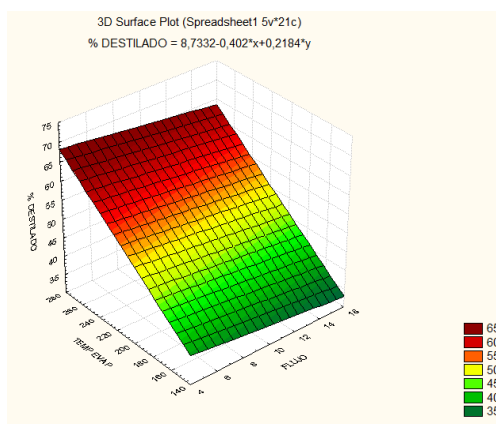


Figura 19. Superficie de nivel para variable de respuesta Porcentaje (%) de destilado en función de Temperatura de Evaporador y Flujo para el fraccionamiento del Creed Alfa.

Una vez definidas las variables significativas para la variable respuesta % en peso de destilado en el fraccionamiento del Creed Alfa, los resultados obtenidos en la Tabla 20 evidencian que:

- Al hacer un barrido desde el nivel inferior (-1) hasta el nivel superior (+1) de la variable independiente Temperatura del Evaporador (TDM) (Ver Tabla 18), se produce un aumento de 26.205 %w (% porcentaje en peso) de la variable respuesta. Por otro lado, las variables independientes de Temperatura del condensador y el flujo tienen un efecto opuesto, debido a que haciendo un barrido de estas dos variables desde el nivel inferior (-1) hasta el nivel superior (+1), se produce una disminución de la variable respuesta del orden de -5.54 y -4.020 respectivamente; en donde los signos negativos relacionan la disminución de la variable respuesta en las magnitudes descritas. A su vez, la variable independiente de revoluciones por minuto no tiene una significancia importante sobre el proceso para los niveles experimentales definidos en la Tabla 18.

### 8.4.3.1- Análisis de varianza para el Creed Alfa.

Para corroborar la significancia estadística de la correlación que puede llegar a ser propuesta en términos de las variables independientes significativas estimadas (T COND, T EVAP, Flujo) mediante el Test “P” en función de la variable respuesta de porcentaje de destilado en peso (%w), se empleó el Test F y el Análisis de varianza (Ver Tabla 21), de acuerdo a lo descrito en la metodología planteada para el análisis de cada diseño experimental elaborado (Ver Figura 10) y se definieron los conceptos estadísticos en las secciones 8.3.1 y 8.3.2.

Tabla 21. Análisis de varianza para el fraccionamiento del Creed Alfa.

Source	SQ	GL	MQ	F-Ratio
Model	2934,55	3	978,183	1680,59
Residual	9,8948	17	0,582047	
Total (Corr.)	2944,44	20		

R-squared = 99,664 percent  
R-squared (adjusted for d.f.) = 99,6046 percent  
Standard Error of Est. = 0,76292  
Mean absolute error = 0,508951  
Durbin-Watson statistic = 2,08471 (P=0,5923)  
Lag 1 residual autocorrelation = -0,052371

Dónde:

SQ: Suma cuadrática.

GL: Grados de libertad.

MQ: Media Cuadrática.

El valor de F calculado se haya entre la relación de las medias cuadráticas obtenidas del modelo y los residuales, con el fin de ser comparados con el F tabulado para los grados de libertad 3-17 como se muestra en la ecuación 7.

$$F_{calculado} = \left( \frac{978,183}{0,5820} \right) = 1680,59 \gg F_{3,17} = 3,1968$$

Ecuación 7. F calculado Vs F tabulado para evaluación de significancia de correlación estadística propuesta para el procesamiento del Creed Alfa.

Una correlación lineal puede ser adoptada para la determinación del porcentaje de destilado en peso como función de las variables significativas: Temperatura del Evaporador, Temperatura del condensador y Flujo. Teniendo en cuenta la definición del Test F (Explicado en la sección 8.3.2) en donde se establece la significancia estadística de una variable independiente sobre una variable respuesta, cuando el F

calculado para la regresión realizada es por lo menos 10 veces mayor que el  $F_{(3,17)}$  tabulado.

En el presente estudio el valor de F calculado es 100 veces mayor que el F tabulado, lo que demuestra que el modelo generado para Creed Alfa es estadísticamente significativo, tal como ocurrió para el Creed Gamma.

Por tanto, la correlación estadística que relaciona de manera significativa las variables independientes que influyen en el procesamiento del Creed Alfa es representada por la Ecuación 8.

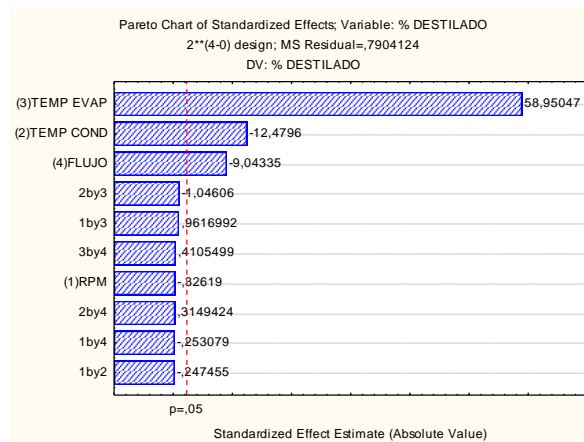
$$\% \text{ Destilado} = 50.57 - 2.773 * \left[ \frac{T_{\text{cond}}(^{\circ}\text{C}) - 80}{20} \right] + 13.102 * \frac{[(T_{\text{evap}}(^{\circ}\text{C}) - 210)]}{60} - 2.01 * \frac{[(\text{flujo}(\text{hz}) - 10)]}{5}$$

**Ecuación 8. Correlación estadística definida en función de variables significativas definidas en el procesamiento del Creed Alfa para la variable de respuesta % peso de destilado.**

Dónde:

- % D(% masa) : Porcentaje de destilado en masa.
- T cond (°C): : Temperatura del Condensador (°C)
- T evap (°C) : : Temperatura del Evaporador (°C)
- Flujo (Hz) : : Frecuencia (Hz) de la bomba de alimento

El diagrama de Pareto correspondiente a la Figura 20 fue obtenido a partir del análisis de resultados procedente del diseño factorial desarrollado para la carga Creed Alfa, con un intervalo de confianza del 95% y tiene como variables significativas: T Evap (°C), T Cond (°C) y flujo; listadas de acuerdo a su orden de mayor a menor significancia. Se puede observar en el diagrama de la Figura 20 que la primera de estas variables es la más influyente (con un efecto estandarizado estimado de 58,95) sobre la variable de respuesta de (%) porcentaje de destilado.



**Figura 20.- Análisis PARETO para Creed ALFA para un nivel de confianza del 95%.**

#### **8.4.4.- Evaluación de resultados para el fraccionamiento empleando DMPD para los Creed Alfa, Beta y Gamma.**

De los diseños experimentales realizados para la sección 8.4 definida como “*Fraccionamiento de crudos reducidos (Creed) Diseño experimental factorial – Screening) para los Creed Alfa, Beta y Gamma*”, fueron empleados los mismos niveles experimentales para las variables independientes definidas; con el fin de poder establecer comparaciones y análisis a partir de los resultados de la experimentación bajo una evaluación de un nivel experimental en común. Por tanto, fue posible concluir de modo general a partir del fraccionamiento de los tres crudos reducidos Alfa, Beta y Gamma, que las variables independientes en orden significativo con su correspondiente nivel experimental que producen un aumento sobre la variable respuesta de Porcentaje de destilado en peso (%D) son:

- 1.- Temperatura del evaporador (nivel +1).
- 2.- Temperatura del condensador (nivel -1).
- 3.- Flujo (nivel -1).

Como caso particular, la variable de Temperatura del Condensador en sus niveles bajos (-1), favorece la obtención de destilados en un 8% en promedio, lo que se atribuye a la transferencia de masa la cual se favorece al aumentar los gradientes de temperaturas existentes entre las superficies de evaporación y condensación respectivamente. Sin embargo, un valor de temperatura en el condensador en el nivel inferior (-1) definida como 60°C, podría dificultar la recuperación de destilados provenientes de fracciones más viscosas (20.000 cSt), como lo son los fondos de vacío con puntos de fluidez > 100°C.

Teniendo en cuenta las anteriores consideraciones, para el desarrollo de la experimentación realizada en la sección 8.5 que se presenta a continuación, corresponde al fraccionamiento de fondos de vacío. Para este caso se asignó a la variable independiente de temperatura del condensador (TCOND (°C)) el mínimo valor posible, el cual fue definido en 100°C, que garantice la fluidez de las moléculas recuperadas de los destilados y a su vez, que se minimice el efecto en la transferencia de masa, la cual aumenta de manera proporcional de acuerdo a los gradientes de temperatura entre las superficies de evaporación y condensación respectivamente, como se observó durante la experimentación realizada para el fraccionamiento de crudos reducidos por destilación molecular.

#### **8.5.- Fraccionamiento de Fondos de Vacío (Diseño experimental factorial Screening).**

En la Tabla 22 se definen los niveles y las variables de proceso que hacen parte del diseño de experimentos para el procesamiento de Fondos de Vacío. El tipo de diseño

factorial de 2 niveles, 3 variables y con 3 puntos centrales ( $2^3+3$ ) permitirá determinar los valores y las variables independientes que influyen sobre la variable respuesta porcentaje (%) de destilado, y que permitan el procesamiento de Fondos de Vacío en la Unidad de Destilación molecular de configuración de película descendente ensamblada por Chemtech Services Inc.

Tabla 22.- Niveles y variables analizados definidos para el desarrollo experimental factorial  $2^3+3$ .

VARIABLE.	NIVEL INFERIOR (-1)	NIVEL INTERMEDIO (0)	NIVEL SUPERIOR (1)
Temperatura del Evaporador(°C)	260	305	350
Revoluciones por Minuto (RPM)	250	350	450
Flujo ( HZ)	4,75	9,75	15

En la experimentación realizada para el procesamiento de Fondos de Vacío, se definieron los valores de las variables independientes presentados en la Tabla 23, los cuales permiten procesar cargas particulares como lo son los fondos de vacío teniendo en cuenta la integridad operacional de los equipos periféricos que hacen parte de la unidad de destilación molecular.

Tabla 23.- Valores y definición de variables que permanecerán constantes en el desarrollo de los diseños factoriales para los Fondos de Vacío (F.V).

VARIABLE.	INTERVALO	UNIDADES
<i>Presión</i>	$1-2 \cdot 10^{-2}$	Torr
<i>Temperatura de alimentación</i>	150	Grados Celsius.
<i>Temperatura de línea de residuos</i>	350	Grados Celsius.
<i>Temperatura del condensador</i>	100	Grados Celsius.
<i>Línea de temperatura de condensados.</i>	100	Grados Celsius.
<i>Temperatura de trampa de enfriamiento</i>	-40	Grados Celsius

Como se evidenció en la experimentación realizada para los Creed Beta y Gamma, existe una disminución entre 5-6% para la variable respuesta de porcentaje de destilado cuando se trabaja la variable independiente de temperatura del condensador desde el nivel inferior (-1) hasta el nivel superior (+1). Además de lo anterior, se demostró en el fraccionamiento de crudos reducidos que temperaturas en el nivel experimental definido como inferior (60°C) en el condensador, hacen eficiente la condensación de las moléculas evaporadas. Sin embargo, al incrementar las temperaturas en el condensador desde un nivel inferior (-1) hasta un nivel superior (+1) en el orden de 60-100°C respectivamente, se tiene la afectación directa sobre la transferencia de masa de las moléculas de destilados, considerando que ésta se favorece a mayores gradientes de temperatura entre las superficies de evaporación y condensación.

A pesar de afectar la eficiencia de separación para el caso del procesamiento de fondos de vacío, fue necesario definir un valor constante de 100°C para la temperatura del condensador. Este valor fue fijado después de varias corridas en la

planta de destilación en las que se determinaron los valores de temperatura de fluidez para diversos cortes de los crudos caso estudio.

### 8.5.1.-Diseño experimental factorial screening para el fondo de vacío Beta.

En la Tabla 24 se relacionan las corridas generadas como resultado del diseño factorial realizado, en donde se definen los valores de las variables independientes y los valores de la variable respuesta (porcentaje de destilado), siguiendo un diseño experimental factorial de dos niveles, tres variables y tres puntos centrales ( $2^3+3$ ).

Tabla 24.- Datos obtenidos producto del diseño experimental factorial efectuado para el procesamiento de Fondo de Vacío Beta.

Corrida	Revoluciones por Minuto (RPM)	Temperatura del Evaporador (°C)	Flujo (Hz)	% Destilado.	% Residuo.
<b>1</b>	<b>350</b>	<b>305</b>	<b>9.75</b>	<b>60.47</b>	<b>39.53</b>
2	250	350	15	70.66	29.34
<b>3</b>	<b>350</b>	<b>305</b>	<b>9.75</b>	<b>56.73</b>	<b>43.27</b>
4	250	350	4.5	78.1	21.9
5	250	260	4.5	42.41	57.59
6	450	350	4.5	77.8	22.2
7	450	260	4.5	44.9	55.1
8	450	350	15	68.42	31.58
9	250	260	15	31.58	68.42
<b>10</b>	<b>350</b>	<b>305</b>	<b>9.75</b>	<b>58.21</b>	<b>41.79</b>
11	450	260	15	33.36	66.64

Para el procesamiento de los datos obtenidos a partir de las corridas efectuadas en el fraccionamiento del Fondo de Vacío Beta, fue utilizado el software STATISTICA versión 7.0<sup>®</sup> by Stat Soft. Los resultados del análisis en el software de los efectos y variables significativas se especifican en la Tabla 25.

Tabla 25.- Efectos estimados y definición de variables significativas producto del diseño experimental planteado  $2^3+3$  puntos centrales para el procesamiento de Fondo de Vacío Beta.

Effect Estimates; Var.:% DESTILADO.; R-sqr=,99219; Adj:,98046 (Spreadsheet1) $2^{**}(3-0)$ design DV: % DESTILADO.										
	Effect	Std.Err.	t(4)	p	-95,%	+95,%	Coeff.	Std.Err.	-95,%	+95,%
<b>Mean/Interc.</b>	<b>56,603</b>	<b>0,701</b>	<b>80,68</b>	<b>0,000</b>	<b>54,65</b>	<b>58,55</b>	<b>56,60</b>	<b>0,701</b>	<b>54,65</b>	<b>58,5513</b>
<b>(1)RPM</b>	0,432	1,645	0,262	0,805	-4,13	5,000	0,216	0,822	-2,067	2,50013
<b>(2)T EVAP</b>	<b>35,682</b>	<b>1,645</b>	<b>21,689</b>	<b>0,0001</b>	<b>31,11</b>	<b>40,25</b>	<b>17,841</b>	<b>0,822</b>	<b>15,55</b>	<b>20,1251</b>
<b>(3)FLUJO</b>	<b>-9,797</b>	<b>1,645</b>	<b>-5,955</b>	<b>0,0030</b>	<b>-14,36</b>	<b>-5,22</b>	<b>-4,898</b>	<b>0,822</b>	<b>-7,182</b>	<b>-2,6148</b>
<b>1 by 2</b>	-1,702	1,645	-1,034	0,359	-6,2703	2,865	-0,851	0,822	-3,13513	1,43263
<b>1 by 3</b>	-0,662	1,645	-0,402	0,707	-5,2303	3,905	-0,331	0,822	-2,61513	1,95263
<b>2 by 3</b>	1,387	1,645	0,843	0,44	-3,1803	5,955	0,693	0,822	-1,59013	2,97763

\*Para un nivel de confianza de 95%,  $R^2=0.99219$ .

El error puro o error asociado a los experimentos fue calculado por los 3 ensayos definidos como puntos centrales (Ver Tabla 24), empleando la menor media de los cuadrados de los errores (menor varianza). Con los 3 puntos resaltados en negrilla y cursiva en la Tabla 24 y empleando el concepto de la menor varianza calculada, se define la repetibilidad de la experimentación factorial para el procesamiento del fondo de vacío Beta que es igual a 2,36% calculado respecto al porcentaje de destilado con los rendimientos experimentales.

Para este diseño experimental fue empleado el Test “P” para definir cuáles de los efectos de las variables operacionales son significativos sobre las variables de interés. El análisis considera como significativos aquellos efectos cuyos valores de P sean menores o iguales a 0,05, y además el intervalo de confianza de los efectos no debe incluir el valor de cero.

En los datos tabulados en la Tabla 25 se evidencian las variables significativas de Temperatura del Evaporador (°C) y flujo (Hz), y se cuantifican los efectos sobre la variable de respuesta porcentaje de destilado. Un análisis de los datos de la Tabla 25 permiten inferir que:

-Para la variable Temperatura del Evaporador (°C) un aumento desde un nivel inferior (-1) definido en 260°C hasta un nivel superior (+1) definido en 350°C, genera un aumento del 35,68% en peso sobre la variable respuesta.

-Para la variable Flujo (Hz) definida por la velocidad de frecuencia de la bomba de alimento, un incremento en el intervalo de experimentación desde el nivel inferior (-1) definido en 4,75 hasta el nivel superior (+1) definido en 15; produce una disminución del 9,79% en peso respecto a la variable respuesta.

En consecuencia, si se pretende obtener el máximo rendimiento posible respecto al % de destilado en el procesamiento de Fondo de vacío Beta, se hace necesario realizar la experimentación con valores de flujo en el nivel mínimo (-1) y Temperaturas en el Evaporador (°C) en el nivel máximo (+1), tal como se encuentran definidos en el diseño experimental mostrado en la Tabla 24.

En la Figura 21 se aprecia de forma ilustrativa los resultados de la Tabla 25, en donde la Superficie de nivel para el diseño experimental realizado relaciona la variable respuesta (porcentaje de destilado en peso %(w)) como función de las variables significativas de temperatura del evaporador (°C) y Flujo, para el fraccionamiento del F.V Beta. También en esta figura puede observarse que la pendiente que forma la superficie de nivel con el eje X (donde se grafica la variable Flujo) es negativa, lo que puede relacionarse con la disminución de la variable respuesta de porcentaje de destilado al variar desde nivel inferior (-1) al máximo nivel (+1) de la variable Flujo.

Este efecto evidencia que para obtener la máxima cantidad de destilado se requieren valores en el nivel inferior (-1) definido en 4,75Hz para la variable Flujo. En cuanto a la variable temperatura del evaporador es claro que con el aumento de esta variable se

eleva el porcentaje de destilados en forma lineal con pendiente positiva, lo que puede explicarse debido a que a en cada temperatura fijada en el evaporador hace que las moléculas que logran vaporizarse sean las que alcanzan la presión de saturación del sistema. Simultáneamente, por los gradientes de temperatura entre las superficies concéntricas de evaporación y condensación, las moléculas que fueron vaporizadas son condensadas por acción del enfriamiento efectuado sobre la temperatura de saturación.

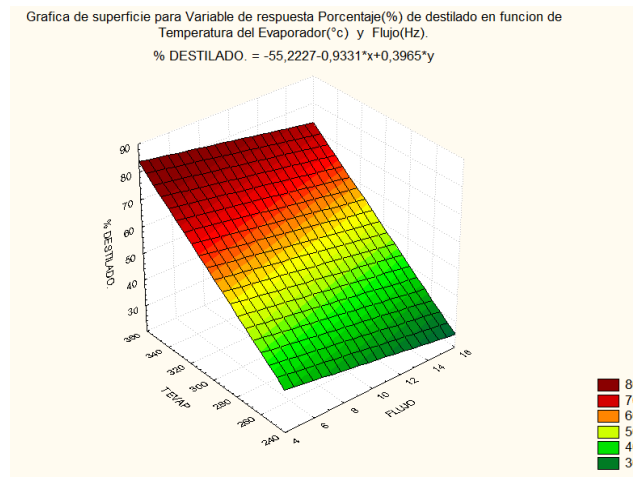


Figura 21.- Superficie de nivel para variable de respuesta Porcentaje (%) de destilado en función de Temperatura de Evaporador y Flujo (Hz).

### 8.5.1.1.- Análisis de varianza F.V Beta.

La significancia de un modelo estadístico puede ser evaluada en términos del Factor F. El valor de F calculado para la regresión debe ser por lo menos 10 veces mayor que el valor de F tabulado para que se considere como significativa. El modelo estadístico propuesto es significativo puesto que el F calculado es 60 veces mayor que el  $F_{2,8}$  tabulado para un intervalo de confianza del 95%. Este cálculo fue realizado mediante la Ecuación 9

Tabla 26.- Análisis de Varianza (ANOVA) del diseño factorial  $2^3+3$  para el fondo de vacío. Donde SQ= suma Cuadrática, GL = Grados de Libertad, MQ = Media Cuadrática

FUENTE DE VARIACIÓN	SQ	GL	MQ
<i>Modelo</i>	2738.46	2	1369.23
<i>Residuos</i>	6.5522	8	4.06903
<i>Total</i>	2745,01	10	

$$F_{calculado} = \left( \frac{1369,23}{4,06903} \right) = 336,50 \gg F_{2,8} = 4,45.$$

**Ecuación 9. F calculado Vs F tabulado para evaluación de significancia de correlación estadística propuesta para el procesamiento del F.V Beta.**

En consecuencia, la Ecuación 10 puede ser empleada para definir de manera significativa los efectos y las variables influyentes en el procesamiento del Fondo de vacío Beta tomando como variable de respuesta el Porcentaje de Destilado.

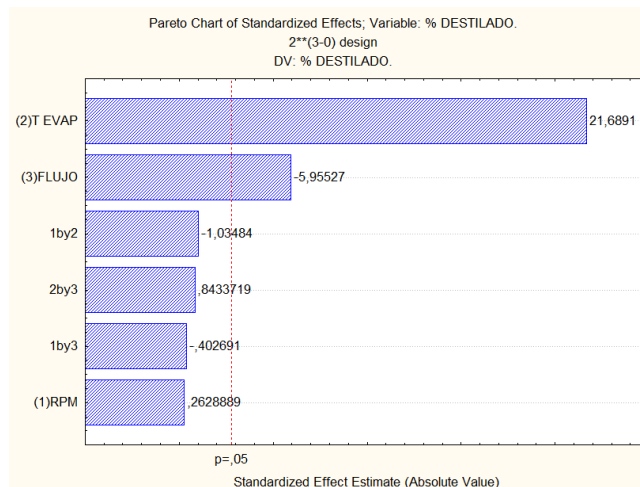
$$\%Destilado = 56.603 - 17.841 * \left[ \frac{T_{conc} (^{\circ}C) - 305}{45} \right] - 4.898 * \left[ \frac{flujo (Hz) - 9.75}{5.12} \right]$$

**Ecuación 10. Correlación estadística definida en función de las variables significativas definidas en el procesamiento del F.V Beta para la variable respuesta de porcentaje en peso de destilado.**

Dónde:

- % D : Porcentaje de destilado
- T evap (°C) : Temperatura del Evaporador (°C)
- Flujo (Hz) : Frecuencia (Hz) de la bomba de alimento

En la Figura 22 se presenta el gráfico de Pareto para un nivel de confianza del 95%, teniendo como variables significativas temperatura lineal del evaporador, y flujo siguiendo una expresión lineal.



**Figura 22.- Gráfico de Pareto para el F.V Beta.**

Del diagrama de Pareto anterior se puede apreciar que la influencia de la Temperatura del Evaporador sobre el % de destilado es aproximadamente 4 veces mayor que la influencia que ejerce el Flujo sobre la respuesta.

### 8.5.2- Diseño experimental factorial-screening para fondo de vacío Gamma.

En la Tabla 27 se relacionan las variables y los valores operacionales definidos en el diseño factorial propuesta de 2 niveles para tres variables y tres puntos centrales ( $2^3+3$ ) para el procesamiento del fondo de vacío Gamma.

Tabla 27. Diseño factorial del tipo  $2^3+3$  puntos centrales para el F.V Gamma.

Corrida	Revoluciones por Minuto (RPM)	Temperatura del Evaporador (°C)	Flujo (Hz)	% Destilado	% Residuo
1	350	305	9,75	39,81	60,19
2	250	350	15	53,51	46,49
3	350	305	9,75	38,61	61,39
4	250	350	4,5	61,87	38,13
5	250	260	4,5	25,56	74,44
6	450	350	4,5	60,61	39,39
7	450	260	4,5	27,05	72,95
8	450	350	15	51,26	48,74
9	250	260	15	17,3	82,7
10	350	305	9,75	40,02	59,98
11	450	260	15	15,51	84,49

Para el análisis de los resultados obtenidos reportados en la Tabla 27, como producto del fraccionamiento del fondo de vacío Gamma siguiendo el diseño experimental factorial del tipo  $2^3+3$ ; fue empleando el software estadístico STATISTICS V.7.0® by Statsoft para la evaluación de los efectos de las variables independientes referenciadas. Los resultados de este análisis se presentan en la Tabla 28 en donde se presentan las variables significativas en el fraccionamiento del fondo de vacío Gamma sobre la variable respuesta de porcentaje de destilado.

Tabla 28. Efectos estimados y definición de variables significativas producto del diseño experimental planteado  $2^3+3$  puntos centrales para el procesamiento de F.V Gamma.

Effect Estimates; Var.:% DESTILADO. R-sqr=,9992; Adj:,.998 (Spreadsheet3) 2**(3-0) design; MS Residual=,5388722 DV: % DESTILADO.										
	Effect	Std.Err.	t(4)	P	-95,%	+95,%	Coeff.	Std.Err.	-95,%	+95,%
Mean/Interc.	39,191	0,221	177,071	0,0000	38,577	39,806	39,191	0,221	38,577	39,806
(1)RPM	-0,952	0,519	-1,835	0,1400	-2,393	0,488	-0,476	0,259	-1,196	0,244
(2)TEMP EVAP	35,457	0,519	68,309	0,0002	34,016	36,898	17,728	0,259	17,008	18,449
(3)FLUJO	-9,377	0,519	-18,065	0,0001	-10,818	-7,936	-4,688	0,259	-5,409	-3,968
1 by 2	-0,802	0,519	-1,546	0,1969	-2,243	0,638	-0,401	0,259	-1,121	0,319
1 by 3	-1,067	0,519	-2,056	0,1088	-2,508	0,373	-0,533	0,259	-1,254	0,186
2 by 3	0,522	0,519	1,006	0,3710	-0,918	1,963	0,261	0,259	-0,459	0,981

El error puro o error asociado a los experimentos fue calculado por los 3 ensayos definidos como **puntos centrales** (Ver Tabla 27), empleando la menor media de los cuadrados de los errores (menor varianza) con los 3 puntos escogidos como centrales (para definir repetibilidad del experimento) resaltados en negrilla en la Tabla 27, y además usando el concepto de la menor varianza calculada. De esta manera se calculó la repetibilidad de la experimentación realizada en el procesamiento del F.V Gamma cuyo valor fue de 1.075% respecto al porcentaje de destilado de los rendimientos experimentales obtenidos

Como criterio para la definición de efectos y variables significativas para el diseño factorial realizado, fue empleado el Test "P" el cual considera como significativos aquellos efectos cuyos valores de P sean menores o iguales a 0.05, y además el intervalo de confianza de los efectos no debe incluir el valor de cero.

En los resultados obtenidos en la Tabla 28 se cuantifican los efectos sobre la variable de respuesta porcentaje en peso de destilado para cada variable independiente incluyendo las posibles interacciones entre las mismas, tal que:

- Para la variable temperatura del evaporador (°C) un aumento desde el nivel inferior (-1) hasta un nivel superior (+1) genera el incremento del 35.45% en peso respecto a la variable de respuesta porcentaje de destilado.
- Para la variable Flujo (Hz) que fue definida de acuerdo a la velocidad de frecuencia de la bomba de alimento; un aumento en el intervalo de experimentación del nivel inferior(-1) al nivel superior(+1) produce una disminución del -9.37% en peso, respecto a la variable respuesta porcentaje de destilado.

Por tanto, si se pretende obtener el máximo rendimiento posible respecto al % de destilado en el procesamiento de Fondo de vacío Gamma, es necesario trabajar flujos en el mínimo nivel (-1) y temperaturas en el evaporador (°C) en el máximo nivel (+1), los cuales están discriminados en el diseño experimental factorial presentado en la Tabla 22.

En las Figuras 23 y 24 se presentan los efectos de los valores sobre las variables significativas respecto a la variable respuesta porcentaje de destilado, donde se aprecia que la simultaneidad en las variables de temperatura del evaporador (°C) y flujo para los niveles superior (+1) e inferior (-1) definidos como 350°C y 4,75 Hz respectivamente, se tiene la recuperación máxima de destilados para el procesamiento del F.V Gamma.

De igual manera la pendiente negativa respecto al eje X (donde se grafica la variable Flujo) del plano que define la superficie de nivel, muestra el efecto de la disminución en la variable porcentaje de destilado que se tiene al aumentar a un nivel superior (+1) el valor de la variable Flujo. Del mismo modo la significancia estadística muestra un

valor mayor ( $P=0,0001$ ) para la variable flujo respecto a la Temperatura del evaporador ( $P=0,0002$ ), a pesar de que los valores de los efectos sobre la variable respuesta son mayores en la variable de temperatura del evaporador (+35,45) respecto a los efectos de la variable flujo (-9,37).

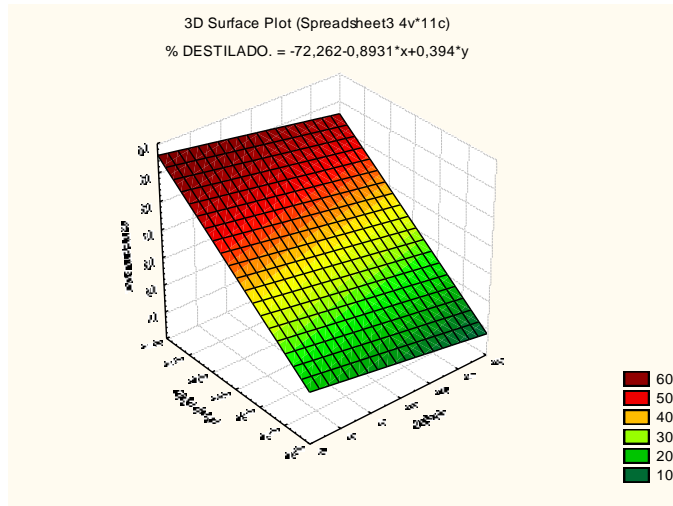


Figura 23 . Superficie de nivel para F.V Gamma para la variable de respuesta porcentaje en peso de destilado en función de Temperatura de Evaporador y Flujo (Hz).

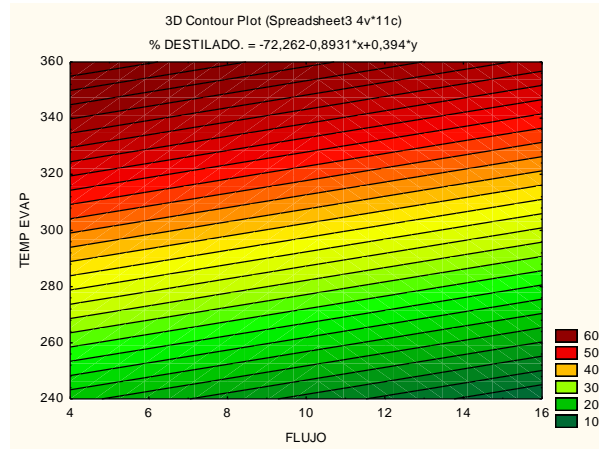


Figura 24. Superficie de contorno para experimentación del F.V Gamma para la variable respuesta porcentaje en peso de destilado para las 2 variables significativas.

### 8.5.2.1- Análisis de varianza F.V Gamma.

Una vez establecidos los valores de las variables significativas del proceso, es posible definir una correlación estadística entre éstas y la variable de respuesta (% de destilado en peso), empleando la metodología descrita en la sección 8.3 referente al análisis de los diseños experimentales propuestos para la evaluación del procesamiento de crudos reducidos y fondos de vacío. Se llevaron a cabo los test de

análisis de varianza (ANOVA) y Test F con el fin de evaluar la significancia de la correlación propuesta entre las variables significativas.

Tabla 29. Análisis de Varianza (ANOVA) del diseño factorial  $2^3+3$  efectuado para el fondo de vacío Gamma , donde SQ= suma Cuadrática, GL = Grados de Libertad, MQ = Media Cuadrática.

<i>Fuente de variación</i>	<b>SQ</b>	<b>GL</b>	<b>MQ</b>	<b>F-Ratio</b>
<i>Model</i>	2690,34	2	1345,17	1331,34
<i>Residual</i>	8,08314	8	1,01039	
<i>Total (Corr.)</i>	2698,43	10		

R-squared = 99,7004 percent  
 R-squared (adjusted for d.f.) = 99,6256 percent  
 Standard Error of Est. = 1,00518  
 Mean absolute error = 0,801653  
 Durbin-Watson statistic = 2,38865 (P=0,8001)  
 Lag 1 residual autocorrelation = -0,316843

A su vez, la significancia de una correlación estadística puede ser evaluada en términos del factor F; de modo que el valor de F calculado para la regresión debe ser por lo menos 10 veces mayor que el valor de F tabulado. El modelo estadístico propuesto es significativo ya que el valor de  $F_{2,8}$  calculado es 10 veces mayor al valor de  $F_{2,8}$  tabulado para un nivel de confianza del 95%. Este cálculo se realizó según la Ecuación 11.

$$F_{calculado} = \left( \frac{1345,17}{1,0103} \right) = 1331,34 \gg F_{2,8} = 4,45.$$

Ecuación 11. F calculado Vs F tabulado para la evaluación de significancia de correlación estadística propuesta para el procesamiento del fondo de vacío Gamma.

Como consecuencia de la buena significancia calculada con el Test F para la correlación formulada con los coeficientes evaluados para las variables significativas en los niveles experimentales definidos; la Ecuación 12 permite relacionar de forma lineal las variables influyentes en el procesamiento del Fondo de vacío Gamma tomando como variable de respuesta el Porcentaje de Destilado con un  $R^2$  de 99.7.

$$\%Destilado = 39.191 + 17.72 * \left[ \frac{T_{conc}(^{\circ}C) - 305}{45} \right] - 4.68 * \left[ \frac{flujo(Hz) - 9.75}{5.12} \right]$$

Ecuación 12. Correlación estadística definida en función de las variables significativas definidas en el procesamiento del F.V Gamma para la variable de respuesta % peso de destilado.

Dónde:

- % D : Porcentaje de destilado
- T evap (°C) : Temperatura del Evaporador (°C)
- Flujo (Hz) : Frecuencia (Hz) de la bomba de alimento

En la Figura 25 se ilustra el gráfico de Pareto para un nivel de confianza del 95%.

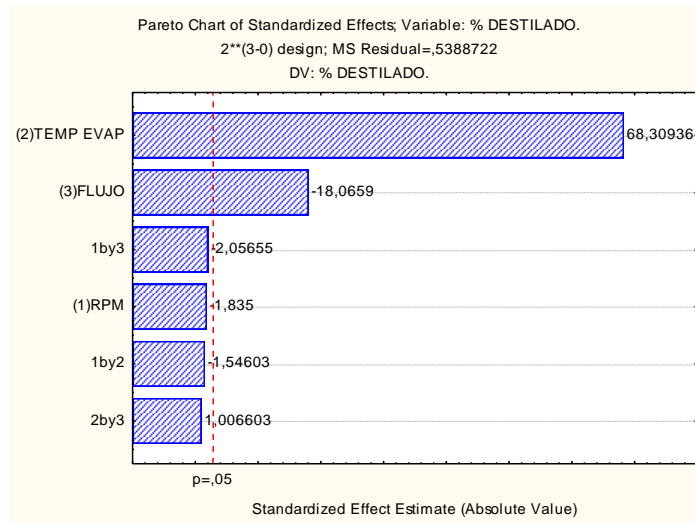


Figura 25. Diagrama de Pareto para el F.V Gamma.

Como respuesta de este análisis se puede apreciar en la figura anterior, que la influencia de la Temperatura del Evaporador es 3 veces mayor respecto al Flujo. Por lo tanto este tipo de análisis y diseño factorial  $2^3+3$  permite definir como variables significativas para la obtención de destilados del fraccionamiento del fondo de vacío Gamma, a la temperatura del evaporador y al flujo.

### 8.5.3.-Diseño Experimental factorial para el fondo de vacío Alfa.

Teniendo como referencia las variables de proceso y los valores operacionales definidos para diseños factoriales de dos (2) niveles para tres (3) variables y tres (3) puntos centrales ( $2^3 + 3$ ), en la Tabla 30 están registrados los valores de la variable respuesta (porcentaje de destilado) resultantes de la experimentación.

Tabla 30 . Diseño factorial del tipo  $2^3+3$  para el fondo de vacío Alfa.

Corrida.	Revoluciones por Minuto(RPM)	Temperatura del Evaporador(°C)	Flujo (Hz)	% Destilado.	% Residuo.
1	350	305	9,75	53,25	46,75
2	250	350	15	63,30	36,7
3	350	305	9,75	54,15	45,85
4	250	350	4,5	54,58	45,42
5	250	260	4,5	44,52	55,48
6	450	350	4,5	55,09	44,91
7	450	260	4,5	45,04	54,96
8	450	350	15	63,81	36,19
9	250	260	15	53,25	46,75
10	350	305	9,75	55,01	44,99
11	450	260	15	53,76	46,24

Para el procesamiento de los resultados obtenidos como producto del fraccionamiento del fondo de vacío Alfa empleando el destilador molecular KD-6 y que están reportados en la Tabla 30, fue empleado el software STATISTICA versión 7.0 (Stat Soft) con el fin de determinar y analizar los efectos y las variables significativas que se presentan en la Tabla 31.

Tabla 31 . Efectos estimados y definición de variables significativas producto del diseño experimental planteado  $2^3+3$  para el procesamiento de Fondo de Vacío Alfa.

Effect Estimates; Var.:% DESTILADO. R-sqr=,99565; Adj:,98912 (Spreadsheet2) 2**(3-0) design; MS Residual=,3878312 DV: % DESTILADO.										
	Effect	Std.Err.	t(4)	p	-95,%	+95,%	Coeff.	Std.Err.	-95,%	+95,%
<b>Mean/Interc.</b>	<b>54,160</b>	<b>0,187</b>	<b>288,437</b>	<b>0,000000</b>	<b>53,638</b>	<b>54,681</b>	<b>54,160</b>	<b>0,187</b>	<b>53,638</b>	<b>54,681</b>
<b>(1)RPM</b>	0,512	0,440	1,163	0,309183	-0,710	1,735	0,256	0,220	-0,355	0,867
<b>(2)TMEP EVAP</b>	<b>10,052</b>	<b>0,440</b>	<b>22,828</b>	<b>0,000022</b>	<b>8,829</b>	<b>11,275</b>	<b>5,026</b>	<b>0,220</b>	<b>4,414</b>	<b>5,637</b>
<b>(3)FLUJO</b>	<b>-8,722</b>	<b>0,440</b>	<b>19,807</b>	<b>0,000038</b>	<b>-7,499</b>	<b>9,945</b>	<b>-4,361</b>	<b>0,220</b>	<b>-3,749</b>	<b>4,972</b>
<b>1 by 2</b>	-0,002	0,440	-0,005	0,995742	-1,225	1,220	-0,001	0,220	-0,612	0,610
<b>1 by 3</b>	-0,002	0,440	-0,005	0,995742	-1,225	1,220	-0,001	0,220	-0,612	0,610
<b>2 by 3</b>	-0,002	0,440	-0,005	0,995742	-1,225	1,220	-0,001	0,220	-0,612	0,610

El error puro o error asociado a los experimentos fue calculado por los 3 ensayos definidos como puntos centrales (Ver Tabla 30) empleando la menor media de los cuadrados de los errores (menor varianza) con los 3 puntos definidos como centrales (para definir repetibilidad del experimento) que están resaltados en negrilla en la Tabla 30. De esta manera es posible calcular la repetibilidad de la experimentación factorial para el procesamiento del fondo de vacío Alfa y cuyo valor fue de 0.7185 %,

la cual fue calculada respecto al porcentaje de destilado con los rendimientos experimentales obtenidos.

Como criterio para la definición de efectos y variables significativas para el diseño factorial desarrollado experimentalmente, fue empleado el Test "P" el cual considera como significativos aquellos efectos cuyos valores de P sean menores o iguales a 0.05 y el intervalo de confianza de los efectos no debe incluir el valor de cero. En la Tabla 31 se definen las variables significativas de Temperatura del Evaporador (°C) y flujo (Hz), y se cuantifican los efectos sobre la variable de respuesta porcentaje de destilado en peso; de modo que:

- Para la variable Temperatura del Evaporador (°C) un aumento desde un nivel inferior (-1) hasta un nivel superior (+1) (Ver Figura 12) genera un aumento del 10% en peso respecto a la variable de respuesta porcentaje de destilado.
- Para la variable Flujo (Hz) definida por la velocidad de frecuencia de la bomba de alimento, un aumento en el intervalo de experimentación definido (Ver Figura 26) desde el nivel inferior (-1) hasta un nivel superior(+1) produce una disminución del 9,79% en peso respecto a la variable respuesta porcentaje de destilado.

En consecuencia, si se requiere obtener el máximo rendimiento posible de % de destilado en el procesamiento de Fondo de vacío Alfa, es necesario operar la unidad de destilación molecular con un ajuste de flujo igual al valor del nivel mínimo (-1) y las Temperaturas en el Evaporador (°C) deben corresponder el nivel máximo (+1). En la Tabla 30 fueron presentados los valores de los niveles para estas variables correspondientes al diseño experimental factorial.

En la Figura 26 se pueden apreciar de forma ilustrativa la superficie de nivel que relaciona los efectos de la variable de respuesta porcentaje de destilado en función de las variables significativas T EVAP (°C) y Flujo (Hz). Se puede observar que para obtener la mayor cantidad de destilados se requieren valores de flujo en el nivel inferior (-1) definido en 4,75 Hz; mientras que para la variable T EVAP (°C) se aumenta de forma lineal el porcentaje de destilado manteniendo como constantes las demás variables operacionales mostradas en la Tabla 23.

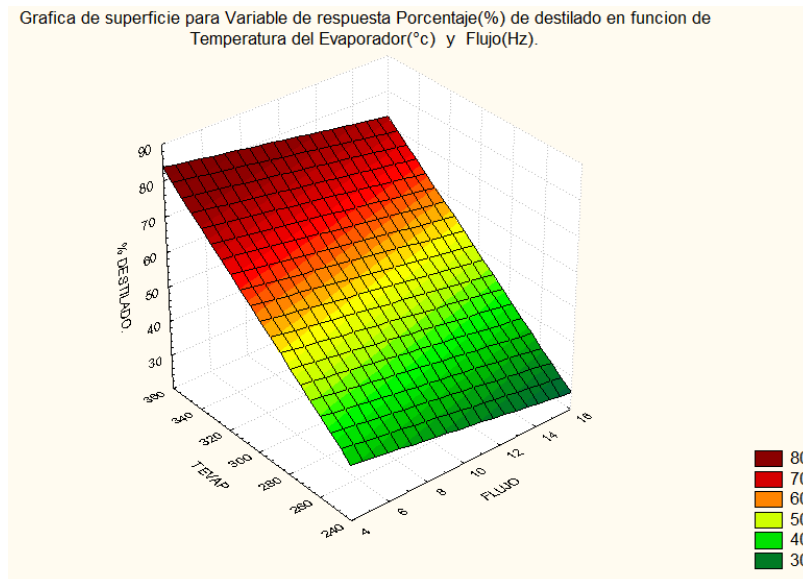


Figura 26 . Superficie de nivel para fondo de vacío Alfa en función de la variable de respuesta porcentaje en peso de destilado en función de Temperatura de Evaporador y Flujo (Hz).

En la Tabla 32 se relaciona el análisis de varianza ANOVA correspondiente a la experimentación realizada para el fondo de vacío Alfa, el cual servirá como base para evaluar la significancia de la correlación que puede llegarse a formular en términos de las variables significativas temperatura del evaporador (T EVAP - °C) y flujo (Hz).

Tabla 32.- Análisis de Varianza (ANOVA) del diseño factorial  $2^3+3$  efectuado para el fondo de vacío Alfa

FUENTE DE VARIACIÓN.	SQ	GL	MQ
Modelo	354.27	2	177.135
Residuos	2.07668	8	0.2595
Total	356.346	10	

Dónde:

SQ: Suma Cuadrática.  
 GL: Grados de Libertad.  
 MQ: Media Cuadrática.

### 8.5.3.1- Análisis de varianza Fondo de Vacío Alfa.

La significancia de un modelo estadístico puede ser evaluada en términos del factor F; de tal manera que si el  $F_{2,8}$  calculado para la regresión es por lo menos 10 veces mayor que el  $F_{2,8}$  tabulado para un nivel de confianza del 95%, se puede inferir que el modelo estadístico propuesto es significativo teniendo en cuenta que  $F_{2,8}$  calculado es 10 veces superior que el F tabulado. El cálculo realizado para determinar el valor de F se presenta en la Ecuación 13.

$$F_{2,8\text{calculado}} = \left( \frac{177,135}{0,2595} \right) = 682,38 \gg F_{2,8} = 4,45.$$

**Ecuación 13. F calculado Vs F tabulado para evaluación de significancia de correlación estadística propuesta para el procesamiento del fondo de vacío Alfa.**

De modo que la correlación 14 permite definir significativamente los efectos y las variables influyentes en el procesamiento del Fondo de vacío Alfa tomando como variable de respuesta el Porcentaje de Destilado con un  $R^2$  de 99.91:

$$\% \text{Destilado} = 54.16 + 5.02 * \left[ \frac{T_{\text{conc}} (\text{°C}) - 305}{45} \right] - 4.36 * \left[ \frac{\text{flujo} (\text{Hz}) - 9.75}{5.12} \right]$$

**Ecuación 14. Correlación estadística definida en función de las variables significativas definidas en el procesamiento del fondo de vacío Alfa para la variable de respuesta porcentaje en peso de destilado.**

Dónde:

% D: Porcentaje de destilado.  
Tevap (°C): Temperatura del evaporador (°C)  
Fujo (Hz): Flujo (Hz).

En la Figura 27 se presenta el diagrama de Pareto para un nivel de confianza del 95%. Como respuesta se aprecia que la influencia de la variable Flujo es muy cercana a la variable temperatura del evaporador con una diferencia de 3,02%.

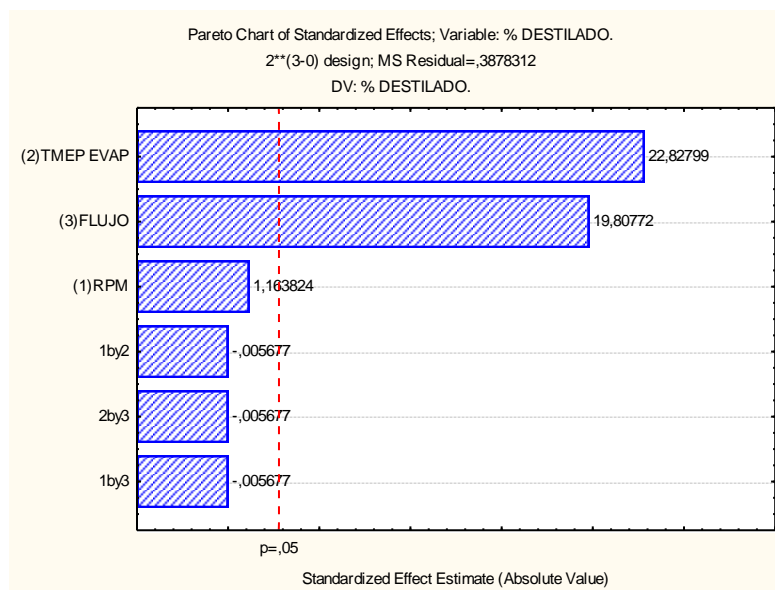


Figura 27. Análisis de Pareto para el fondo de vacío Alfa.

De acuerdo a lo observado en la figura anterior, se puede concluir que este tipo de análisis y el diseño factorial  $2^3+3$  (dos niveles para tres variables con tres puntos centrales) permite definir las variables y los niveles experimentales significativos para el fraccionamiento del fondo de vacío Alfa, a la temperatura del evaporador y al flujo de alimentación en sus niveles experimentales superior (+1) e inferior (-1) respectivamente, con los cuales se logra la obtención máxima de destilados.

#### 8.5.4- Evaluación de resultados del fraccionamiento de fondos de vacío empleando DMPD, siguiendo el diseño experimental factorial- Screening.

De los diseños experimentales realizados y expuestos en la sección 8.5 (revisar) definida como Fraccionamiento de fondos de vacío - Diseño experimental factorial – Screening, se puede concluir que en general de los resultados del fraccionamiento de los fondos de vacío Alfa, Beta y Gamma; que las variables independientes en orden significativo con su correspondiente nivel experimental que aumentan el valor de la variable respuesta de porcentaje de destilado en peso (%D) son:

- 1.- Temperatura del evaporador (nivel +1).
- 2.- Flujo (nivel -1).

Las fases experimentales realizadas en las secciones 8.4 y 8.5 correspondientes al procesamiento de fracciones de crudos colombianos Creed y F.V respectivamente, han permitido la evaluación y reducción de variables, lo que facilita la asignación de valores constantes a variables operacionales, como en el caso de la variable TCOND (°C) la cual optimiza la condensación de las moléculas vaporizadas de destilados a 60°C; sin embargo, este valor de temperatura considerado como “ideal” para

procesamiento de Creed, no es recomendado para la recuperación de destilados provenientes del fraccionamiento de F.V debido a los altos puntos de fluidez de los destilados (aprox. 100°C), razón por la cual se fijó la temperatura de condensador TCOND(°C) en 100°C.

Lo anterior, permitió simplificar la evaluación a solo dos variables independientes: temperatura del evaporador (°C) y Flujo (Hz). Por esta razón, el diseño experimental se redujo a 2 variables para proceder a realizar las corridas en la planta de DMPD siguiendo un diseño experimental  $2^2 + 3$  (2 variables, 2 niveles y 3 puntos centrales), evaluando cada variable (T EVAP y Flujo) en su mínimo y máximo valor operacional (valores que están condicionados por el funcionamiento de los equipos periféricos baño termostático y motor de la bomba de engranajes). Los niveles inferior (-1) y superior (+1) corresponden a las mínimas y máximas condiciones operacionales mostradas en la Tabla 22 y la variable respuesta nuevamente corresponde al porcentaje de destilado.

Como resultado de la experimentación realizada para los F.V de crudos caso estudio Alfa, Beta y Gamma, se puede apreciar que para la significancia entre las dos variables de temperatura del evaporador (T EVAP) y flujo, fue mayor la correspondiente a la variable T EVAP para los fondos de vacío Alfa ( $P=0,00002$ ) y Beta ( $P=0,003$ ); mientras que para el FV Gamma fue mayor la significancia de la variable Flujo ( $P=0.0001$ ) con respecto a la variable T EVAP ( $P=0,0002$ ).

Entonces, para evaluar la significancia absoluta entre las dos variables en el fraccionamiento de F.V colombianos y con el fin de evaluar la posibilidad de reducir a una sola variable significativa el sistema; se realizó un diseño factorial estrella (conocido también como compuesto central) y que se explica en la sección 8.6. Teniendo en cuenta que el procedimiento de uso de superficies de respuesta es secuencial, para determinar el punto óptimo de las variables T EVAP y Flujo se realizó la experimentación mostrada en la sección 8.5, la cual permitió encontrar los valores operacionales ideales (Flujo: nivel inferior (-1); TEVAP: nivel superior (-1)) que llevan a la variable respuesta porcentaje de destilado a un valor óptimo.

Una vez encontrada la posible región en donde el óptimo se localiza, se debe adoptar un modelo de segundo orden [Calado M et. al., (2003)], para establecer una significancia absoluta entre las variables independientes que permita la reducción del sistema a una sola variable, tal como se realizara en la sección 8.6.

**8.6.- Análisis estadístico de sensibilidad y priorización de variables significativas empleando el análisis factorial estrella.**

El uso de superficies de repuesta es usado cuando las variables de respuesta son influenciadas por diversas variables independientes, y se requiere optimizar dichas respuestas. La primera etapa para la determinación y evaluación de superficies de respuesta lineales fue realizada con las Cargas Creed y Fondos de Vacío, donde se determinaron las relaciones matemáticas entre la variable respuesta de Porcentaje de destilado en peso y las variables independientes significativas de temperatura del evaporador (°C) y Flujo de alimentación (Hz), obteniendo de esta manera un modelo de primer orden.

El diseño factorial estrella o compuesto central es usado cuando se requiere verificar la curvatura de un plano; es decir, cuando se precisa comprobar la existencia de términos cuadráticos en el modelo de regresión, al igual permite definir la significancia absoluta entre dos variables para una única variable respuesta. Este tipo de diseño tiene un componte relacionado al diseño experimental factorial  $2^K$ , incluyendo corridas axiales o estrella que permiten evaluar la significancia absoluta.

Una vez definidas las variables más influyentes para la variable definida como respuesta se requiere además, realizar un diseño factorial compuesto central –estrella para definir con precisión los coeficientes del modelo estadístico formulado. En este diseño experimental se tiene en cuenta únicamente la variación de las variables con efectos significativos, en cuanto a las demás variables permanecerán en un valor fijo (definido en la Tabla 33).

**Tabla 33.- Valores y Variables operacionales que se definen constantes para el desarrollo de diseños factoriales compuestos tipo estrella para los fondos Beta, Gamma y Alfa.**

VARIABLE.	INTERVALO	UNIDADES
<i>Presión.</i>	$1.8 * 10^{-3} - 2 * 10^{-3}$	Torr
<i>Temperatura de Alimentación.</i>	150	Grados Celsius.
<i>Temperatura de línea de residuos.</i>	350	Grados Celsius.
<i>Temperatura del condensador.</i>	100	Grados Celsius.
<i>Temperatura de línea de condensados.</i>	100	Grados Celsius.
<i>Temperatura de trampa de recuperación de livianos.</i>	-40	Grados Celsius.
<i>Agitación de canastilla de sujeción de rollers.</i>	450	RPM.

En la Tabla 34 se definen los niveles de experimentación, los cuales toman como base los niveles inferiores (-1) y superiores (+1) empleados en el fraccionamiento de fondos como se expuso en la sección 8.5, del mismo modo son adicionados los niveles axiales (-1,4) y + (1,4) característicos de la configuración de este diseño experimental.

**Tabla 34.-** Niveles experimentales para desarrollo de diseño factorial compuesto –Estrella, para los tres Fondos de vacío caso estudio Alfa, Beta y Gamma.

VARIABLE.	NIVELES DE EXPERIMENTACION.				
	-1,4	-1	0	+1	+1,4
<i>Temperatura del Evaporador(°C)</i>	229.8	250	300	350	370.7
<i>Flujo ( HZ)</i>	2.92	5	10	15	17.07

### 8.6.1.-Diseño experimental tipo Factorial Estrella para el Fondo de vacío Beta.

El diseño experimental realizado para el fondo de vacío Beta fue desarrollado siguiendo los valores de las variables operacionales definidas como constantes en la Tabla 33. En la sección 8.5.1 las dos variables (Temperatura del evaporador y Flujo) se establecieron como significativas de acuerdo a la experimentación realizada correspondiente al diseño factorial “ $2^3 + 3$ ” para el procesamiento del fondo de vacío Beta. Una vez definidas las variables influyentes en la obtención de destilados, se procedió a realizar un diseño factorial compuesto o estrella que permitió valorar la significancia absoluta, evaluando los términos cuadráticos de las variables significativas definidas en la sección 8.5.1, para reducir el sistema a una única variable significativa en términos de la variable de respuesta (porcentaje de destilado), mientras las demás variables permanecen constantes (Tabla 33).

En la Tabla 35 se presentan los valores experimentales a partir del diseño factorial estrella planteado para las variables Temperatura del evaporador y flujo, además se reportan los valores experimentales para la variable respuesta porcentaje de destilado.

**Tabla 35.-** Datos obtenidos producto del diseño experimental completo Estrella efectuado para el procesamiento de Fondo de Vacío BETA.

Prueba	Temperatura de Evaporador.(°C)	Flujo (Hz)	% Destilado.
1	300	17,07	54,11
2	350	5	58,03
3	250	15	34,13
4	370,7	10	67,34
<b>5</b>	<b>300</b>	<b>10</b>	<b>58,67</b>
6	229,28	10	16,5
7	350	15	67,42
8	250	5	32,15
<b>9</b>	<b>300</b>	<b>10</b>	<b>57,24</b>
10	300	2,92	46,7
<b>11</b>	<b>300</b>	<b>10</b>	<b>56,35</b>

. El análisis y desglose de la información obtenida a partir del diseño factorial compuesto Estrella se muestra en la Tabla 36. Esta información fue procesada en el software estadístico STATISTICA 7.0<sup>®</sup> by Statsoft, en el cual fue posible cuantificar los efectos de las dos variables y establecer la significancia absoluta entre ellas, con el fin de establecer una correlación estadística en términos de una variable.

**Tabla 36.-** Valores de los efectos de las variables operacionales Temperatura de evaporador, Flujo de alimentación sobre el rendimiento de destilado obtenidos del diseño factorial estrella para el fondo de vacío Beta.

Effect Estimates; Var.:% Destilado. R-sqr=.98852; Adj.:.97704 (Spreadsheet2) 2 factors, 1 Blocks, 11 Runs; MS Residual=5,871094 DV: % Destilado.										
	Effect	Std.Err.	t(5)	p	-95,%	+95,%	Coeff.	Std.Err.	-95,%	+95,%
<b>Mean/Interc.</b>	57,42	1,39	41,04	0,00000	53,82	61,01	57,42	1,39	53,82	61,01
<b>(1)Temp Evaporador. (L)*</b>	32,76	1,71	19,12	0,00000	28,36	37,17	16,38	0,85	14,18	18,58
<b>Temp Evaporador. (Q)</b>	-14,61	2,03	-7,16	0,00082	-19,85	-9,37	-7,30	1,01	-9,92	-4,68
<b>(2)Flujo (L)*</b>	5,46	1,71	3,18	0,02431	1,05	9,86	2,73	0,85	0,52	4,93
<b>Flujo (Q)</b>	-6,13	2,03	-3,00	0,02989	-11,37	-0,88	-3,06	1,01	-5,68	-0,44

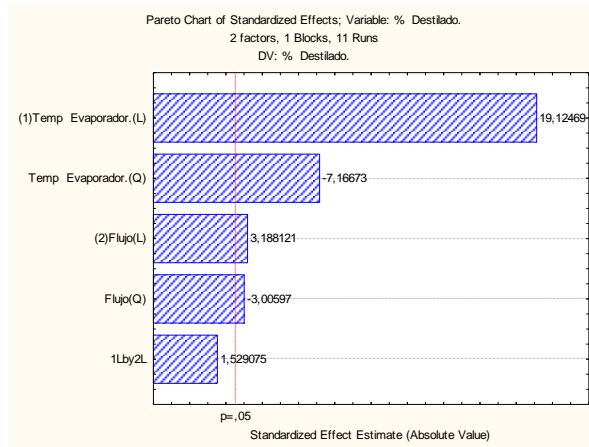
(L)\*: Coeficiente lineal del modelo estadístico

(Q)\*: Coeficiente cuadrático del modelo estadístico.

El error asociado a los experimentos fue calculado de acuerdo a los 3 ensayos definidos como puntos centrales (ver Tabla 35), empleando la menor media de los cuadrados de los errores (menor varianza). De esta manera fue posible calcular la repetibilidad de la experimentación factorial estrella para el procesamiento del FV Beta cuyo valor es 0,913%, calculado respecto al porcentaje de destilado de los rendimientos experimentales obtenidos.

Para el análisis de este diseño experimental desarrollado fue empleado el “Test-P” para definir cuáles efectos de las variables operacionales eran significativos sobre la variable de interés (% destilado). El análisis considera como significativos aquellos efectos con valores de **P** que sean menores o iguales a 0,05, y además el intervalo de confianza de los efectos no debe incluir el valor cero.

En la Figura 28 se ilustra el análisis mediante el diagrama de Pareto en donde se representa la significancia de las variables objeto de estudio. En este diagrama se puede apreciar que la significancia estadística definida en términos del parámetro “P” es mayor para el término temperatura del evaporador (T EVAP (°C)) tanto de forma lineal (L) (P=0,000001) como de forma cuadrática (Q) (P=0,00082), mientras que para el término flujo de forma lineal(L) (P=0,02431) y de forma cuadrática(Q) (P=0,02989), presenta un valor de significancia cercano al límite establecido por el parámetro “P” definido en 0,05 para un nivel de confianza del 95%, lo que evidencia una significancia estadística superior para la variable T EVAP con respecto a la variable Flujo para el diseño estrella efectuado.



**Figura 28.- Análisis Pareto para diseño factorial tipo Estrella para el fondo de vacío Beta con las 2 variables significativas producto del diseño factorial estrella.**

La formulación de un diseño factorial tipo estrella con dos (2) factores implica la formulación estadística de un polinomio definido por la ecuación 15.

$$Y = b_0 + b_1X_1 + b_2X_2 + b_{11}X_1^2 + b_{22}X_2^2 + b_{12}X_1X_2$$

**Ecuación 15. Canónica para un diseño factorial tipo estrella.**

Donde “Y” corresponde a la variable independiente y en este caso hace referencia a la variable respuesta (porcentaje de destilado (%w)),  $X_1, X_2, \dots, X_n$  corresponden a las variables independientes evaluadas en la experimentación,  $b_0$  es el coeficiente que representa la media de todos los efectos,  $b_1$  y  $b_2$  son coeficientes de dos factores individuales y  $b_{11}, b_{12}$  son los coeficientes de las interacciones entre los factores.

De acuerdo con la ecuación canónica del polinomio que describe un experimento estrella de dos variables (Ecuación 15), fue establecido el modelo estadístico para el rendimiento de destilado presentado en la Ecuación 16:

$$\%D \left( \frac{kg_{destilado}}{kg_{totales}} \right) = 57,42001 + 16,38354 * \left[ \frac{T_{evap} (^{\circ}C) - 300}{70,45} \right] - 7,30746 * \left[ \frac{T_{evap} (^{\circ}C) - 300}{70,45} \right]^2 + 2,73117 * \left[ \frac{Flujo(Hz) - 10}{7,075} \right] - 3,06501 * \left[ \frac{Flujo(Hz) - 10}{7,075} \right]^2$$

**Ecuación 16. Correlación de variables significativas obtenidas del diseño factorial estrella efectuado para el fondo de vacío Beta.**

R-squared	=	98,315 percent
Standard Error of Est.	=	2,67963
Mean absolute error	=	1,60452
Durbin-Watson statistic	=	1,89606 (P=0,7183)
Lag 1 residual autocorrelation	=	0,026073

### 8.6.1.1.- Análisis de varianza para el Fondo de Vacío Beta.

El análisis de varianza del modelo formulado fue realizado empleando el software estadístico STATISTICA 7.0<sup>®</sup> en función de la variable de respuesta % de destilado. En la Tabla 37 se reportan los resultados obtenidos.

Tabla 37. Análisis de Varianza (ANOVA) para la correlación propuesta para el diseño experimental compuesto central - estrella efectuado para el fondo de vacío Beta.

FUENTE DE VARIACIÓN.	SQ	GL	MQ
<i>Modelo</i>	2513,78	4	628,446
<i>Residuos</i>	9.24	6	7,18042
<i>Total</i>	2523.02	10	

Dónde:

SQ: Suma Cuadrática.

GL: Grados de Libertad.

MQ: Media Cuadrática.

La significancia estadística para el modelo formulado es calculada en la Ecuación 17, la cual utiliza el TEST-F para evaluar la significancia de la Ecuación 16 propuesta, lo anterior teniendo presente el concepto de TEST-F como se mencionó en la sección 8.3.2.

$$F_{4,6,calculado} = \left( \frac{628,446}{7,180} \right) = 87.52 \gg F_{4,6} = 4,5337.$$

(Para un nivel del 95% de confianza).

Ecuación 17. Test F para evaluación de la significancia estadística de la correlación propuesta en términos de las variables significativas para el procesamiento del Fondo de vacío Beta.

Del valor obtenido en la Ecuación 17, se observa que el valor de  $F_{4,6}$  calculado es aproximadamente 20 veces mayor que el valor de  $F_{4,6}$  tabulado, indicando que la relación entre los coeficientes y las variables establecida en el modelo formulado, puede determinar la variable respuesta porcentaje de destilado con un error estándar calculado en 2,679, con una significancia absoluta mayor para los términos lineales(L) y cuadráticos(Q) para la variable temperatura del evaporador con respecto a los términos lineales y cuadráticos para la variable flujo, tal como se pudo apreciar en el diagrama de Pareto de la Figura 28.

### 8.6.2-Diseño experimental tipo Factorial Estrella para el Fondo de vacío Alfa.

El diseño experimental efectuado para el procesamiento del fondo de vacío Alfa en la unidad de destilación molecular, fue desarrollando de acuerdo a los valores de las variables operacionales definidas como constantes en la Tabla 33. En la sección 8.5.3 se definieron las dos variables significativas Temperatura del evaporador y Flujo como resultado de la experimentación realizada según el diseño factorial “ $2^3 + 3$ ” en el procesamiento del fondo de vacío Alfa. Una vez definidas las variables influyentes en la obtención de destilados, se procedió a realizar un diseño factorial compuesto o estrella que permitió evaluar la variación de las variables significativas definidas en la sección 8.5.3, para así determinar si era posible reducir el sistema a una única variable significativa en términos de la variable de respuesta porcentaje de destilado, permaneciendo las demás variables de proceso constantes (ver Tabla 33).

En la Tabla 34 fueron definidos los valores operacionales empleados para las variables Temperatura del evaporador y flujo para el desarrollo del diseño factorial tipo estrella del procesamiento del FV Alfa en la unidad DMPD. En efecto, se realizaron 11 corridas obteniendo los resultados descritos en la Tabla 38.

**Tabla 38.-** Datos obtenidos producto del diseño experimental completo Estrella efectuado para el procesamiento de Fondo de Vacío Alfa.

Prueba	Temperatura de Evaporador.(°C)	Flujo (Hz)	% Destilado.
1	300	17,07	45,84
2	350	5	55,57
3	250	15	22,59
4	370,7	10	65,14
<b>5</b>	<b>300</b>	<b>10</b>	<b>42,47</b>
6	229,28	10	9,56
7	350	15	60,02
8	250	5	19,74
<b>9</b>	<b>300</b>	<b>10</b>	<b>43,5</b>
10	300	2,92	42,26
<b>11</b>	<b>300</b>	<b>10</b>	<b>42,14</b>

El análisis y el tratamiento de la información obtenida como resultado del desarrollo del diseño factorial compuesto tipo Estrella (Tabla 38), fue procesada en el software estadístico STATISTICA 7.0<sup>®</sup> by Statsoft, donde fue posible definir los efectos y los coeficientes de las variables significativas descritos en la Tabla 39.

**Tabla 39.- Valores de los efectos de las variables operacionales Temperatura de evaporador, Flujo de alimentación sobre el rendimiento de destilado y los valores de coeficientes del modelo estadístico para el fondo de vacío Alfa**

Effect Estimates; Var.:% Destilado; R-sqr=,99725; Adj:,9945 (Spreadsheet1) 2 factors, 1 Blocks, 11 Runs; MS Residual=1,635125 DV: % Destilado.										
	Effect	Std.Err.	t(5)	p	-95,%	+95,%	Coeff.	Std.Err.	-95,%	+95,%
<i>Mean/Interc.</i>	42,70	0,738	57,84	0,000	40,80	44,601	42,703	0,738	40,805	44,601
<i>(1)Temp Evaporador (L).</i>	37,96	0,904	41,98	0,0000	35,641	40,289	18,982	0,452	17,820	20,144
<i>Temp Evaporador (Q).</i>	-5,96	1,076	-5,54	0,0026	-8,729	-3,196	-2,981	0,538	-4,364	-1,598
<i>(2)Flujo.(L)</i>	3,09	0,904	3,41	0,0488	0,766	5,415	1,545	0,452	0,383	2,707
<i>Flujo.(Q)</i>	0,73	1,076	0,68	0,5240	-2,029	3,503	0,368	0,538	-1,014	1,751
<i>1L by 2L</i>	0,80	1,278	0,62	0,5590	-2,487	4,087	0,400	0,639	-1,243	2,043

(L)\*: Coeficiente lineal del modelo estadístico  
(Q)\*: Coeficiente cuadrático del modelo estadístico.

La desviación estándar de la repetibilidad definida como el error asociado a la experimentación realizada, fue calculado por los 3 ensayos definidos como puntos centrales (ver Tabla 38) empelando la menor media de los cuadrados de los errores (menor varianza), para el diseño factorial estrella usado en el procesamiento del FV Alfa con un valor de 0,335%, el cual fue calculado respecto al porcentaje de destilado obtenido de la experimentación.

En esta experimentación fue utilizado el “Test P” para definir la significancia sobre las variables temperatura del evaporador y flujo. En consecuencia se consideraron como significativas las variables con valores de P menores o iguales a 0.05, y además el intervalo de confianza de los efectos no incluyó el valor de cero.

En el diseño de experimentos desarrollado para el FV Alfa se puede observar que la variable temperatura del evaporador es más influyente en el proceso sobre la variable de respuesta porcentaje de destilado, tanto de forma lineal(L) como de forma cuadrática(Q). Lo anterior puede ser confirmado teniendo en cuenta que los valores de P más bajos fueron obtenidos para L y Q. Por otro lado, el flujo es una variable significativa para el modelo estadístico en forma lineal (L) con un valor de P = 0.0188. A diferencia del término cuadrático de temperatura del evaporador (Q), el término cuadrático de flujo (Q) no presenta influencia sobre el modelo estadístico con un valor de P = 0.5240, superando los valores que definen la significancia (menores a 0.05) de una variable en el modelo estadístico empleando el “Test P”.

Entonces, a partir del análisis efectuado fue planteado un modelo estadístico que relaciona la variable respuesta porcentaje de destilado en función de la variable temperatura del evaporador de forma lineal (temp evaporador L\*) y cuadrática (temp evaporador Q\*) con la interacción de la variable flujo de forma lineal (Flujo L\*), manteniendo las demás variables de proceso en los valores definidos anteriormente

en la Tabla 33. Esto se puede evidenciar en el análisis de Pareto presentado en la Figura 29, el cual permite cuantificar la significancia estadística siendo ésta superior para la variable temp evaporador lineal ( $P=0,0000$ ) y cuadrática ( $P=0,0026$ ) respecto a la variable flujo de forma lineal ( $P=0,048$ ) y de forma cuadrática ( $P=0,5240$ ) para el modelo estadístico propuesto, teniendo en cuenta que los valores de “P” calculados para el término lineal(L) está próximo a el límite P de significancia de 0,05, mientras que el término cuadrático(Q) supera el valor de significancia definido para un nivel de confianza de 95%.

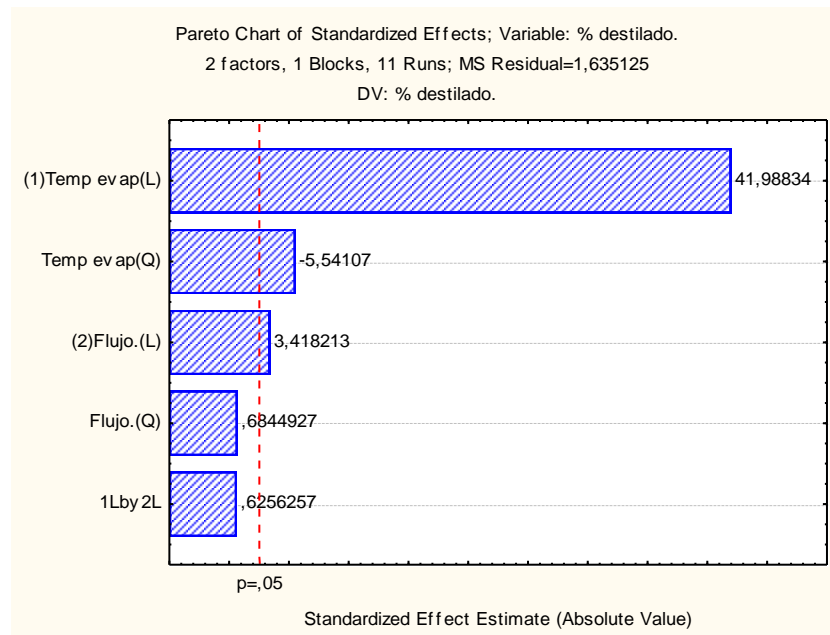


Figura 29.- Análisis Pareto para diseño factorial tipo Estrella del fondo de vacío Alfa.

Dónde:

Temp evap(L): temperatura del evaporador( $^{\circ}\text{C}$ ), termino lineal(L).

Temp evap(Q): temperatura del evaporador( $^{\circ}\text{C}$ ), termino cuadrático(Q).

Flujo(L): Flujo de alimento(Hz), termino lineal(L).

Flujo(Q): Flujo de alimento(Hz), termino cuadrático(Q).

1L by 2L: interacción entre variables Temp evap(L) y Flujo(L).

Siguiendo la forma canónica del polinomio que representa la formulación de un diseño factorial tipo estrella con dos (2) variables (Ecuación 15), donde Y corresponde a la variable independiente (variable respuesta),  $X_1, X_2, \dots, X_n$  son las variables independientes,  $b_0$  es el coeficiente que representa la media de todos los efectos,  $b_1$  y  $b_2$  son coeficientes de dos factores individuales y  $b_{11}, b_{12}$  son los coeficientes de las interacciones entre los factores.

De acuerdo con el diseño experimental estrella o compuesto central realizado se obtiene la siguiente expresión (Ecuación 18):

$$\% D \left( \frac{kg_{destilado}}{kg_{totales}} \right) = 42,703 + 18,98 * \left[ \frac{T_{evap} (^{\circ}C) - 300}{70,45} \right] - 2,98 * \left[ \frac{T_{evap} (^{\circ}C) - 300}{70,45} \right]^2 + 1,545 * \left[ \frac{Flujo(Hz) - 10}{7,075} \right]$$

**Ecuación 18. Correlación de variables significativas obtenidas del diseño factorial estrella efectuado para el fondo de vacío Alfa.**

### 8.6.2.1.-Análisis de varianza fondo de vacío Alfa.

El Análisis de varianza para la evaluación de la significancia del modelo propuesto para el porcentaje de destilado, fue efectuado con ayuda del software STATISTICA 7.0®.

Tabla 40 . Análisis de Varianza (ANOVA) para la correlación propuesta para el diseño experimental compuesto central - estrella efectuado para el fondo de vacío Alfa

FUENTE DE VARIACIÓN.	SQ	GL	MQ
<i>Modelo</i>	2960,89	3	986,963
<i>Residuos</i>	9,58173	7	1,36882
<i>Total</i>	2970,47	10	

= 99,6774 percent

R-squared

R-squared (adjusted for d.f.) = 99,5392 percent

Standard Error of Est. = 1,16997

Mean absolute error = 0,772671

Durbin-Watson statistic = 0,830603 (P=0,0151)

Lag 1 residual autocorrelation = 0,399199

La significancia estadística para el modelo formulado fue realizada empleando el TEST-F, siguiendo el concepto descrito en la sección 8.3 donde:

$$F_{3,7 calculado} = \left( \frac{986,963}{1,368} \right) = 721,03 \gg F_{3,7} = 4,346 \text{ (Para un nivel del 95\% de confianza)}$$

**Ecuación 19. Test F para evaluación de la significancia estadística de la correlación propuesta en términos de las variables significativas para el procesamiento del Fondo de vacío Alfa.**

Se observa que el valor de F calculado supera en más de 10 veces el valor de F tabulado, indicando que la relación establecida entre las variables del modelo formulado es adecuada, por esta razón es posible definir el modelo obtenido debido a su alta significancia estadística.

Para evaluar el efecto del término Flujo lineal (L) en la afectación de la significancia del modelo estadístico propuesto en la Ecuación 18, se efectuó el análisis estadístico omitiendo la variable flujo; teniendo en cuenta que se obtuvo un valor en el Test P de 0,0488 el cual está muy cercano al límite (0.05), teniendo en cuenta que el Test P se usa con el fin de determinar la significancia de una variable para el modelo propuesto.

Finalmente, se obtuvo el análisis de varianza para el modelo omitiendo el término de flujo (ver Tabla 41).

**Tabla 41. Evaluación de análisis de Varianza (ANOVA) del diseño factorial compuesto central - estrella efectuado para el fondo de vacío Alfa omitiendo la variable flujo (L).**

FUENTE DE VARIACIÓN.	SQ	GL	MQ
<i>Modelo</i>	2941,78	2	1470,89
<i>Residuos</i>	12.1	8	3,58586
<i>Total</i>	2953.88	10	

R-squared = 99,3343 percent  
 R-squared (adjusted for d.f.) = 99,1215 percent  
 Standard Error of Est. = 1,89364  
 Mean absolute error = 1,33714  
 Durbin-Watson statistic = 2,54998 (P=0,8115)  
 Lag 1 residual autocorrelation = -0,477011.

En el cual análisis de varianza mostrado se puede apreciar que el ajuste de regresión para los datos en el modelo propuesto que omita el término de flujo tiene un  $R^2$  del orden de 99.3343, a diferencia del modelo que incluye el término flujo con un  $R^2$  de 99.6774; lo que demuestra que a pesar de que se ha omitido el término de flujo del modelo propuesto éste continúa teniendo un coeficiente de correlación de  $R^2=99.3343$ , y de manera simultánea para la significancia de la correlación a ser propuesta omitiendo el término flujo, fue realizado el TEST F cuyos resultados fueron:

$$F_{2,8,calculado} = \left( \frac{1470,89}{3,585} \right) = 410,19 \gg F_{2,8,tabulado} = 4,459 \text{ (Para un nivel del 95\% de confianza).}$$

**Ecuación 20. Test F Test F para evaluación de la significancia estadística de la correlación propuesta teniendo en cuenta solo la variable temperatura del evaporador para el fraccionamiento del Fondo de vacío Alfa.**

Se observa que el valor de F calculado supera 90 veces el valor de F tabulado, indicando que la relación establecida entre las variables en la correlación propuesta sin flujo es aún adecuada, a pesar de que el modelo que incluye el término de flujo sea 120 veces mayor que el F tabulado. Este análisis efectuado permite concluir que es posible reducir el modelo estadístico a una sola variable significativa como lo es la temperatura del evaporador, manteniendo las demás variables dentro de los intervalos definidos en el diseño experimental tipo estrella. Se evidencia con este tipo de diseño experimental que aunque las dos variables significativas son temperatura del evaporador y flujo, la correlación estadística puede ser reducida en términos de una sola variable: Temperatura del evaporador; confirmando su significancia tanto de forma lineal como de forma cuadrática. Así la variable flujo debería estar definida en el mínimo valor experimental (-1) para la máxima obtención de destilados (Ecuación 21).

$$\%D \left( \frac{kg_{destilado}}{kg_{totales}} \right) = 42,703 + 18,98 * \left[ \frac{T_{evap} (^{\circ}C) - 300}{70,45} \right] - 2,98 * \left[ \frac{T_{evap} (^{\circ}C) - 300}{70,45} \right]^2$$

**Ecuación 21 . Correlación variable Temperatura de evaporador y porcentaje de destilado, obtenida del diseño factorial estrella efectuado para el fondo de vacío Alfa.**

### 8.6.3.-Diseño experimental tipo Factorial Estrella para el Fondo de vacío Gamma.

Una vez definidos los valores y las variables significativas Temperatura del evaporador y Flujo, como resultado del diseño factorial “2<sup>3</sup> + 3” realizado en la sección 8.5.2; se planteó el diseño experimental tipo estrella con el cual se buscó establecer una única variable en términos del porcentaje de destilado, mediante la evaluación de la significancia estadística de los términos cuadráticos (Q), que permite evaluar el presente diseño estrella mostrado en la Tabla 42.

**Tabla 42.** Datos obtenidos producto del diseño experimental tipo Estrella efectuado para el procesamiento de Fondo de Vacío Gamma.

Prueba.	Temperatura de Evaporador.(°C)	Flujo (Hz).	% Destilado.
1	300	17,07	49,06
2	350	5	60,46
3	250	15	24,90
4	370,7	10	61,44
<b>5</b>	<b>300</b>	<b>10</b>	<b>49,06</b>
6	229,28	10	11,15
7	350	15	60,46
8	250	5	24,90
<b>9</b>	<b>300</b>	<b>10</b>	<b>48,05</b>
10	300	2,92	49,06
<b>11</b>	<b>300</b>	<b>10</b>	<b>45,21</b>

En la Tabla 43 se relacionan la interacción entre las variables independientes Temperatura del Evaporador y Flujo siguiendo un diseño factorial de configuración tipo estrella, el cual busca evaluar las interacciones entre las variables definidas como significativas, empleando el software STATISTICS V 7.0<sup>®</sup> de Statsoft. Mediante esta herramienta fueron generados y analizados datos presentados en la Tabla 42, con el fin de calcular la significancia de los términos de las variables independientes tanto de forma lineal(L) como de forma cuadrática(Q).

Tabla 43 . Valores de los efectos de las variables operacionales Temperatura de evaporador, Flujo de alimentación sobre el rendimiento de destilado y los valores de coeficientes del modelo estadístico para el fondo de vacío Gamma.

Effect Estimates; Var.:% DESTILADO; R-sqr=.9971; Adj;.9942 (Spreadsheet1) 2 factors, 1 Blocks, 11 Runs; MS Residual=1,593884 DV: % DESTILADO										
	Effect	Std.Err.	t(5)	p	-95,%	+95,%	Coeff.	Std.Err.	-95,%	+95,%
<b>Mean/Interc.</b>	47,440	0,728	65,084	0,00000	45,566	49,313	47,440	0,7288	45,566	49,3137
<b>(1)TEMP EVAP(L)</b>	35,558	0,892	39,831	<b>0,0000</b>	33,263	37,852	17,779	0,4463	16,631	18,9264
<b>TEMP EVAP(Q)</b>	-11,140	1,062	-10,484	<b>0,0001</b>	-13,872	-8,409	-5,570	0,5313	-6,936	-4,2045
<b>(2)FLUJO (L)</b>	0,001	0,892	0,001	0,9986	-2,292	2,2957	0,0008	0,4462	-1,146	1,1478
<b>FLUJO (Q)</b>	1,619	1,061	1,525	0,1877	-1,110	4,3481	0,8095	0,5308	-0,5550	2,1747
<b>1L by 2L</b>	0,000	1,262	0,000	1,0000	-3,245	3,2453	0,0000	0,6312	-1,6226	1,6226

(L)\*: Coeficiente lineal del modelo estadístico  
(Q)\*: Coeficiente cuadrático del modelo estadístico.

La desviación estándar de la repetibilidad de la experimentación asociada a el error experimental de los ensayos realizados fue calculado por los 3 puntos centrales (ver Tabla 42) empleando la menor media de los cuadrados de los errores (menor varianza) para el procesamiento del fondo de vacío Alfa siguiendo una experimentación de configuración estrella con un valor de 2.82 % calculada respecto al porcentaje de destilado con los rendimientos experimentales.

En esta experimentación fue utilizado el “Test P” para definir cuáles efectos de las variables operacionales eran significativos sobre las variables de interés, de modo que se consideren como significativos aquellos efectos cuyos valores de P sean menores o iguales a 0.05, además de esto el intervalo de confianza de los efectos no debe incluir el valor de cero.

De esta forma para el diseño de experimentos realizado según la configuración estrella para el fondo de vacío Gamma se puede inferir que:

- La variable temperatura del evaporador (Temp evaporador) con los términos tanto de forma lineal (P=0,00001) como de forma cuadrática (P=0,0001) generaron los valores más altos de significancia para un nivel de confianza del 95%.
- El termino cuadrático (Q) (P=0,9986) y lineal (L) (P=0,1877) correspondientes a la variable Flujo obtenidos del diseño estrella realizado para el F.V Gamma, generaron valores de significancia que corroboran la no significancia estadística de los términos L y Q para la variable flujo, efecto que permitiría ajustar un valor constante de la variable flujo en el mínimo nivel fijado (-1) sin afectar significativamente la variable respuesta porcentaje de destilado.

A partir de las consideraciones descritas, fue planteada una correlación estadística que relaciona la variable respuesta (porcentaje de destilado) en función de la variable temperatura del evaporador para el término lineal(L) y cuadrático (Q), manteniendo las demás variables de proceso en los valores definidos en las Tabla 33; de manera simultánea lo anterior mente descrito puede ser evidenciado en la Figura 30 correspondiente al análisis Pareto, el cual corrobora y cuantifica la significancia de la variables Temp evaporador lineal (L) y cuadrática (Q) sobre la variable flujo de forma lineal(L) y de forma cuadrática(Q) para el modelo estadístico propuesto.

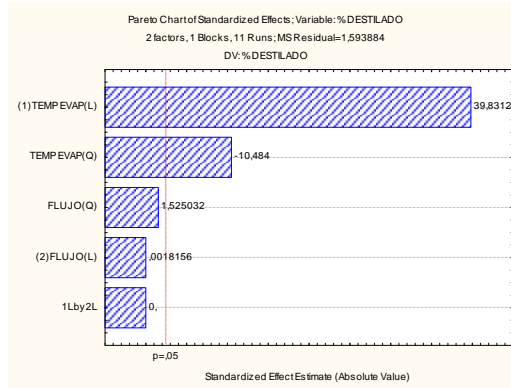


Figura 30. Análisis Pareto para el diseño factorial tipo Estrella para el fondo de vacío Gamma

Siguiendo la forma canónica del polinomio que representa la formulación de un diseño factorial tipo estrella con dos (2) variables (Ecuación 15), donde Y corresponde a la variable respuesta,  $X_1, X_2, \dots, X_n$  son las variables independientes,  $b_0$  es el coeficiente que representa la media de todos los efectos,  $b_1$  y  $b_2$  son coeficientes de dos factores individuales y  $b_{11}, b_{12}$  son los coeficientes de las interacciones entre los factores.

De acuerdo con el diseño experimental estrella o compuesto central realizado se obtiene la siguiente expresión en términos de la variable respuesta porcentaje de destilado:

$$\%D \left( \frac{kg_{destilado}}{kg_{totales}} \right) = 47,44 + 17,779 * \left[ \frac{T_{evap} (^{\circ}C) - 300}{70,45} \right] - 5,570 * \left[ \frac{T_{evap} (^{\circ}C) - 300}{70,45} \right]^2$$

Ecuación 22. Correlación de variables significativas obtenidas del diseño factorial estrella efectuado para el fondo de vacío Gamma.

### 8.6.3.1-Análisis de varianza fondo de vacío Gamma.

Para la evaluación de la significancia de la correlación propuesta (Ecuación 22) fue empleado el Test de Análisis de varianza, el cual fue realizado con el software STATISTICA 7.0<sup>®</sup> by Statsoft.

Tabla 44. Análisis de Varianza (ANOVA) para la correlación propuesta para el diseño experimental compuesto central - estrella efectuado para el fondo de vacío Gamma.

Source	Sum of Squares	Df	Mean Square	F-Ratio
<i>Model</i>	2737,75	2	1368,88	937,88
<i>Residual</i>	11,6764	8	1,45954	--
<i>Total (Corr.)</i>	2749,43	10	--	--

R-squared = 99,5753 percent  
 R-squared (adjusted for d.f.) = 99,4691 percent  
 Standard Error of Est. = 1,20812  
 Mean absolute error = 0,675972  
 Durbin-Watson statistic = 1,68137 (P=0,3694)  
 Lag 1 residual autocorrelation = -0,255649

La significancia estadística para el modelo formulado fue realizada empleando el Test F, siguiendo el concepto descrito en la sección 8.3 donde:

$$F_{2,8\text{calculado}} = \left( \frac{1368,88}{1,459} \right) = 937,88 \gg F_{2,8\text{tabulado}} = 4,459 \text{ (Para un nivel del 95\% de confianza)}$$

Ecuación 23 Test F para evaluación de la significancia estadística de la correlación propuesta en términos de las variables significativas para el procesamiento del F.V Gamma.

Se observa que el valor de  $F_{2,8}$  calculado supera más de 10 veces al valor de  $F_{2,8}$  tabulado, indicando que la relación establecida entre las variables en el modelo formulado (Ecuación 22) es adecuada. En efecto se puede establecer que el modelo obtenido tiene una significancia estadística que le permite reproducir la experimentación realizada con una desviación estándar de 1,20% respecto a la variable respuesta porcentaje de destilado en peso.

#### 8.6.4.-Evaluación de resultados del fraccionamiento de fondos de vacío empleando DMPD, siguiendo el diseño experimental compuesto central o estrella.

A partir de la experimentación desarrollada a lo largo de la sección 8.6 referente al Análisis estadístico de sensibilidad y priorización de las variables significativas empleando un análisis factorial tipo estrella para los tres Fondos de vacío caso estudio: FV Beta analizado en la sección 8.6.1, FV Alfa analizado en la sección 8.6.2 y FV Gamma en la sección 8.6.3; es posible definir a la Temperatura del Evaporador(°C) como la variable más influyente sobre la variable respuesta porcentaje de destilado( %w) en el proceso de DMPD de fondos de vacío. Esta definición es el producto de los diseños experimentales realizados. Sin embargo, a pesar de que la variable flujo tiene una significancia comprobada para una correlación de tipo lineal (sección 8.5), no presenta significancia demostrada para términos cuadráticos. Por otro lado, la variable flujo favorece la obtención de destilados tanto para el fraccionamiento de fondos de vacío, como para crudos reducidos en un nivel inferior (-1); de modo que se fijará este valor para el procesamiento de fondos de vacío junto a la temperatura del condensador en 100°C (definido en la sección 8.4).

Como resultado de los diseños experimentales realizados en las secciones 8.4, 8.5 y 8.6; fue posible concretar una metodología de fraccionamiento y los valores operacionales para las variables de proceso, viabilizando de esta manera el fraccionamiento de los fondos de vacío colombianos caso estudio y la máxima obtención de destilados.

En la Tabla 45 se relacionan los valores operacionales asignados a cada variable de proceso, que fueron empleados para el fraccionamiento estándar de los fondos de vacío colombianos caso estudio, con el fin de determinar las temperaturas atmosféricas equivalentes (AET) y la caracterización fisicoquímica descrita en detalle en las secciones 9,10,11 respectivamente.

**Tabla 45. Definición de valores para variables independientes producto de los diseños experimentales realizados en las secciones 8.4, 8.5 y 8.6 para el fraccionamiento de F.V colombianos en el DMPD modelo KD-6.**

VARIABLE INDEPENDIENTE.	VALOR.	UNIDADES
<i>Presión</i>	$1.8 * 10^{-2} - 2 * 10^{-2}$	Torr
<i>Temperatura de alimentación</i>	150	Grados Celsius
<i>Temperatura de línea de residuos</i>	350	Grados Celsius
<i>temperatura del condensador</i>	100	Grados Celsius
<i>Línea de temperatura de condensados</i>	100	Grados Celsius
<i>temperatura de trampa de enfriamiento</i>	-40	Grados Celsius
<i>Motor de agitación de canastilla de sujeción de rollers</i>	450	Revoluciones por minuto
<i>Frecuencia del motor de la bomba de alimento</i>	5	HZ

**9. Desarrollo de la metodología y definición de correlación AET-ICP.MOLDIST para la determinación de temperaturas atmosféricas equivalentes (AET) en función de variable(s) significativa(s) para el fraccionamiento de Creed y F.V empleando la Destilación molecular de configuración de película descendente.**

Las Curvas de Punto de ebullición verdadero (TBP- por sus siglas en inglés) son de gran relevancia para la industria de refinación. Específicamente, para la Empresa Colombiana de Petróleos ECOPETROL S.A, la presente investigación tiene una particular importancia debido a que las curvas TBP proveen información de rendimientos y calidad de fracciones del petróleo, además de relacionar los rendimientos de las fracciones de interés con respecto a una temperatura de ebullición atmosférica equivalente determinada. Las curvas TBP pueden ser obtenidas a escala de laboratorio en las unidades piloto (realizadas en ICP-Instituto Colombiano del Petróleo) en la unidad de destilación continua, bajo los procedimientos:

-ASTM D-2892: Procedimiento de fraccionamiento para destilación de hidrocarburos en una columna de 15 platos teóricos a presión atmosférica, para temperaturas atmosféricas equivalentes de hasta 400°C.

-ASTM D-5236: Procedimiento de fraccionamiento para destilación de hidrocarburos en una columna de un (1) plato teórico, empleando presiones de vacío de hasta 0,1 mmHg lo que permite alcanzar temperaturas atmosféricas equivalentes de hasta 565°C.

En consecuencia, a partir de esta experimentación llevada a cabo en la planta piloto UDC (descrita en detalle en la Figura 6), fue posible construir la curva TBP hasta temperaturas del orden de 565°C AET (temperatura atmosférica equivalente), donde este último valor depende de la naturaleza de cada crudo teniendo en cuenta que algunos de ellos pueden llegar a ser destilados hasta una temperatura máxima de 565°C AET.

En refinación, el corte y la caracterización de las fracciones del petróleo están determinadas por las normas ASTM – UOP, de tal manera que cada fracción del petróleo es estudiada de acuerdo a los procedimientos según las normas mencionadas. La consolidación de la información referente a las propiedades físicas y químicas del crudo y de cada fracción o corte se conoce como “Assay” y es único para cada crudo.

En esta parte del documento se presenta la metodología desarrollada para la extensión de curvas TBP para crudos colombianos por encima de la temperatura de limitación actual de 565°C (Temperatura atmosférica equivalente (AET)), usando el fraccionamiento de fondos mediante el proceso de destilación molecular. Esto implica estimar y desarrollar previamente una correlación que permita calcular la temperatura atmosférica equivalente en función de las variables significativas del proceso para los cortes obtenidos del fraccionamiento de los crudos caso estudio.

En el numeral 8 del presente documento, los diseños de experimentos realizados permitieron establecer la temperatura del evaporador como variable independiente significativa del fraccionamiento de fondos de vacío en el proceso de destilación molecular, al igual que se definieron los valores operacionales que permiten el procesamiento de fondos de vacío con la obtención máxima de destilados (Tabla 45). El siguiente paso de este trabajo consiste en desarrollar correlaciones que permitan hallar las temperaturas atmosféricas equivalentes de las fracciones obtenidas mediante la destilación molecular, para así incorporar la caracterización de estas fracciones en el Assay convencional de los crudos colombianos.

### **9.1.-Correlaciones para determinación de temperaturas Atmosféricas equivalentes (AET).**

Entre las correlaciones desarrolladas para la determinación de temperaturas atmosféricas equivalentes en crudos y sus fracciones, dentro de la revisión del estado del arte efectuado hasta la fecha de elaboración de este manuscrito se tienen:

#### **9.1.1.-Correlacion Maxwell & Bonell (ASTM-D5236).**

Esta correlación es empleada para el cálculo de temperaturas atmosféricas equivalentes (AET) a partir de variables de proceso como temperatura de vapores y presión de vacío para columnas de destilación estándar definidas en la Tabla 2. La correlación de Maxwell & Bonell es adoptada por la metodología estándar ASTM D-5236 para convertir una temperatura de vapores obtenida a presión de vacío a su equivalente en presión atmosférica estándar empleando las Ecuaciones 24, 25 y 26 respectivamente presentadas a continuación.

La determinación de puntos de ebullición verdaderos para hidrocarburos, son realmente puntos atmosféricos equivalentes teniendo en cuenta que las curvas de punto de ebullición verdadero (TBP: True Boiling Point) son obtenidas en corridas realizadas en plantas que operan a condiciones de vacío para permitir su procesamiento [Chong H et. al., (1994)]. La correlación de Maxwell & Bonell (ASTM-D5236) es recomendada por los procedimientos API 3A 4.1 y API 5A 1.13 para convertir un punto de presión de vapor a baja presión a un punto normal de ebullición (presión atmosférica estándar). La presión mínima bajo la cual esta ecuación es aplicable es de 2mmHg, por lo que no es adecuada para destilaciones a presiones mucho menores como las requeridas para fraccionar fondos de vacío del petróleo. Lo anterior teniendo en cuenta que la base del planteamiento de la ecuación de Maxwell & Bonell tiene como consideración que el factor de caracterización de Watson definido como K de la fracción de petróleo, tiene un valor cercano a 12.

$$K = \frac{1.216\sqrt[3]{T_b}}{SG}$$

Ecuación 24 . Factor de caracterización K Watson para clasificación de crudos.

El factor de Watson “K” [Watson K et. al., (1935)] es un parámetro que define los crudos en términos de sus propiedades físicas [Speight J et. al.,(1998)] como la temperatura de ebullición promedio (Tb) y la gravedad específica (SG) a condiciones estándar ( 15.5°C y 1 atm ). Este factor tiene como objeto clasificar los tipos de petróleos o mezclas de éstos en nafténicos, aromáticos, parafínicos. Como resultado de esta clasificación se tiene que: Los hidrocarburos nafténicos están definidos para un valor del factor de Watson Kw= 12, consideración que aplica para los crudos livianos, lo que significa que la correlación de Maxwell-Bonell puede predecir con menos precisión los puntos de ebullición verdaderos para compuestos altamente aromáticos K<10, que para parafinas K>13. Sin embargo, a pesar de estas consideraciones la ecuación de Maxwell & Bonell (ASTM-D5236) es una correlación clave para convertir presiones de vapor en puntos de ebullición verdaderos para destilación de crudos y fracciones del petróleo hasta gasóleos.

En estudios posteriores como los realizados por Suoqi Z et. al.,(2004), debido a la necesidad de desarrollar un parámetro que defina la capacidad de procesamiento de la fracción más pesada del crudo (el fondo de vacío), en una unidad de refinación en términos de sus propiedades físicas y químicas, similar a cómo el factor Kw fue concebido aunque con limitaciones para la definición de fracciones pesadas, teniendo en cuenta el punto de ebullición final de la fracción de residuo es indefinida. Esto puede ser asociado a que el factor K solo considera propiedades físicas que son correlacionadas con el carácter parafínico de los crudos [Suoqui Z et. al.,(2004)].

Teniendo en cuenta los antecedentes mencionados, fue desarrollado el parámetro “Kr”, el cual fue correlacionado con propiedades físicas características de los fondos de vacío del petróleo y de las fracciones obtenidas por extracción con fluido supercrítica como lo son: residuo de carbón micro(CCR), Saturados, Aromáticos, Resinas; y a su vez, al establecer que son fracciones pesadas se entiende que son fracciones con un valor de densidad superior al valor del agua a condiciones estándar, por tanto los valores de densidad con los que fue desarrollada esta correlación contempla valores de densidad de hasta 1.0857g/cm<sup>3</sup>.

$$K_R = 10 \frac{(H/C)^2}{M_n^{0.1236} \eta^{0.1305}}$$

Ecuación 25. Factor Kr para fracciones pesadas

Dónde:

H/C : Relación carbono hidrogeno en % en peso  
Mn : Peso molecular

H : Viscosidad

De los resultados obtenidos para las variedades de los crudos empleados, éstos se organizaron en grupos teniendo en cuenta la capacidad de ajuste de cada propiedad en términos del factor  $K_R$ , teniendo en cuenta además que las cargas con alto contenido de saturados son más fáciles de procesar; mientras que las cargas con altos contenidos de CCR, aromáticos o resinas; dificulta su procesamiento de acuerdo a los estudios de reactividad de las cargas usadas para el desarrollo de  $K_R$  en las investigaciones de Wang R et. al., (2004), en las cuales se define la viabilidad de procesamiento de una carga pesada como lo es el fondo de vacío, en una unidad de refinación, de modo que:

- Para el primer grupo  $K_R > 6$  significa que es adaptable para procesar.
- Para el segundo grupo  $4 < K_R < 6$  es intermedio.
- Para el tercer grupo  $K_R < 4$  existe dificultad para su procesamiento.

Lo anterior indica que así como se desarrolló una correlación empírica para la estimación de temperaturas atmosféricas equivalentes correspondientes a determinadas cargas con valores de  $K$  definidos, las fracciones pesadas referentes a los fondos de vacío se encuentran fuera del rango de clasificación y/o estimación del factor  $K_w$ . En estos términos, en el trabajo realizado por Santos et. al., (2005) se evaluó la validez de la correlación desarrollada por Maxwell & Bonell (ASTM-D5236), para estimar las AET en un DMPD para el fraccionamiento de fondos de vacío de crudos Brasileños, corroborando la no aplicabilidad de la correlación en mención para la estimación AET en el proceso de destilación molecular.

La ecuación de Maxwell & Bonell permite determinar la Temperatura Atmosférica Equivalente (AET) usando la Ecuación 26. Para hidrocarburos o mezclas de petróleos en función principalmente de variables como Temperatura de vapores y presión de proceso, el parámetro "A" se establece en función de los valores de presión de vacío

$$AET = \frac{748.1 * A}{\left( \frac{1}{T + 273.1} \right) + 0.3861 * A - 0.00051606} - 273.1$$

**Ecuación 26 . Ecuación de Maxwell and Bonell para estimación de Temperatura Atmosférica Equivalente (AET) .**

Dónde:

AET : Temperatura atmosférica equivalente (°C)  
T : Temperatura de Vapores observada (°C)

Para presiones de operación < 2 mm Hg el factor A se calcula con la expresión:

$$A = \frac{(6.761559 - 0.987672 * \log 10 * P)}{(3000.538 - 43.00 * \log 10 * P)}$$

Ecuación 27 . Parámetro A para la estimación de AET para presiones < 2mm Hg.

Dónde:

P : Presión de Operación (mm Hg).

Para presiones de operación  $\geq 2$  mmhg el factor A se calcula usando:

$$A = \frac{5.994295 - 0.972546 \log 10 * P}{2663.129 - 95.76 \log 10 * P}$$

Ecuación 28. Parámetro A para estimación de AET para presiones > 2mmhg.

Dónde:

P: Presión de Operación (mm Hg).

Estas ecuaciones aplican solamente para fracciones que tienen un factor de Watson K del orden de 12.0+/-2.

Como se puede apreciar, las normas ASTM y UOP incluyen la correlación de Maxwell & Bonell en sus cálculos para la destilación de hidrocarburos y la determinación de AET de hidrocarburos o mezclas de los mismos, evidenciando limitaciones en el cálculo de AET para temperaturas superiores a 565°C y presiones de vacío inferiores a 0.1 mmHg, y en consecuencia valores del factor de Kw diferentes a 12 [Santos et. al.,(2005)].

### 9.1.2.- Correlación FRAMOL.

La validez de la ecuación de Maxwell & Bonell (ASTM-D5236) para el procesamiento de fondos de vacío empleando el proceso de Destilación Molecular, fue evaluada en los estudios desarrollados por Santos et. al.,(2005), donde experimentalmente se determina que la ecuación de Maxwell & Bonell (ASTM-D5236) para determinación de AET, es válida únicamente para sistemas donde ocurre equilibrio de fases. Sin embargo, el proceso de destilación molecular está definido como un proceso donde no coexiste el equilibrio liquido-vapor [Batistella et. al.,(2000)] y opera a presiones mil veces menores que la destilación convencional. En consecuencia la AET calculada usando la expresión de Maxwell & Bonell determina temperaturas superiores en el orden de +30°C, por encima de la temperatura experimental calculada usando la ecuación de FRAMOL [Santos et. al., (2005)], como se ilustra en la Figura 31.

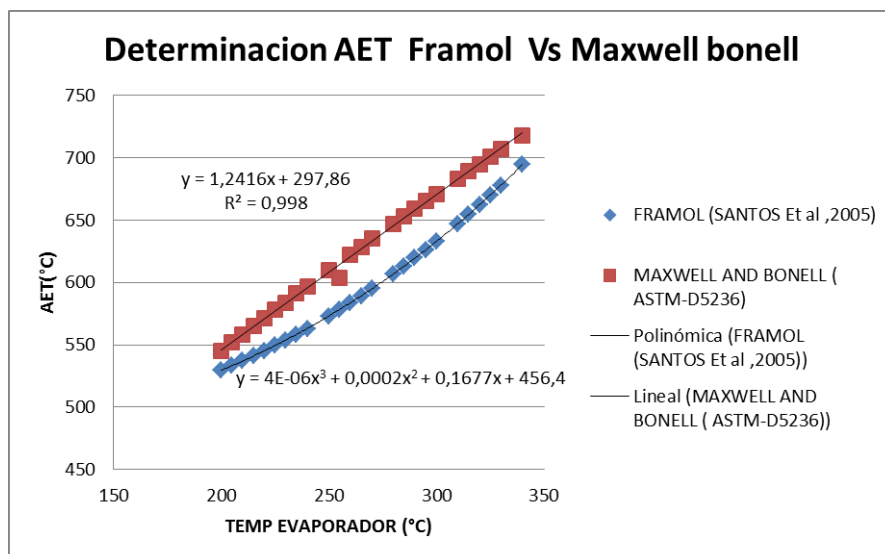


Figura 31.- Estimación de AET para la correlación de Maxwell and Bonell (ASTM D-4052) con respecto a la correlación desarrollada por Santos et al., 2005.

La Ecuación 29 corresponde a la correlación de FRAMOL propuesta en los estudios realizados por Santos et. al., (2005).

$$PEV = 456,4 + 0,1677 * Tdm + 0,000164 * Tdm^2 - 0,00000413 * Tdm^3$$

Ecuación 29. Correlación FRAMOL para estimación de AET para fraccionamiento de fondos de vacío de crudos Brasileños empleando DMPD.

Dónde:

PEV: Temperatura atmosférica equivalente.  
 Tdm: Temperatura Destilador molecular.

La correlación de FRAMOL fue desarrollada teniendo en cuenta las siguientes particularidades:

- 1.-Se usaron como carga experimental 5 fondos de vacío provenientes de crudos Brasileños, el más bajo con gravedad API° de 8.
- 2.-La ecuación es válida para presiones de vacío de 0,001 Torr.
- 3.-La temperatura mínima del destilador (Tdm) es de 200°C.
- 4.-La temperatura Máxima del destilador (Tdm) es de 350°C.
- 5.-La geometría de construcción del destilador molecular es propia de cada fabricante en este caso fue empleado un Destilador Molecular de UIC- GMBH (Alemania) bajo el modelo KDL 5 el cual fue construido y ensamblado en vidrio Boro-silicato.

### 9.1.3.- Correlación DESTMOL.

De la necesidad de desarrollar correlaciones TBP más precisas que describan para una cantidad mayor de crudos las temperaturas de ebullición atmosféricas equivalentes, empleando DMPD para fondos de vacío provenientes de crudos Brasileños; López et. al.,(2011) propone una nueva correlación cuya base son las mismas variables operacionales que las propuestas por Santos et. al., (2005), con la diferencia de que en su investigación utiliza cinco fondos de vacío más que Santos et. al., (2005), conservando la mínima gravedad API de 6° y una temperatura mínima en el destilador molecular de 150 °C, para un destilador molecular fabricado en acero inoxidable con geometrías diferentes de construcción (mostradas en la Tabla 46) con respecto a las empleadas en la investigación desarrollada por Santos et. al., (2005).

Tabla 46- Datos relevantes de geometrías de construcción de los destiladores moleculares Petrobras (Petrobras -CENPES)\*, Ecopetrol S.A (ICP).

PARÁMETROS	VARIABLE	UNIDADES	PETROBRAS CENPES	ECOPETROL ICP
<i>Diámetro evaporador</i>	Diámetro	M	0,084	0,082
<i>Radio del evaporador</i>	R1= Diámetro/2	M	0,042	0,041
<i>Distancia evaporador - condensador</i>	d.	M	0,022	0,025
<i>Longitud del evaporador</i>	L.	M	0,310	0,247
<i>Área de superficie de evaporación</i>	Ah	m <sup>2</sup>	0,083	0,063
<i>Área de superficie de condensación</i>	Ak	m <sup>2</sup>	0,039	0,025
<i>Presión de vacío</i>	Presión	torr	0,001	0,01

\*Los valores referenciados para Petrobras (CENPES) fueron tomados de la investigación realizada por Zúñiga et. al., (2009).

La correlación DESTMOL propuesta por López et. al.,(2011) está definida por la Ecuación 30, como producto de la experimentación realizada.

$$PEV = 427 - 0,581 * Tdm + 0,008 * Tdm^2 - 0,00001 * Tdm^3$$

Ecuación 30 . Correlación DESTMOL para estimación de AET para el fraccionamiento de fondos de vacío de crudos Brasileños empleando DMPD.

Dónde:

PEV : Temperatura atmosférica equivalente (°C).

Tdm : Temperatura Destilador molecular (°C).

Las consideraciones más relevantes para el desarrollo de DESTMOL [López et. al., (2011)] con respecto a la correlación de FRAMOL [Santos et. al., (2005)] son:

1. Se usaron 10 F.V de provenientes de crudos Brasileños (incluyendo los 5 F.V usados por Santos et. al., (2005). El más bajo con gravedad API de 6°.
2. La presión de vacío empleada para el procesamiento de fondos de vacío fue de 0,00074 Torr.

3. La temperatura mínima del destilador (T<sub>dm</sub>) fue de 150°C.
4. La temperatura máxima del destilador (T<sub>dm</sub>) fue de 350°C.
5. Las dimensiones y geometría de construcción del destilador molecular (PETROBRAS-CENPES) corresponden a las referenciadas en la Tabla 46.

En la Figura 33 se representan las correlaciones FRAMOL y DESTMOL desarrolladas en los estudios realizados por Santos et. al., (2005) y López et. al., (2011) respectivamente, donde se pueden apreciar las diferencias significativas al estimar AET para una misma Temperatura del Evaporador(°C), a pesar de emplear los mismos F.V. brasileros. Lo anterior se atribuye a las diferentes geometrías de construcción de cada destilador molecular de configuración de película descendente empleado y a los valores de las variables operacionales de cada experimento.

Los F.V. colombianos son más pesados y como ejemplo se puede citar el fondo de vacío del crudo San Fernando con una gravedad °API de 1, por lo que es necesario definir los valores de las variables operativas que permitan su procesamiento tal como se realizó en la sección 8. El fondo de vacío más pesado para FRAMOL y DESMOL registrado fue de 6°API, razón principal para la no aplicabilidad de los valores operacionales y por ende de las correlaciones desarrolladas para el fraccionamiento de F.V. colombianos. Adicional, existen diferencias en las geometrías de diseño entre los destiladores moleculares de Petrobras (U Campinas) y Ecopetrol (ICP) como fue presentado la Tabla 46, teniendo un efecto significativo en la eficiencia del proceso como se fue relacionado en las Tablas 3 y 4.

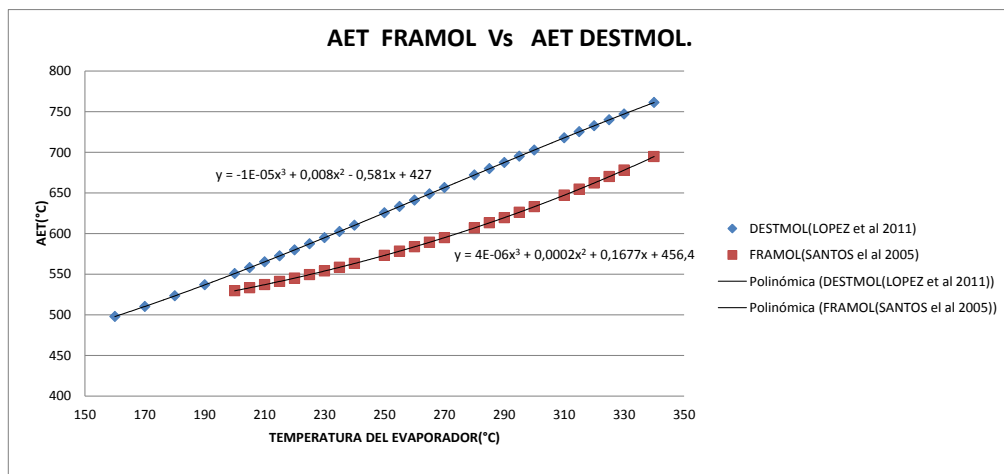


Figura 32.- Cálculo de AET para las correlaciones FRAMOL [Santos et. al., (2005)] y DESTMOL (López et. al., (2011)) para el fraccionamiento de fondos de vacío de crudos Brasileños.

Como se puede apreciar en la Figura 33 para una misma temperatura del evaporador (T<sub>dm</sub>) se tienen valores superiores de hasta 70°C en las AET calculadas de DESTMOL respecto a FRAMOL, debido principalmente a las presiones de vacío de operación de

cada destilador y a las geometrías de construcción con afectación directa sobre los valores operacionales de las variables definidas como significativas que facilitan el procesamiento de fondos de vacío para cada DMPD empleado.

Por ejemplo, para una misma temperatura del evaporador de 310°C, la AET calculada usando FRAMOL es de 647°C; mientras que para el mismo valor de temperatura del evaporador usando la correlación DESMOL es de 717°C. La diferencia de temperatura de 70°C resulta principalmente de la disminución de la presión de vacío, iniciando en 0.001 Torr (FRAMOL) hasta 0.00075 Torr (DESTMOL), teniendo en cuenta para este ejercicio en particular, que la vaporización de moléculas de hidrocarburos de la película formada sobre la superficie del evaporador con puntos de ebullición menores o iguales a los obtenidos para una temperatura del evaporador de 310°C ocurre cuando:

- La presión de vapor de las moléculas vaporizadas se iguala con la presión total del sistema
- Simultáneamente, las moléculas vaporizadas son condensadas por los gradientes de temperatura existentes entre la superficie del evaporador y del condensador, favoreciendo la transferencia de masa de las moléculas de destilados (la corriente de livianos que se obtiene de DMPD).

En consecuencia, la reducción de la presión de vacío permite aumentar de manera proporcional la temperatura Atmosférica equivalente para una misma temperatura del evaporador (T<sub>dm</sub>).

## **9.2.- Desarrollo de la correlación AET-ICP.MOLDIST para estimación de temperatura atmosférica equivalente en el fraccionamiento de F.V en el DMPD modelo KD6.**

Para la estimación de distribución de puntos de ebullición de Temperaturas atmosféricas equivalentes (AET) de las fracciones obtenidas del procesamiento de los crudos reducidos y fondos de vacío de crudos colombianos, en la unidad de destilación molecular de configuración de película descendente modelo KD6 fabricado por Chemtech-Services Inc; se empleó la metodología descrita en el método estándar [ASTM -7169] para la determinación de la distribución de puntos de ebullición de fondos de vacío y fondos atmosféricos por cromatografía gaseosa de alta temperatura (HT-SimDis GC), donde se describe detalladamente la preparación de la muestra, inyección, características generales de análisis, repetibilidad y reproducibilidad del método para la estimación de puntos de ebullición de las fracciones obtenidas a partir del fraccionamiento de fondos de vacío y crudos reducidos.

El procedimiento de la norma ASTM D-7169 se describe a continuación a modo de contextualización para el lector, dicho procedimiento fue efectuado a Destilados y Residuos los cuales corresponden a las corrientes producto del fraccionamiento de

fondos de vacío y crudos reducidos empleando el proceso de destilación molecular de configuración de película descendente.

### **9.2.1.-Metodología de preparación e inyección de las fracciones Destilados y Residuos, para determinación de distribución de puntos ebullición empleado HT-SimDis GC.**

La curva obtenida por destilación simulada (DS) representa una curva TBP convencional. Por tanto, es posible estimar las temperaturas de ebullición para cada porcentaje en peso de destilado definido. El proceso de separación por HT-SimDis GC es posible, debido a que analitos de una muestra se distribuyen entre una fase estacionaria y una fase móvil o gas portador (helio, argón o nitrógeno). La elusión de cada analito o componente se realiza en función de su punto de ebullición y la relación de equilibrio entre la fase estacionaria y móvil. La relación entre los tiempos de retención y las correspondientes temperaturas de ebullición se establecen a través de una curva de calibración propia de cada laboratorio, la cual se realiza a partir de una mezcla entre el patrón estándar Polywax<sup>®</sup> 1000 y una mezcla de n-parafinas desde n-C<sub>5</sub> hasta n-C<sub>100</sub>, preparada en di sulfuro de carbono (CS<sub>2</sub>).

Para la preparación de las muestras (Destilados), éstas fueron diluidas con di sulfuro de carbono (CS<sub>2</sub>) al 2% en peso. El solvente utilizado CS<sub>2</sub> es de 99,9% de pureza y fue seleccionado debido a que permite diluir las fracciones obtenidas del procesamiento de F.V.

La muestra de calibración que contiene n-parafinas desde C<sub>5</sub> hasta C<sub>100</sub> fue preparada diluyendo una mezcla líquida de n-parafinas livianas (C<sub>5</sub>-C<sub>24</sub>), 7μL de Polywax<sup>®</sup> 1000 con cadenas de parafinas (C<sub>26</sub>-C<sub>100</sub>) y 0.02 g en CS<sub>2</sub>. Un gasóleo de referencia que denominaremos “Lambda” (por confidencialidad) cuenta con un alto punto de ebullición y fue utilizado para evaluar la calibración del método HT-SimDis GC, garantizando que la preparación rigurosa de este patrón, siguiendo la misma metodología para todas las muestras.

La destilación simulada HT-SimDis GC se realizó en un cromatógrafo gaseoso Agilent Technologies<sup>®</sup> de serie 7892 y cuenta con un inyector de columna (COC) y un detector de ionización de llama (FID) configurado por Wasson-ECE Instrumentation<sup>®</sup>. Este cromatógrafo se encuentra en el laboratorio de Cromatografía del Instituto Colombiano del Petróleo (ICP) de Ecopetrol S.A.

Las muestras fueron inyectadas empleando un volumen de 1 μL, utilizando un inyector automático. La programación de temperatura en el inyector fue de 50°C hasta 430°C a 15°C/min con un flujo de columna de 22.5ml/min, y las temperaturas en el horno fueron de 40°C hasta 430°C a 10°C/min por 5 minutos. El tiempo final del método fue de 45min. Una columna capilar de sílice fundida de alta temperatura que actúa como fase estacionaria de polidimetilsiloxano de 6m de longitud con 0.53 mm de diámetro interno y 0.15 de espesor de filme provisto por Wasson<sup>®</sup>, fue utilizada para el análisis de HT-SimDis –GC. El sistema computacional de adquisición de datos fue un

HPChem A0601 con el software SimDis Expert 8.9<sup>®</sup>, en el cual fue realizado el procesamiento de la data adquirida a partir de los cromatogramas reportados.

### **9.3.1.- Metodología experimental para el desarrollo de la correlación AET-ICP-MOLDIST.**

En la Tabla 47 están relacionadas las dos etapas de la metodología experimental y las propiedades químicas y físicas más relevantes en refinación, para las cargas usadas en el desarrollo de cada etapa detallada en la metodología.

La primera etapa se desarrolla la correlación entre la AET como función de la variable más significativa del proceso (Temperatura del evaporador - TDM), y los Destilados obtenidos a partir del fraccionamiento de las cargas definidas en la Tabla 47; usando el destilador molecular modelo KD6 con los valores y variables operacionales definidas según el diseño de experimentos descrito en el numeral 8 (ver Tabla 45). Las cargas descritas en la Tabla 47 están conformadas de la siguiente manera:

- Tres (3) fondos de vacío (Alfa, Beta y Gamma) los cuales corresponden a las cargas definidas como caso estudio para el desarrollo de esta investigación
- Siete (7) fondos de vacío adicionales que incluyen una dieta comercial (Lota) procedente de la planta topping U-2000 de la refinería de Barrancabermeja. Los demás fondos fueron obtenidos de la planta piloto - destilación en continuo (UDC) localizada en las instalaciones del laboratorio de plantas piloto de ICP (Fondos: Delta, Epsilon, Zeta, Eta, Theta, Lota, Kappa) siguiendo la metodología de fraccionamiento ilustrado en la Figura 10.

Para la segunda etapa “Validación de la correlación planteada AET-ICP –MOLDIST”, fueron empleados cuatro fondos de vacío (A1, A2, A3, A4) obtenidos de las unidades de destilación del laboratorio de Evaluación y Caracterización de Crudos del Instituto Colombiano del Petróleo (ICP), siguiendo los procedimientos de fraccionamiento estándar para destilación atmosférica y destilación al vacío descritos en las normas ASTM D-2898 y ASTM D-5236 respectivamente.

Los fondos de vacío usados para la validación y desarrollo de la correlación AET-ICP-MOLDIST, fueron definidos tratando de cubrir una variedad de fondos colombianos que fueran posibles de procesar en la unidad de destilación molecular modelo KD-06 ensamblada y construida por UIC-GMBH & Chemtech Services Inc..

Teniendo en cuenta que al finalizar la etapa experimental (sección 8) varios fondos de vacío obtenidos de crudos pesados colombianos no fueron procesados debido a las limitaciones que presentó el destilador molecular KD-6. Por esta razón, paralelamente al desarrollo de este estudio, fue diseñado, modelado y construido un prototipo nacional de DMPD por el autor de esta investigación.

Los resultados del modelamiento del reactor molecular y del diseño de ingeniería realizado no serán presentados en este documento debido al acuerdo de confidencialidad firmado con Ecopetrol S.A. Sin embargo, en la sección de Recomendaciones se hace una breve comparación entre las dos unidades de DMPD importada y la nacional.

En la Tabla 47 se presentan algunas propiedades físicas y químicas que definen cada Creed y F.V junto con su temperatura AET a la que fueron obtenidos en las plantas piloto de destilación continua, y también son relacionados los fondos de vacío empleados para cada etapa descrita.

**Tabla 47.- Definición de Crudos Reducidos y fondos de vacío en términos de sus propiedades físicas y químicas empleadas en el desarrollo de esta investigación.**

<b>Etapas del modelo</b>	<b>Tipo de carga (origen)</b>	<b>Nombre<sup>1</sup></b>	<b>Densidad<sup>2</sup></b>	<b>°API<sup>2</sup></b>	<b>AET- IBP(°C)<sup>3</sup></b>	<b>CCR<sup>4</sup></b>	<b>S<sup>5</sup></b>
<b>1. Desarrollo de correlación y calibración</b>	<b>Fondo de Vacío</b>	<i>Alfa</i>	1.0241	6.50	517	20.9	1.73
		<i>Beta</i>	1.001	9.70	520	19.8	1.52
		<i>Gamma</i>	1.044	3.9	550	30.4	1.04
		<i>Delta</i>	1.0599	2	550	35.1	2.05
		<i>Épsilon</i>	1.0442	4	530	27	2
		<i>Zeta</i>	1.0152	7.8	529	20.91	2.041
		<i>Eta</i>	0.9833	12.3	526	18.9	1.31
		<i>Theta</i>	1.0019	9.6	525	21.4	1.71
	<i>Lota (Carga comercial U2000)</i>	1.0151	7.8	470	20.5	1.85	
	<b>Crudo Reducido (Creed)</b>	<i>Alfa</i>	0.9889	11.5	371	9.89	1.641
		<i>Beta</i>	1.0054	9.1	370	16.9	1.63
<i>Gamma</i>		0.9569	16.3	370	11.9	0.856	
<b>2.- Validación del modelo propuesto</b>	<b>Fondo de Vacío</b>	<i>A1</i>	1.0159	7.7	524	18.87	1.770
		<i>A2</i>	0.9908	11.2	530	15	1.36
		<i>A3</i>	1.0222	6.8	530	22.2	1.79
		<i>A4</i>	1.0477	3.4	550	27.4	2.18
		<i>A5</i>	1.0328	5.4	540	24.3	1.91

<sup>1</sup>.- Nombre: es re-definido un nuevo nombre para cada carga de estudio por solicitud de Ecopetrol S.A.- ICP.

<sup>2</sup>.- Gravedad específica- densidad en bitúmenes ASTM D-70.

<sup>3</sup>.- IBP – punto inicial de ebullición (por sus siglas en inglés) ASTM –D7169

<sup>4</sup>.- Residuo de carbón Micro ASTM D-4530.

<sup>5</sup>.- Azufre productos de petróleo –Leco D-1552.

Los Creeds y F.Vs referenciados en la Tabla 47 fueron fraccionados con los valores y las variables independientes definidas como resultado de la experimentación realizada en la sección 8 (Tabla 43), modificando los valores de la variable Temperatura del Evaporador en: 150, 200, 230, 260, 290, 320, 350°C; siendo ésta última la temperatura máxima posible alcanzada por el destilador. Las fracciones obtenidas

como resultado de este fraccionamiento (Destilados y Residuos) fueron analizadas empleando la metodología descrita en el numeral 9.2.1 para la determinación de distribución de puntos de ebullición empleando Cromatografía gaseosa de alta temperatura (HT-SimDis GC).

### 9.3.1.1.-Desarrollo y calibración de correlación AET-ICP MOLDIST.

Con las distribuciones de puntos de ebullición a temperatura atmosférica equivalente (AET) obtenidas e ilustradas en las Figuras 33 y 34, fue posible estimar una correlación **AET-ICP.MOLDIST** que relaciona el punto final de ebullición (**FBP\***) de las corrientes de destilados con la variable Temperatura del Evaporador, manteniendo constantes las variables operacionales definidas en la Tabla 43. De esta manera queda establecido un fraccionamiento estándar para diferentes temperaturas del evaporador (Tdm), logrando temperaturas atmosféricas equivalentes de hasta 667°AET para el caso de la máxima temperatura del evaporador 350°C.

Según la norma [ASTM D-7169] los puntos finales de ebullición (FBP) son definidos como la temperatura correspondiente a un 99.5% (%w) de recuperación, lo que significa que la totalidad de la muestra ha sido eluida; y el punto inicial de ebullición (IBP) se refiere a la temperatura correspondiente a un rendimiento del 0.5% peso de la muestra eluida.

En la Figura 33 se ilustra la curva TBP del crudo Alfa. En la misma figura en la región definida para temperaturas superiores a 517°AET+, se construye la curva TBP conformada por las fracciones de destilados para las temperaturas del evaporador: 300, 320, 350 °C. Cada corte no está totalmente diferenciado del siguiente debido a que en la unidad se opera una misma carga para diferentes condiciones operacionales; sin embargo, los puntos finales de cada corte sí son diferenciables y éstos fueron los empleados para el desarrollo de la correlación **AET-ICP.MOLDIST**.

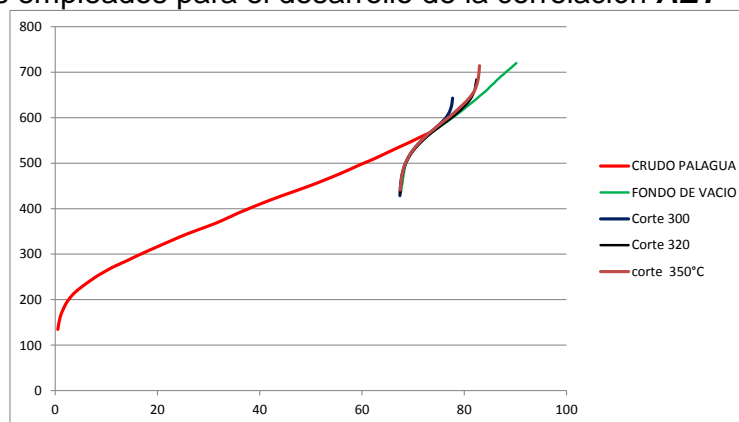


Figura 33.-Distribución de puntos de ebullición en función del rendimiento para el fondo de vacío Alfa para temperaturas del evaporador de 300, 320 y 350°C

En la Figura 34 se presentan las distribuciones de puntos de ebullición obtenidas por HT-Simdis GC siguiendo la metodología descrita en el numeral 9.2.1 para las

fracciones de destilados y residuos obtenidos a temperaturas del evaporador de 150, 200, 230, 260, 290, 320 y 350 °C; para cada uno de los fondos de vacío definidos en la tabla 47.

En la Figura 34 se aprecian significativamente las dos regiones que conforman las corrientes de proceso Destilados y Residuos en términos de las distribuciones de los puntos de ebullición, que conforman las curvas TBP de cada fracción.

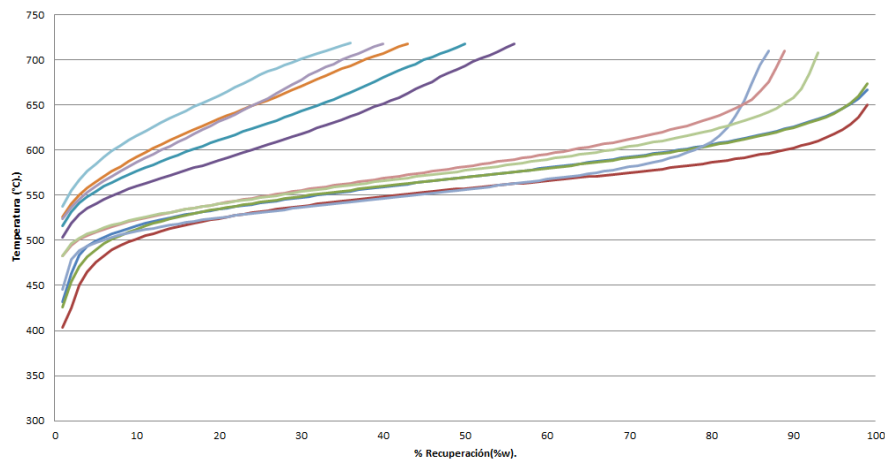


Figura 34.- Distribución de puntos de ebullición para los 3 fondos de vacío caso estudio Alfa, Beta, Gamma.

De la figura anterior se puede destacar que la región superior está conformada por las curvas TBP con mayor pendiente; lo que refleja una mayor densidad respecto al fondo fraccionado, y porcentajes de recuperación bajos desde 35% hasta 55% para cortes de temperaturas de 320°C y 150°C respectivamente; caracterizando así las fracciones de “Residuos”. Por otra lado, la región inferior que corresponde a las corrientes de “Destilados”, está conformada por las curvas TBP cuyas pendientes son menos pronunciadas respecto a la región superior, debido a una menor densidad y a valores de porcentaje de recuperación del 100% para diferentes puntos de ebullición dependiendo de la temperatura de corte fijada.

La distribución de las curvas TBP de la Figura 34 describe que las fracciones de destilados son corrientes con una densidad inferior respecto al fondo de referencia permitiendo así la elución total de la muestra para una recuperación del 99.5% en peso en la columna del cromatografo, de modo que las corrientes de destilados son las correspondientes a un porcentaje de recuperación cercano al 100%, mientras que las corrientes de residuos tienen una densidad superior al fondo de referencia, puesto que durante el procesamiento fueron removidas moléculas de hidrocarburos (saturados y aromáticos) que migraron hacia la corriente de destilados.

La correlación **AET-ICP.MOLDIST** fue desarrollada teniendo en cuenta principalmente las siguientes consideraciones:

1. Los fondos de vacío colombianos empleados en esta experimentación contemplan una variedad definida de interés para Ecopetrol S.A en términos de las propiedades fisicoquímicas descritas en la Tabla 47, teniendo en cuenta que la naturaleza de cada crudo es propia del yacimiento del cual fue madurado y posteriormente extraído; lo cual se ve reflejado en la composición fisicoquímica de cada fondo (explicado en detalle en el numeral 11 referente a la caracterización de fracciones de los fondos caso estudio procesados).

En lo que respecta al procesamiento de los fondos de vacío colombianos definidos en la Tabla 47, se utilizó como planta piloto de experimentación el destilador molecular configuración filme descendente KD-6 ensamblado por UIC-GMBH & Chemtech Services Inc. cuyas geometrías de construcción y diseño fueron presentadas en la Tabla 46

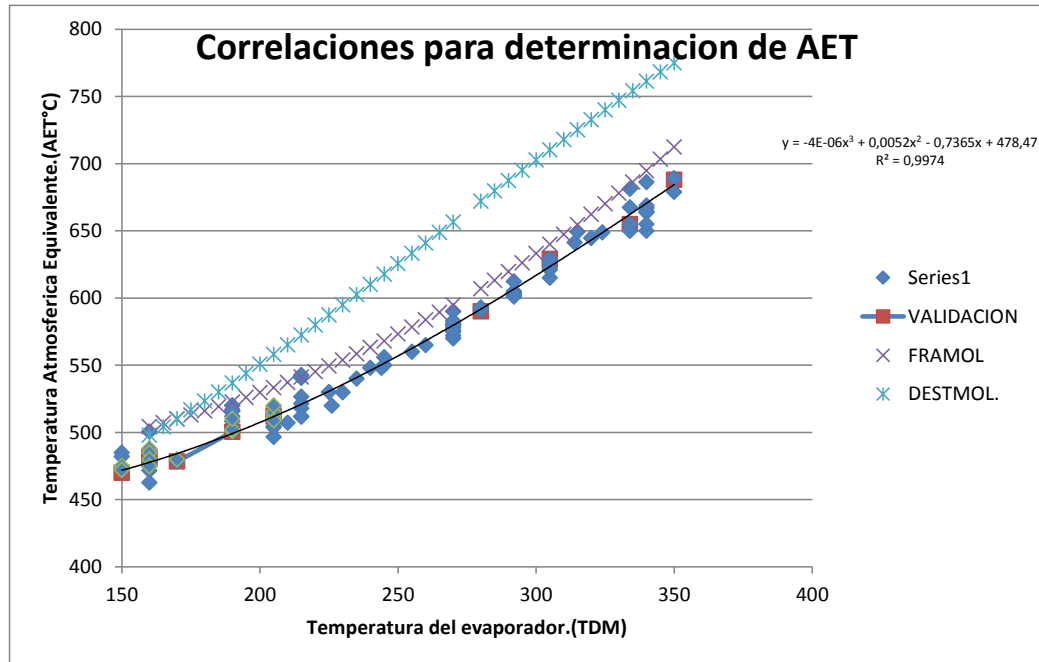
A partir de la experimentación realizada se definieron los valores y las variables operacionales significativas (descrito en el numeral 8 dentro del diseño factorial de experimentos presentado en la Tabla 43) que corresponden a la temperatura del evaporador y al flujo másico; lo que concuerda con las investigaciones hechas por Santos et. al., (2005) y López et. al., (2011) para el desarrollo de FRAMOL y DESMOL respectivamente.

A diferencia de los valores precisados de las variables operacionales descritas en las referencias citadas para el desarrollo de las correlaciones mencionadas, en esta investigación fue necesario redefinir los valores operacionales de las variables significativas (ver Tabla 43) con base en los diseños experimentales descritos a lo largo del numeral 8, para facilitar el procesamiento de los fondos atmosféricos y de vacío colombianos y así obtener la máxima cantidad de destilados. Lo anterior se debió principalmente al menor valor de °API (Tabla 47) de los F.V colombianos con respecto al F.V del crudo brasilero más pesado “Pez Grau (6°API)” usado en los estudios de Santos et al.,(2005) y López et al., (2011).

En la Figura 35 se ilustran las correlaciones existentes de FRAMOL [(Santos et. al.,(2005)], DESTMOL [López et. al.,(2011)] y AET-ICP.MOLDIST propuesta en esta investigación; las tres fueron desarrolladas principalmente a presiones de vacío del orden de 0.001 Torr, 0.00075 Torr y 0,01 Torr respectivamente; al igual que las geometrías de construcción propias de cada destilados molecular empleado, las cuales son descritas en la Tabla 46.

Las correlaciones FRAMOL y DESTMOL fueron construidas para un FBP correspondiente al 99.5%, mientras que la correlación AET ICP MOLDIST fue desarrollada para un FBP\* correspondiente al 95% en peso de elución de la muestra; decisión fundamentada en la experimentación realizada y descrita a continuación, teniendo en cuenta que la incertidumbre del método HT-SimDis GC siguiendo el procedimiento descrito en ASTM D-7169, es definida en términos de la desviación estándar de la repetibilidad del método Cromatográfico en mención empleado para la

determinación de la distribución de temperaturas de ebullición Atmosféricas equivalentes (AET).



**Figura 35.-** Correlaciones AET-ICP.MOLDIST (2013), FRAMOL (SANTOS et al, 2005) y DESMOL (LOPEZ et al, 2011) para el procesamiento de Fondos de vacío Colombianos y brasileros respectivamente.

La correlación **AET-ICP.MOLDIST** corresponde a una función que relaciona los FBP\* de las fracciones de destilados resultantes a partir de la técnica HT-Simdis GC con las temperaturas del Evaporador a la cual fueron obtenidas, empleando la metodología de fraccionamiento estándar desarrollada en el numeral 8 con las variables de proceso definidas en la Tabla 43.

La secuencia de puntos FBP\* obtenidos generaron el mejor ajuste para un  $R^2$  de 0,9974 para un polinomio de grado tres (3) el cual se encuentra contiguo a la función generada por la correlación FRAMOL. Lo anterior debido principalmente a la presión de vacío de operación de 0.01 Torr, el cual es menor a las presiones reducidas de vacío de trabajo empleadas por FRAMOL (0.001Torr) y DESTMOL (0.00075 Torr), permitiendo corroborar que la variable presión a pesar de que no hace parte de las variables definidas para los diseños experimentales (teniendo en cuenta que en el proceso se asegura como una variable constante), se evidencia que tiene un efecto significativo en la determinación de AET; de modo que a menores presiones de vacío en el proceso se pueden alcanzar diferentes AET para una misma temperatura del evaporador como se ilustra en la Figura 35.

$$PEV = 478,47 - 0,7365 * Tdm + 0,0052 * Tdm^2 - 0,000004 * Tdm^3$$

**Ecuación 31. Correlación AET –ICP.MOLDIST para determinación de AET para el fraccionamiento de fondos de vacío colombianos en DMPD**

**Tabla 48 . Reporte estadístico para significancia de AET ICP –MOLDIST**

Parameter..	Value Estimate.	Error Standard	T Statistic.	P-Value.
CONSTANT	447,645	44,3502	10,0934	0,0000
TEMP EVAP^3	-0,0000218127	0,00000266749	-8,17725	0,0000
TEMP EVAP^2	0,0139347	0,00209396	6,65472	0,0000
TEMP EVAP	-1,56919	0,535146	-2,93227	0,0052

R-squared = 99,91 percent  
R-squared (adjusted for d.f.) = 99,8976 percent  
Standard Error of Est. = 2,3736  
Mean absolute error = 1,22188  
Durbin-Watson statistic = 2,39658 (P=0,9113)  
Lag 1 residual autocorrelation = -0,19859

### **9.3.1.2-Desviación estándar de la repetibilidad para cálculo de AET para AET-ICP.MOLDIST.**

Debido a que los puntos que constituyen la correlación propuesta AET-ICP MOLDIST son obtenidos a partir de mediciones realizadas, empleando HT-SimDis GC en la obtención de temperaturas atmosféricas equivalentes (AET) para las fracciones de Crudos Reducidos y Fondos de vacío referenciados en la Tabla 47 procesados en destilación molecular.

Puesto que toda experimentación tiene un error asociado a la medición, la cuantificación del error experimental podría asociarse a la desviación estándar de la repetibilidad del método empleado [Calado M et. al., (2003)], con el fin de establecer el grado de incertidumbre en la estimación de temperaturas atmosféricas equivalentes (AET) a partir de la correlación propuesta AET-ICP MOLDIST.

En consecuencia, se determinó experimentalmente la repetibilidad de las mediciones realizadas usando HT-SimDis GC de las fracciones de Destilados analizadas, y de igual manera para las fracciones de crudos reducidos y fondos de vacío empleados en el desarrollo de la correlación AET-ICP.MOLDIST.

Lo anterior se efectuó teniendo en cuenta que si bien es cierto que el método ASTM - 7169 tiene definidos unos valores para la repetibilidad y reproducibilidad, estos valores no contemplan porcentajes de recuperación en masa (% mass/mass recovered) para valores superiores al 75%, como se muestra en la Tabla 49.

**. Tabla 49.-Reporte de repetibilidad y reproducibilidad para fondos de vacío, tomada de la Norma ASTM7169  
 "Boiling point distribution of samples with residues such as crude oils and atmospheric and vacuum residues by  
 high temperatura gas chromatography " Version D7169-11.**

**TABLE 4 Repeatability and Reproducibility for Residues<sup>A</sup>**

% (mass/mass) recovered	Repeatability, r		Reproducibility, R		Range Covered	
	°C	°F	°C	°F	°C	°F
IBP	5.72	10.3	13.7	24.7	246 to 504	474 to 939
5	3.39	6.1	5.75	10.4	315 to 547	599 to 1017
10	3.19	5.7	5.39	9.7	346 to 563	654 to 1045
15	2.88	5.2	5.2	9.4	368 to 575	694 to 1067
20	3.42	6.2	6.5	11.7	388 to 585	730 to 1085
25	3.55	6.4	6.71	12.1	405 to 595	761 to 1103
30	3.93	7.1	7.6	13.7	420 to 604	788 to 1119
35	4.38	7.9	8.9	16.0	434 to 614	813 to 1137
40	5.22	9.4	11	19.8	447 to 624	836 to 1155
45	6.27	11.3	13.5	24.3	462 to 634	863 to 1173
50	7.18	12.9	16.4	29.5	477 to 645	890 to 1193
55	8.64	15.6	19.9	35.8	493 to 656	919 to 1213
60	10.1	18.2	22.6	40.7	509 to 670	948 to 1238
65	11.7	21.1	24.7	44.5	529 to 684	984 to 1263
70	15.2	27.4	27.4	49.3	550 to 699	1022 to 1290
75	16.6	29.9	30.9	55.6	574 to 716	1065 to 1321

<sup>A</sup> Do not extrapolate outside of the above reported data.

En la Tabla 49 se puede observar que las variaciones más elevadas de temperatura respecto a la repetibilidad y reproducibilidad del método ASTM -7169 para fondos de vacío, aumentan considerablemente en los últimos porcentajes de recuperación 60, 65, 70, 75 (%mass/mass).

Por tanto, si se construyera la correlación AET-ICP-MOLDIST con las temperaturas reportadas para un rendimiento recuperado del 99.5% según la definición de FBP (final boiling point), si el valor experimental de la temperatura atmosférica correspondiente a un porcentaje de recuperación del 75% tiene una repetibilidad alrededor de 20°C respecto al valor calculado; fácilmente para porcentajes de recuperación superiores a 75% hasta el 99.5% en peso, la incertidumbre del método podría aumentar inesperadamente.

Según lo anterior, en el método ASTM -7169 solo se reporta el porcentaje de recuperación 75% en peso y sugiere la no extrapolación para la determinación de la repetibilidad en los valores de recuperación superiores al 75% en peso. En consecuencia, se requiere conocer con certeza el valor experimental de incertidumbre de la temperatura de ebullición final (FBP), la cual puede ser definida en términos de la desviación estándar de la repetibilidad de las mediciones realizadas empleando HT-SimDis GC para valores superiores al 75% en peso de recuperación (reportados en la Tabla 50), para las fracciones obtenidas como resultado del fraccionamiento de F.V en DMPD. De esta manera se estimaría el "error" experimental asociado al cálculo de temperatura atmosférica equivalente determinado a partir de la correlación AET-ICP-MOLDIST, la cual fue construida usando el punto final de ebullición (FBP\*) a partir de las distribuciones de puntos de ebullición pertenecientes a los destilados, empleando HT-SimDis GC para temperaturas del evaporador de 150, 200, 230, 260, 290, 320, 350°C.

Las correlaciones existentes para estimación de AET como FRAMOL [Santos et. al., (2005)] y DESTMOL [López et. al.,(2011)], fueron realizadas para porcentajes de recuperación de 99.5%(FBP\*) siguiendo el procedimiento establecido para la norma ASTM -7169, lo que cuestiona las repetibilidades de las temperaturas de ebullición calculadas para valores de recuperación por encima del 75% en peso; cálculo que no se menciona en los estudios referenciados para crudos Brasileños, y que se hace necesario para conocer la incertidumbre del cálculo efectuado de AET a partir de la expresión propuesta.

### **9.3.1.3 Desviación estándar de repetibilidad para cálculo de AET empleando AET-ICP.MOLDIST para fraccionamiento de crudos reducidos.**

Siguiendo la metodología descrita en la sección 9.2.1 para la determinación de la distribución de puntos de ebullición empleado HT-SimDis GC, al inicio de cada set de corridas se utilizó como patrón de calibración una mezcla de parafinas hasta C-100 denominada Polywax<sup>®</sup>. Durante la experimentación, entre las corridas efectuadas, se analizó una muestra de verificación (gasóleo Lambda).

La técnica de separación **HT-SimDis GC** es bastante eficiente ya que puede reportar puntos de ebullición de grupos de moléculas de hidrocarburos con rendimientos iguales o inferiores al 1 % en peso de recuperación respecto al total de la muestra analizada, que no podrían ser cuantificados en detalle si se separara la misma en una destilación al vacío convencional descrita por las metodologías estándar [ASTM D-5236] y [ASTM D-1160]. Sin embargo, para poder realizar comparaciones ente destilación a presión reducida ASTM D-1160 y destilación simulada es necesario realizar interconversion entre las mismas para poder ser comparadas en términos de una TBP a 760mmHg, la secuencia de interconversion es definida en el anexo 3 referenciada por RIAZI M.R (2005).

La destilación ASTM D-1160 es una metodología estándar experimental de productos del petróleo que opera a presión de vacío de hasta 0.13 Kpa, y en una columna de destilación de un plato teórico, con geometrías y variables de proceso definidas por la norma en mención, y es aplicable a fracciones del petróleo que puedan ser parcial o totalmente vaporizadas, teniendo como limitación una máxima temperatura del líquido en el boiler de 400°C. Esta prueba es usada para definir la calidad de los gasóleos de vacío en términos de la distribución de puntos de ebullición para establecer experimentalmente la temperatura de corte.

Al procesar un Creed en la unidad de DMPD, se obtendrían fracciones de gasóleo de manera homóloga a como en la Figura 6 se ilustra el fraccionamiento de un Creed definido por la corriente G para la unidad de destilación continua UDC, la cual obedece a una destilación de equilibrio líquido-vapor. Por lo tanto, se podrían obtener corrientes de gasóleos en un proceso de no equilibrio líquido-vapor [Batistella et. al., (2000)] como el proceso DMPD, pero a las condiciones operacionales que fueron definidas en la sección 8.6.

Si se comparan ambas metodologías de destilación teniendo en cuenta el protocolo de interconversion definidos en RIAZI M.R (2005) descrito en el anexo 3 para comparar las curvas obtenidas en términos de la TBP 760mmHg, una experimental (D-1160) y una destilación simulada para las corrientes de gasóleos obtenidas por DMPD de los Creed descritos en la Tabla 47, es posible establecer experimentalmente qué tan distantes son los puntos de ebullición inicial (IBP) y final (FBP) para cada método, usando muestras con las cuales se presume obtener el 100% de recuperación (lo que significa que al destilar 100 gramos de la muestra sean obtenidos 100 gramos de destilado). En estos términos, se podrán evaluar y comparar los puntos finales de ebullición para rendimientos mayores al 70%, los cuales presentan mayor desviación en la repetibilidad de la temperatura medida de ebullición, tal como se evidenció en la Tabla 49, empleando destilaciones experimentales hechas en una columna de destilación con las especificaciones descritas en la norma ASTM D-1160 y destilaciones simuladas empleando HT-SimDis-GC.

Para poder efectuar este análisis fueron escogidas como fracciones de interés los productos (destilados) obtenidos del fraccionamiento de los Creed Alfa, Beta y Gamma en la unidad de destilación molecular. Estos productos son conocidos comercialmente como gasóleos de vacío (ver Figura 10).

Para el caso estudio ilustrado en la Figura 36 para los Creed Gamma 370+ (AET) y Alfa 370+(AET), éstos fueron procesados en la unidad DMPD usando las variables definidas a partir del diseño experimental sección 8.4 para el fraccionamiento de los Creed con TDM de 160 y 205°C respectivamente. Las dos fracciones de destilados obtenidas a estas dos temperaturas del evaporador fueron analizadas empleando HT-simdis-GC (Creed Alfa para 160°C - HT-SimDis-GC 82; Creed Gamma para 205 HT-SimDis-GC 84), utilizando el procedimiento descrito en la sección 9.1.2.

Cada muestra fue analizada por triplicado lo que permitió determinar la Desviación estándar de la repetibilidad de las mediciones realizadas, siguiendo la expresión:

$$STDR = \left[ \sum_{i=1}^n \frac{(t_i - t)^2}{3} \right]^{0.5}$$

**Ecuación 32. Definición de desviación estándar de repetibilidad para las temperaturas de ebullición medidas.**

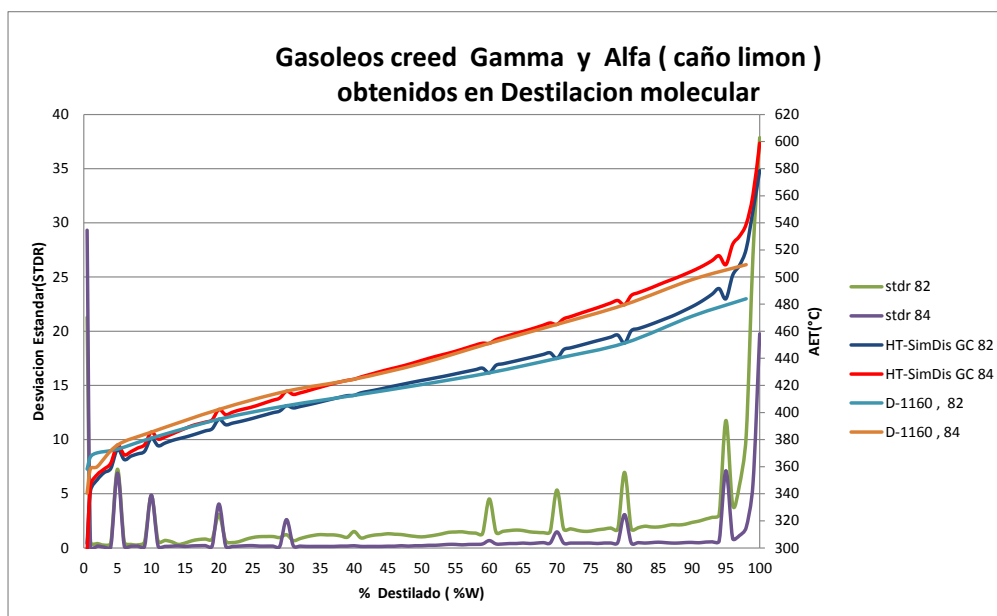
Dónde:

STDR: desviación estándar.

$t_i$ : temperatura medida (°C).

$t$ : temperatura promedio (°C) (aritmético).

En la Figura 36 se presenta la gráfica de desviación estándar (eje vertical de la izquierda) de las mediciones efectuadas en HT- SimDis-GC con respecto a los % de destilado (% recuperado).



**Figura 36.-** Curvas de distribución de puntos de ebullición usando TBP760mmHg-(HT-Simdis GC) y TBP760mmHg-(ASTM D-1160) y determinación experimental de desviación estándar de TBP 760mmHg-(HT-simdis GC).

Como se puede observar en la Figura 36, para porcentajes de destilado mayores a 95% en peso, se calcularon valores de desviación estándar de la repetibilidad de la temperatura de ebullición medida del orden de hasta 38°C. Sin embargo, para valores menores o iguales de porcentaje de destilado del 95% en peso, se estimaron valores de desviación estándar de la repetibilidad de temperatura de ebullición del orden de 12°C.

Este mismo análisis puede extrapolarse para las Figuras 37, 38, 39 y 40; las cuales ilustran las distribuciones de puntos de ebullición obtenidas mediante HT-SimDis -GC al igual que las desviaciones estándar de la repetibilidad de las mediciones efectuadas.

En la Tabla 50 se puede apreciar que los valores de temperatura de ebullición correspondiente a un porcentaje de recuperación del 99% en peso para la TBP calculada a 760mmHg (obtenida siguiendo el proceso de interconversión entre ASTM D-1160 a TBP760mmHg descrito en el anexo 3) para la destilación a presión reducida ASTMD-1160, están dentro de los valores de desviación estándar de repetibilidad (12°C) de temperatura de ebullición calculada para porcentajes de recuperación del 95% en peso obtenidos en la TBP a 760mmHg para el método HT-SimDis-GC( donde

la interconversión de destilación simulada a TBP 760mmHg fue realizada siguiendo el procedimiento descrito en el anexo 3.)

Entonces, puede interpretarse de la experimentación realizada que cerca del 2% que no alcanzó a ser recuperado por la destilación a presión reducida D-1160 en los valores de TBP a 760mmHg, podría contener las moléculas de hidrocarburo que por HT-SimDis-GC en los valores de TBP a 760 mmHg sí podrían ser determinadas; logrando obtener las temperaturas finales de ebullición de las fracciones obtenidas.

Como resultado de este análisis, se evidencia que si bien es cierto que a través de HT-SimDis-GC se puede determinar el FBP de las fracciones analizadas, evidenciando que para los rendimientos de porcentaje de destilado que especifican el FBP de cada fracción (99.5%), se presentan los valores más altos de desviación estándar en el orden de 40°C, lo que incurre en un aumento de incertidumbre sobre la determinación del FBP.

En la Tabla 50 se muestran los resultados de los FBP de las fracciones de los Creed procesados calculados por:

- Correlaciones para determinación de AET
- HT-SimDis-GC SIMDIS: correspondiente a los valores obtenidos de TBP 760mmHg (calculada siguiendo el procedimiento descrito en el anexo 3 para interconversión de SIMDIS a TBP 760mmHg.)
- ASTM D-1160: Correspondiente a los valores obtenidos de TBP a 760mmHg (Calculada siguiendo el procedimiento descrito en el anexo 3 para interconversión de ASTM D-1160 a TBP 760mmHg).

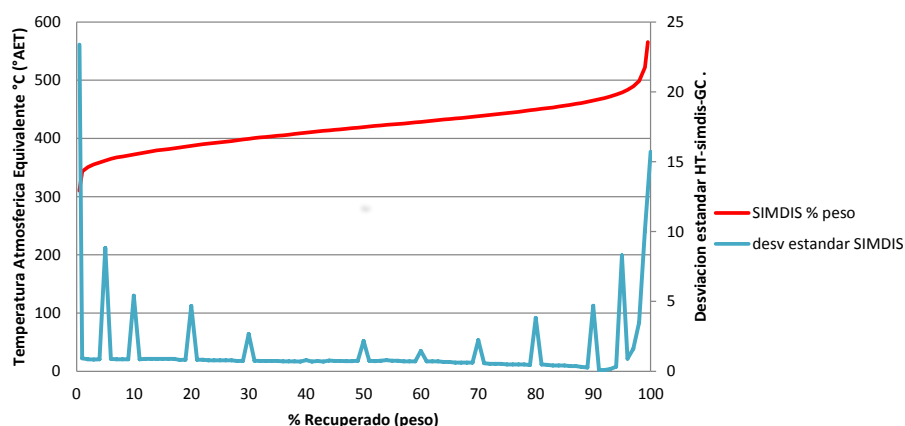
**Tabla 50. Datos experimentales y comparación de (TBP 760 mmHg) ASTM D-1160 con (TBP 760mmHg) HT-Simdis-GC para los gasóleos obtenidos del procesamiento de los Crudos reducidos Alfa y Gama.S**

IDENTIFICACION	MUESTRA	TEMPERATURA DEL BUBBLER (°C)	Correlaciones para determinación de AET.			TBP 760mmHg- SIMDIS.		TBP 760mmHg- ASTM D-1160	
			AET (°C) MOLDIST (°C)	AET (°C) ASTM D-1160 (°C)	AET (°C) DESTIMOL (°C)	Temperatura 99.5% peso de recuperación	Temperatura 99% peso de recuperación	%recuperación en peso.	Temperatura de ebullición a porcentaje de recuperación.
200665563	Creed de limón comida 235 colector 5 condensados	20.5	311,35	355,25	357,04	522,5	311,9	99	306,4
200665564	Creed de limón comida 241 colector 5-6 condensados	20.5	311,35	355,25	357,04	522,1	313,2	99,5	327,9
200665562	Creed de limón comida 241 colector 2,3,4 condensados	19.0	406,61	504,54	497,66	632,1	300,6	99	300,5
200665569	Creed Palagui comida 240 colector 5-6 condensados.	21.5	325,73	341,06	372,5	644	340,6	99	331,1
200665560	Creed Palagui comida 240 colector 5-6 condensados.	21.5	325,73	341,06	372,5	637,4	330,9	99,5	340,1
200665565	Creed Palagui comida 240 colector 2,3,4 condensados.	19.0	406,61	504,54	497,66	626,4	499,1	99	300,6
200665567	Creed Palagui comida 256 colector 2,3,4 condensados	19.0	406,61	504,54	497,66	630,5	334,3	99	310,1

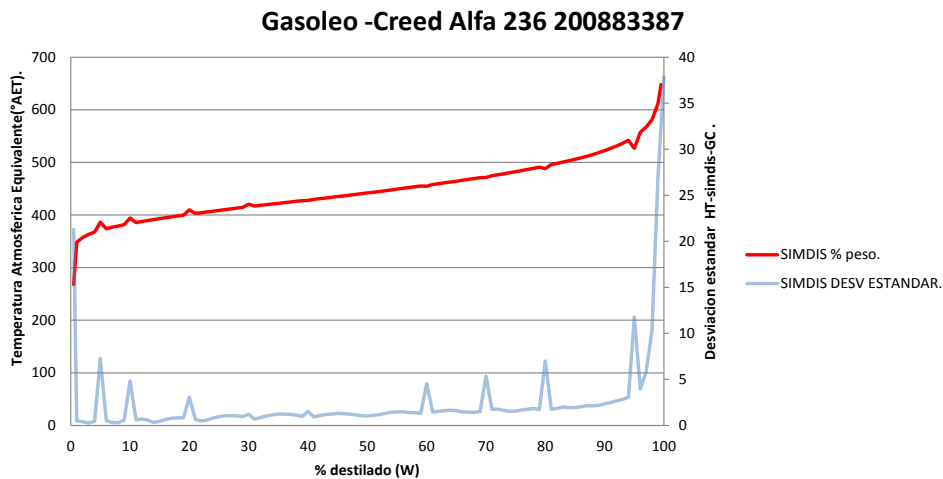
Se puede apreciar en la Tabla 50, que la estimación de temperaturas atmosféricas equivalentes empleando la correlación AET ICP MOLDIST permite estimar AET con una desviación estándar calculada de 10, cifra que está dentro de los valores de temperatura obtenidos de desviación estándar de repetibilidad de 12°C para HT-SimDis-GC correspondientes al 95% de recuperación, y para el 99% usando la destilación a presión reducida ASTM D-1160.

Las Figuras 37, 38 y 39 ilustran los resultados para tres destilados (gasóleos) obtenidos del procesamiento de Creed de los definidos en la Tabla 47 para la calibración del modelo. Es posible apreciar que para los gasóleos provenientes del fraccionamiento de crudos reducidos, específicamente en el cálculo de los FBP para porcentajes de recuperación desde el 95% hasta el 99,5% en peso, son claras las variaciones de la desviación estándar de la repetibilidad de temperatura la cual corresponde desde 15°C hasta 25°C, para los porcentajes de recuperación mencionados.

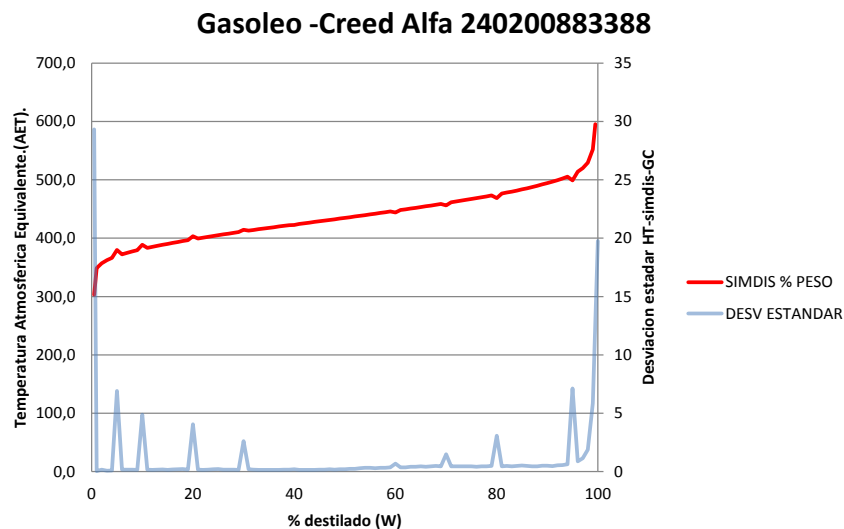
### Gasoleo -creed Gama corrida 235 200883383



**Figura 37. Desviación estándar de la repetibilidad de la distribución de curvas TBP obtenidas Destilación simulada HT-Simdis-GC ASTM D-7169 para el Gasóleo corte 482 obtenido en el procesamiento del Creed Gama en Destilación Molecular.**



**Figura 38. Desviación estándar de la repetibilidad de la distribución de curvas TBP obtenidas Destilación simulada HT-Simdis-GC ASTM D-7169 para el Gasóleo corte 510 obtenido en el procesamiento del Creed Alfa en Destilación Molecular**



**Figura 39. Desviación estándar de la repetibilidad de la distribución de curvas TBP obtenidas Destilación simulada HT- Simdis -GC ASTM D-7169 para el Gasóleo corte 510 obtenido en el procesamiento del Creed Alfa en Destilación Molecular**

El análisis realizado fundamenta la necesidad de establecer un valor de porcentaje de destilado para las mediciones realizadas, usando HT-SimDis-GC con el fin de disminuir la incertidumbre de la medición, la cual se ve representada en los valores calculados de desviación estándar (Figuras 36, 37, 38 y 39); y además que este valor porcentaje de destilado incorpore una cantidad considerable de la muestra destilada (ver Tabla 50). Siendo así, se consideraron como temperaturas finales de ebullición a las temperaturas atmosféricas equivalentes obtenidas empleando HT-Simdis-GC para el FBP\* correspondiente al 95% (en peso) de recuperación; para el desarrollo de la correlación AET-ICP MOLDIST.

La metodología propuesta para la determinación de la temperatura atmosférica equivalente (AET) en el Destilador Molecular de configuración de película descendente KD6, produjo como resultado la correlación propuesta AET-ICP MOLDIST; la cual permite estimar AET con una incertidumbre de  $\pm 15^{\circ}\text{C}$  definida teniendo como referencia la desviación estándar de la repetibilidad calculada para las mediciones efectuadas empleando HT-Simdis-GC.

En la Tabla 50 se evidencia que el valor de FBP\* calculado por la correlación AET-ICP MOLDIST presenta valores de error calculados más bajos, respecto a las correlaciones existentes FRAMOL y DESTMOL para las cargas descritas en la Tabla 47. Además, los valores calculados por AET-ICP MOLDIST están dentro de los valores de desviación estándar de repetibilidad de temperatura determinados para las 3 muestras obtenidas de cada corte (ver Tabla 50) para los crudos reducidos Alfa, Beta y Gamma y analizadas por triplicado, lo que evidencia un buen ajuste.

El usar cargas como crudos reducidos para el fraccionamiento en el Destilación Molecular KD-06, posibilita obtener destilados (gasóleos) (ver esquema de fraccionamiento Figura 6 y Tabla 6) a condiciones operacionales correspondientes a un proceso de no equilibrio líquido-vapor, con distribución de puntos de ebullición entre  $370\text{-}510^{\circ}\text{C}$  permitiendo lo siguiente:

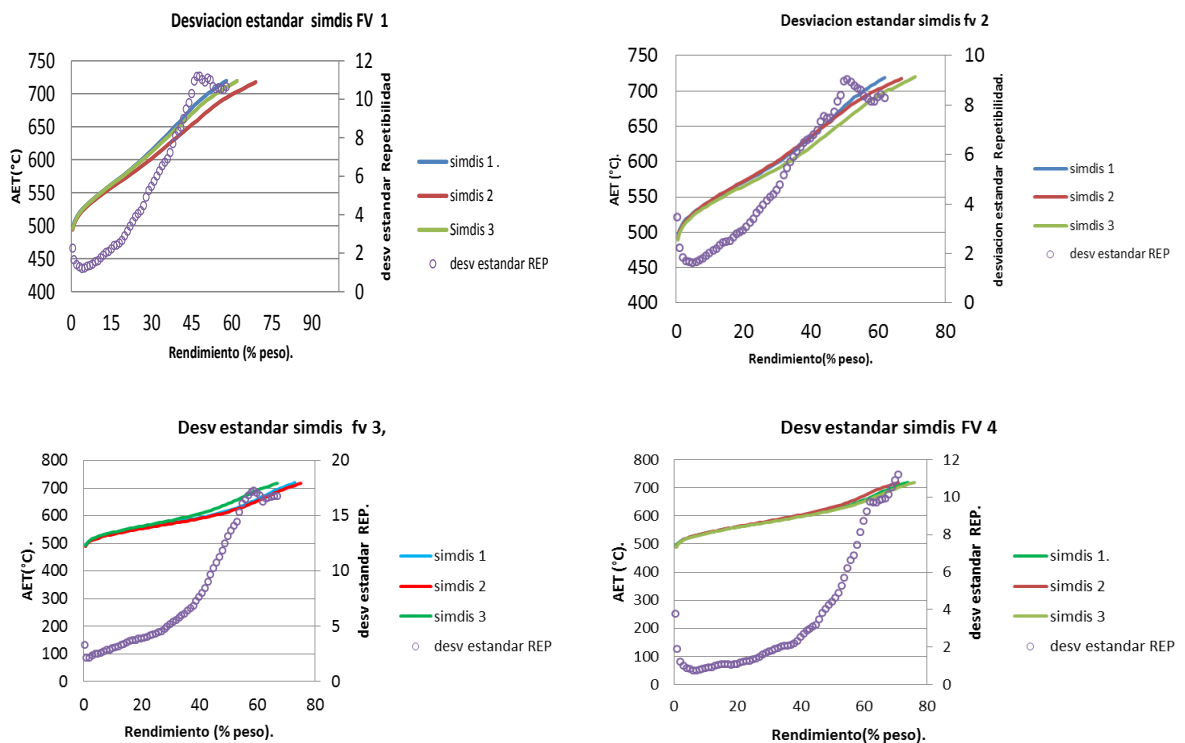
- 1.- Evaluar en metodologías destilación de gasóleos por cromatografía (HT-Simdis-GC) y experimental (ASTM-D1160), la distribución de puntos de ebullición para una misma base de cálculo en porcentaje en peso de recuperación o destilado, para establecer los porcentajes de error experimental pertenecientes a la medición del método empleado, que fueron asociados a la desviación estándar de la repetibilidad de la experimentación [Calado M et. al., (2003)].

- 2.- El análisis de comparación para curvas TBP conformadas por la distribución de puntos de ebullición experimentales a partir del método ASTM D-1160, respecto a las curvas obtenidas por cromatografía (HT-Simdis-GC) presentadas en la Tabla 50 (teniendo en cuenta que se están comparando las TBP 760mmHg obtenidas por los procedimientos de interconversion de D-1160 a TBP al igual que SIMDIS a TBP descritos en el anexo 3); demostró que después de las destilaciones realizadas cerca del 1 al 1.5%(w) de muestra que no logra ser destilada por el método D-1160 (con un plato teórico), contiene moléculas de hidrocarburo con puntos de ebullición que pueden ser determinados con HT-Simdis-GC cuya configuración de la columna de destilación puede llegar a tener hasta 1000 platos teóricos. Por esta razón los puntos finales de ebullición de las TBP 760mmHg obtenidas cambian entre el método cromatográfico y el método experimental (Tabla 50). Además se observó que los porcentajes de recuperación mayores al 95% presentan los mayores valores de desviación estándar de repetibilidad en las temperaturas

de ebullición obtenidas para las mediciones hechas usando HT-Simdis-GC, lo que significa que si se incluyen valores de temperatura en los intervalos mencionados generarían mayor incertidumbre a las temperaturas atmosféricas equivalentes determinadas empleando la correlación planteada AET-ICP MOLDIST.

### 9.3.1.4.-Desviación estándar de repetibilidad para cálculo de AET para AET-ICP.MOLDIST para fraccionamiento de Fondos de Vacío.

Teniendo en cuenta que para el desarrollo de la correlación AET-ICP MOLDIST fueron empleados destilados obtenidos a partir del procesamiento de Creed y fondos de vacío de acuerdo a la Tabla 47; surge el interés de evaluar el error asociado a la determinación de distribución a las temperaturas atmosféricas para el método HT-Simdis-GC analizando fondos de vacío, por lo cual se calculó la desviación estándar de la repetibilidad de la distribución de puntos de ebullición. En la Figura 40 se ilustran las distribuciones de puntos de ebullición (eje ordenado izquierdo) y de forma simultánea se aprecia la desviación estándar (eje ordenado derecho) de las curvas TBP obtenidas en cromatografía siguiendo el procedimiento estándar descrito en el numeral 9.2.1.



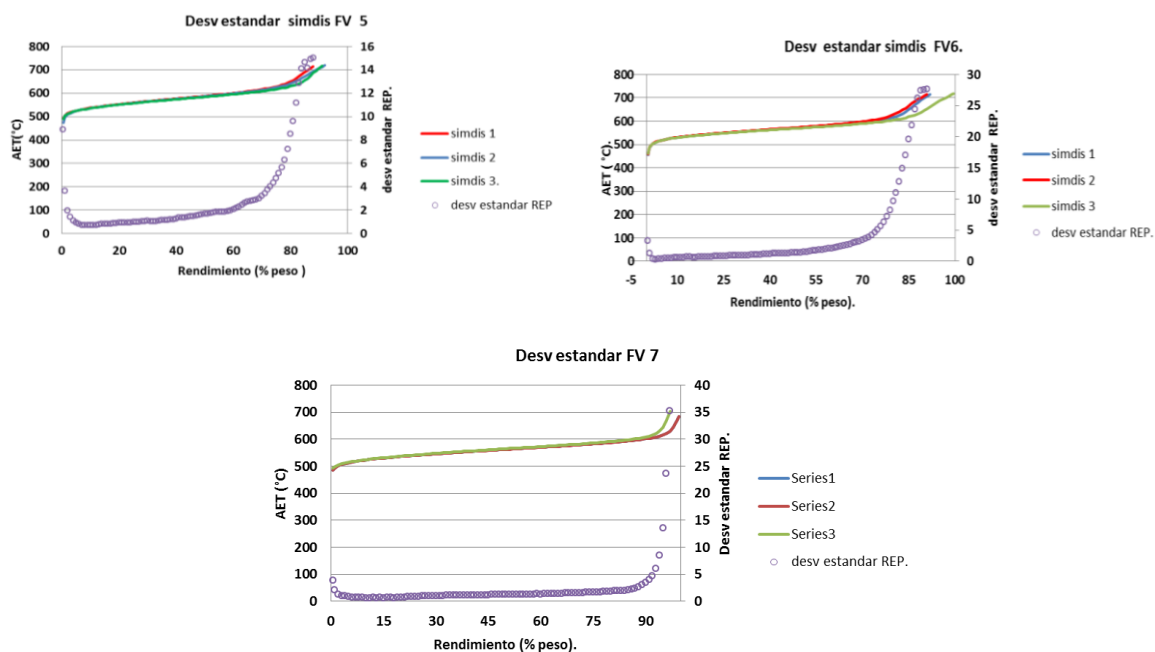


Figura 40.- Desviaciones estándar de la repetibilidad de las mediciones realizadas empleando HT-simdis GC.

Las distribuciones de temperatura de ebullición medidas usando HT-Simdis-GC y las desviaciones estándar de las mediciones realizadas se ilustran en la Figura 40. Cada fracción fue analizada por triplicado para los fondos de vacío colombianos definidos en la Tabla 47, para 7 temperaturas del evaporador (TEVAP-Tdm) dentro del rango 270-350°C.

Como resultado de este análisis se tienen valores de desviación de repetibilidad de hasta 35°C para FBP correspondientes a porcentajes de recuperación del 99.5%. Sin embargo, la norma ASTM D-7169 no determina la desviación de repetibilidad para este porcentaje de recuperación y toma como límite un porcentaje de recuperación de 75%w para la determinación de repetibilidad de temperatura de 16.6°C (Tabla 49).

Como generalidad, se evidencia que con el aumento del porcentaje de recuperación incrementa la desviación estándar de la repetibilidad y en consecuencia elevando la incertidumbre asociada al error de estimación de temperatura atmosférica equivalente; sin embargo, el error experimental asociado a la medición de distribución de puntos de ebullición empleando el método HT-Simdis-GC muestra que es necesario establecer un punto de porcentaje de recuperación que genere los menores valores posibles de desviación estándar en la medición, y a su vez, represente la mayor parte de la fracción para la estimación de un FBP que represente el corte de la fracción; en consecuencia se definió al igual que para el análisis realizado para Creed el 95% de recuperación como FBP\* el cual representa la mayor cantidad de la fracción destilada y tiene los menores valores de desviación estándar de temperatura calculada, como se ilustra en la Figura 41 en donde se presenta el error calculado entre:

- La temperatura de ebullición medida empleando el método HT-Simdis-GC.
- La temperatura de ebullición calculada empleando la correlación desarrollada AET-ICP MOLDIST.

Lo anterior, para los porcentajes de recuperación del 95, 99, 99,5% en peso.

Es posible apreciar en la Figura 41 al igual que se mencionó en el análisis realizado para la Figura 40, que los porcentajes de recuperación del orden de 99,5% que definen un FBP para las fracciones analizadas, tienen los valores más altos del error calculado con respecto a las fracciones con porcentajes de recuperación del orden de 95% que definen un FBP\* para las mismas fracciones analizadas; razón por la cual se fundamenta el emplear los FBP\* para el desarrollo de la correlación AET-ICP MOLDIST, permitiendo definir las fracciones obtenidas en términos de su punto de ebullición inicial (IBP) y punto de ebullición final (FBP), para las condiciones de procesamiento descritas en la sección 8 correspondiente al desarrollo de diseños de experimentos en donde se definieron las condiciones experimentales que permiten el fraccionamiento de Creed y F.V colombianos en el destilador molecular KD-06.

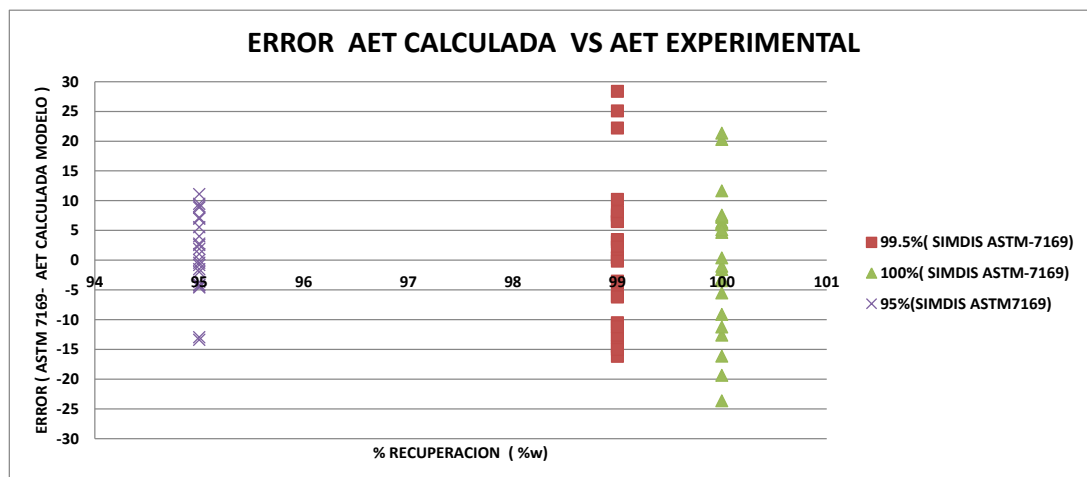


Figura 41. Desviación estándar de repetibilidad en función de los porcentajes de recuperación (%w) para las mediciones realizadas con fondos de vacío empleando HT-Simdis-GC.

### 9.3.2.-Validación de la correlación propuesta AET-ICP.MOLDIST.

Para la etapa de validación de la correlación AET-ICP MOLDIST propuesta, se analizaron 12 cortes de destilados obtenidos del fraccionamiento de 4 fondos de vacío típicos colombianos empleando DMPD, tal como se describió en la Tabla 47 en la sección de validación. Las 12 muestras mencionadas se nombraron como A1, A2, A3 y A4; y fueron analizadas de acuerdo al procedimiento de la sección 9.2.1 para HT-Simdis-GC. Estas muestras fueron obtenidas para temperaturas del evaporador en el rango de 292 a 350°C y manteniendo los valores de las demás variables de proceso definidas en la Tabla 45 para el fraccionamiento estándar de F.V colombianos.

Como resultado, en la Tabla 51 se referencian las distribuciones de puntos de ebullición de interés que representan los puntos de ebullición iniciales (IBP) y finales (FBP) respectivamente, la distribución de puntos de ebullición completa se encuentra descrita en su totalidad en el Anexo 4.

Tabla 51.- Distribución de puntos de ebullición para las fracciones de destilados de F..V empleados para la validación de AET-ICP.MOLDIST.

<i>Fracciones de destilados procedentes de Fondos de Vacío Colombianos</i>													
A1.1	A1.2	A1.3	A2.1	A2.2	A2.3	A3.1	A3.2	A3.3	A4.1	A4.2	A4.3		
<i>Temperatura del Evaporador TDM [°C]</i>													
IBP/FBP	% Recuperación en Peso	305	305	340	305	340	334	350	292	324	320	320	314
<b>IBP</b> HT-Simdis-GC	<b>0,5</b>	481,6	482,9	496,7	489,9	492,4	460	452,9	409,6	414,6	490,8	430	439,8
<b>1</b>		499,1	499,2	507,5	498,5	501,2	475,7	477	428,5	433,9	499,1	448,4	458,8
<b>2</b>		508,1	508,3	516,8	506,4	509,5	497	498,9	447,7	454,3	507,1	468,3	477,1
<b>3</b>		513,2	513,5	522,5	511,2	514,7	507,5	509,8	459,3	466,7	512,3	479,8	487
<b>4</b>		516,9	517,3	526,5	514,8	518,6	515,5	518,1	467,8	475,5	516,4	488	493,3
<b>5</b>		519,8	520,4	529,9	517,7	521,8	521,7	524,3	474,4	482,5	519,8	494,5	497,6
<b>FBP*</b> HT-Simdis-GC	<b>95</b>	629,1	626,6	668,7	627,9	663,6	655,2	665,8	617,9	648,8	656,5	644,5	641,4
<b>96</b>		642,7	631,9	672,9	631,2	668,8	658,5	670,1	621,6	652,7	661,1	648,3	645,3
<b>97</b>		701,1	639,1	678,9	635,4	675,2	663,5	674,8	626	657	667,3	653,1	649,8
<b>98</b>		708,9	651,3	686,4	641,5	686,5	669,9	682,5	632,1	663,7	674,9	659,5	655,2
<b>99</b>		718,2	675,5	697	652,8	714,8	679,5	693,4	642,9	674,3	686,2	672,2	665,2
<b>FBP</b> HT-Simdis-GC	<b>99,5</b>	720,1	698,5	701,1	665,1	715,2	687,3	703	655,2	683,9	692,7	683,3	674,3
<b>FBP</b>	AET ICP MOLDIST (2013)	624.0	624.0	671.9	624.0	671.9	663.5	686.1	607.1	649.6	644.1	644.1	636.0

Calculados	FRAMOL Santos et. al., (2005).	639.9	639.9	694.7	639.9	694.7	684.5	712.2	622.1	668.4	662.1	662.1	653.0
	DESMOL Lopez et. al., (2011).	710.3	710.3	761.2	710.3	761.2	752.8	774.9	690.5	738.4	732.6	732.6	723.7

En la Tabla 51 se muestran en detalle las distribuciones de los puntos de ebullición verdaderos calculados por HT-Simdis GC bajo el método estándar ASTM-D7169. Se aprecia que los valores de AET(°C) obtenidos usando la correlación AET-ICP MOLDIST comparados con el valor de FBP\* para un porcentaje de recuperación del 95% (w), se encuentran dentro de un valor cercano a  $\pm 10^{\circ}\text{C}$  de diferencia del valor calculado (AET-ICP MOLDIST) con respecto al valor medido (HT-Simdis-GC); el cual es inclusive inferior al calculado de desviación estándar de la repetibilidad de temperatura de ebullición que corresponde a  $\pm 15^{\circ}\text{C}$  para un porcentaje de recuperación del 95%(w) en las mediciones realizadas empleando HT-Simdis GC, lo que evidencia un ajuste adecuado de la correlación AET-ICP MOLDIS para la estimación de AET.

Sin embargo, una situación contraria sucede con las correlaciones de FRAMOL [Santos et. al., (2005)] y [López et. al., (2011)] con variaciones de  $\pm 30^{\circ}\text{C}$  y  $\pm 45^{\circ}\text{C}$  para las temperaturas de ebullición calculadas con respecto a las temperaturas medidas (HT-Simdis-GC) para porcentajes de recuperación del 99,5%(w).

En la Figura 42 se ilustran las curvas TBP medidas, cuyos puntos de ebullición se presentan en la Tabla 51 empleando HT-Simdis-GC. Estas curvas TBP corresponden a los fondos de vacío usados en la etapa de validación definidos en la Tabla 47 para la correlación AET-ICP.MOLDIST. Los fondos empleados en la etapa de validación, se seleccionaron cuidadosamente con el fin de lograr fracciones diferenciables en términos de la distribución de puntos de ebullición, tal como puede apreciarse en la Figura 42. Lo anterior fue posible debido a las diferencias existentes entre las propiedades físicas y químicas características de cada fondo de vacío y que se describen en detalle en la Tabla 47.

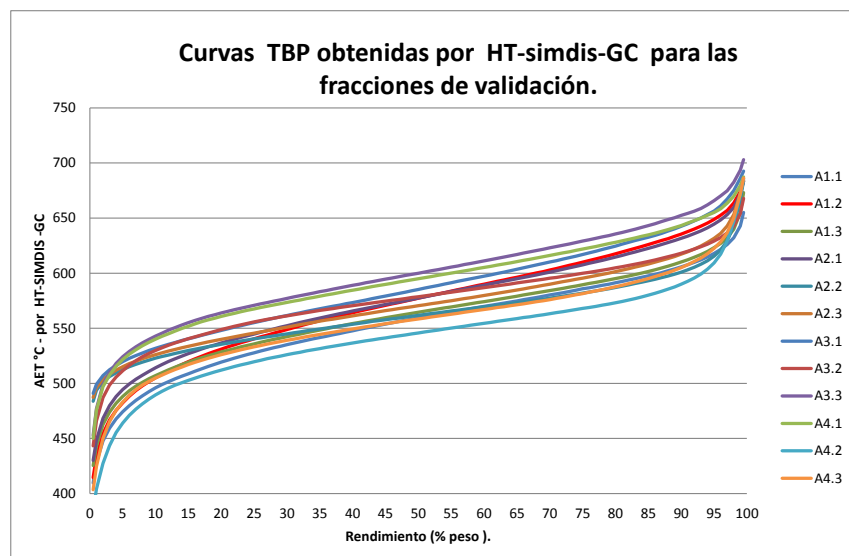


Figura 42 . Distribución TBP de las fracciones de validación empleadas en el desarrollo de la correlación AET-ICP-MOLDIST.

En la Figura 43 se ilustra la regresión lineal que obedecen los FBP\* para los resultados calculados por AET-ICP.MOLDIST respecto a los obtenidos experimentalmente empleando HT-Simdis GC. A pesar de que no se tiene un intercepto de cero para definir la linealidad total entre los datos calculados y medidos, se considera un valor adecuado de pendiente (1,006) al igual que para el intercepto (-4,60) el cual tiene un valor tres (3) veces menor que la desviación estándar de temperatura calculada (+/-15°C) para los FBP\* determinados y medidos.

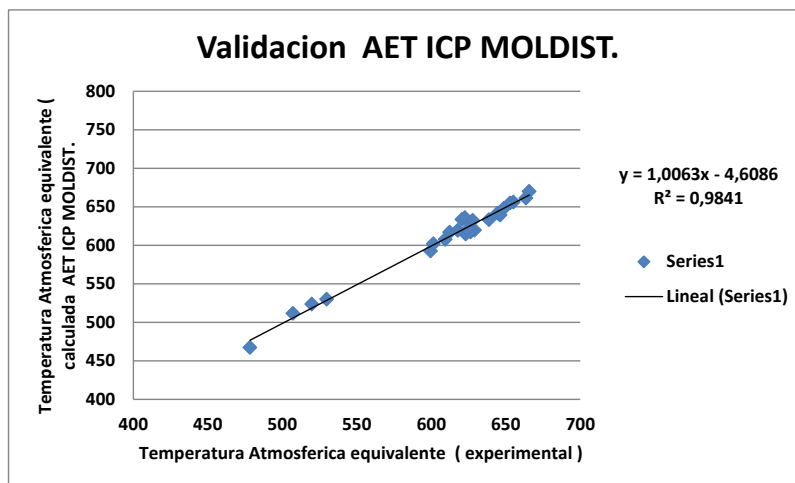


Figura 43. Validación de datos calculados con datos experimentales de la correlación AET-ICP MOLDIST.

Lo descrito anteriormente corrobora la necesidad de desarrollar una correlación para la determinación de AET de fondos de vacío Colombianos, la cual se hace particular según las condiciones operacionales utilizadas que posibilitan y maximizan la obtención de destilados, además de las geometrías del destilador molecular de

configuración de película descendente UIC-GMBH y Chemtech Services Inc. modelo KD-06.

#### **9.4.-Evaluación y análisis de resultados obtenidos de la sección 9 referente a metodología y desarrollo de correlación AET-ICP.MOLDIST para determinación de AET en DMPD.**

El desarrollo de la sección 9 se realizó secuencialmente con el fin de analizar las correlaciones propuestas en trabajos previos y las limitaciones existentes para el uso del destilador molecular de película descendente a las condiciones de procesamiento requeridas para fraccionar fondos de vacío colombianos. De esta manera se logró plantear una metodología para el desarrollo y validación de la correlación AET.ICP-MOLDIST para la determinación de temperaturas atmosféricas en función de la temperatura del evaporador ( $T_{dm}$ ) en el fraccionamiento de fondos de vacío típicos colombianos descritos en la Tabla 47, usando un DMPD modelo KD-06 ensamblado y construido por UIC GMBH y Chemtech Services Inc., ubicado en el laboratorio de plantas piloto del Instituto Colombiano del Petróleo (ICP) de Ecopetrol S.A.

Durante el desarrollo de la correlación propuesta AET.ICP –MOLDIST descrita en la sección 9.3.1, fue empleada la técnica de cromatografía gaseosa de alta temperatura (HT-Simdis-GC) para la determinación de distribución de temperaturas de ebullición, de acuerdo al procedimiento de preparación y calibración descrito en la sección 9.2.1 contemplado en la norma ASTM D-7169. En la definición del FBP\* para las fracciones de destilados obtenidas del procesamiento tanto de Creed como de F.V, fue realizado un análisis de desviación estándar de repetibilidad para la temperatura de ebullición experimental con el fin estimar el error experimental asociado al cálculo de temperatura atmosférica equivalente a través AET.ICP-MOLDIST.

De esta manera, fue posible comparar dos metodologías de separación: una destilación experimental de un plato teórico (ASTM D-1160) y un método cromatográfico cuyas conversiones se realizaron según el procedimiento descrito por [Riazi et. al., 2005] (descrito en detalle en el Anexo 3) para estimar los FBP obtenidos en cada método y las equivalencias entre los mismos. Por lo tanto, fue posible estimar el 95% de recuperación como FBP\* permitiendo tener un porcentaje representativo de la muestra tal como se analizó en la Tabla 50; además de minimizar el error asociado al cálculo en +/- 15°C de desviación estándar, mientras que para porcentajes de recuperación del 99,5% se calcularon desviaciones estándar de hasta +/- 45°C como se observó en la Figura 40.

En la etapa de validación en la sección 9.3.2 para la correlación propuesta AET ICP-MOLDIST fueron definidas 3 fracciones de 4 fondos de vacío descritos en la Tabla 47 como A1, A2, A3 y A4; y en términos de las propiedades fisicoquímicas de interés en refinación: Densidad, Azufre elemental total, Residuo de carbón micro y para temperaturas del evaporador desde 292 hasta 350°C. De los resultados de la

validación realizada reportada en la Tabla 51, se puede apreciar que los valores de FBP\* obtenidos empleando AET-ICP.MOLDIST se encuentran dentro de un valor inferior  $\pm 10^{\circ}\text{C}$  a la desviación estándar de la repetibilidad calculada en  $\pm 15^{\circ}\text{C}$  para las mediciones realizadas empleando HT-Simdis-GC, lo que demuestra un ajuste adecuado de la correlación AET-ICP.MOLDIST en la estimación de AET para las condiciones de fraccionamiento estándar de fondos de vacío colombianos definidas en la sección 8.

Sin embargo, una situación contraria sucede con las correlaciones de FRAMOL [Santos et. al., (2005)] y DESTMOL [López et. al., (2011)] para la estimación de AET con desviaciones estándar de  $\pm 30^{\circ}\text{C}$  y  $\pm 50^{\circ}\text{C}$  respectivamente para los FBP medidos por HT-Simdis-GC, evidenciando y confirmando con estos resultados del valor del error que se incurriría al aplicar las correlaciones FRAMOL y DESTMOL para la estimación de AET, teniendo en cuenta que dichas correlaciones fueron desarrolladas en condiciones experimentales y en una geometría de un destilador molecular, que las hacen propias para el fraccionamiento de F.V. brasileños mas no para el Fraccionamiento de F.V. colombianos como se explicó en la sección 9.1. Lo descrito se suma a los efectos que puede llegar a tener en una unidad de refinación un aumento de  $50^{\circ}\text{C}$  para la curva TBP, lo que involucra un cambio en las propiedades fisicoquímicas de determinada fracción que pueden afectar la sostenibilidad de un esquema de refinación [Nuncira S et al., (2013)] (como se verá en la sección 11).

Como resultado del análisis desarrollado a lo largo de la presente sección, fue desarrollada la correlación AET-ICP-MOLDIST que permite calcular AET para las fracciones de fondos de vacío de los crudos típicos colombianos (Tabla 47) en términos de la variable independiente significativa Tdm y para una metodología de fraccionamiento estándar, lo que comprueba que cada correlación para la determinación de AET es función de las condiciones operacionales y que a su vez, éstas varían según las propiedades físicas y químicas de las cargas a procesar. En estos términos, se establecen las variables y valores que definen el proceso multivariado para la destilación molecular de configuración de película descendente. Finalmente, la correlación desarrollada AET-ICP.MOLDIST servirá como una herramienta valiosa para la extensión y evaluación de curvas TBP como se verá en la sección 10.

**10. Metodología y extensión de curvas de puntos de ebullición verdaderos (TBP, por sus siglas en inglés) con funciones de probabilidad para los crudos caso estudio Alfa, Beta y Gamma.**

En refinación, el peso molecular, la viscosidad, las propiedades críticas, entre otras características; se definen en términos de las curvas de destilación y la densidad principalmente, como se muestra en los estudios realizados por Riazi M.R (2005) quien desarrolló una serie de correlaciones de gran utilidad en procesos de refinación, particularmente cuando los datos experimentales son limitados, como en el caso de las curvas de destilación obtenidas a partir de la experimentación en donde usualmente es necesario extrapolar o interpolar para hallar un valor específico de temperatura de ebullición perteneciente a un determinado rendimiento o porcentaje de destilación.

En la Sociedad Americana de Evaluación y Materiales (ASTM) los métodos que usualmente se emplean son: ASTM D-5236, ASTM D-2892, ASTM D-1160, ASTM D-86, y el uso de estas técnicas permiten reportar rendimientos de destilado con bases volumétricas o gravimétricas en términos de las temperaturas de ebullición para fracciones del petróleo, lo que se conoce comercialmente como curvas de punto de ebullición verdadero (TBP por sus siglas en inglés). De modo que la representación gráfica de esta relación entre rendimientos y temperaturas de ebullición a condición de presión estándar, son generalmente definidos por un número finito de puntos que dependen de cada método empleado. Dicha relación usualmente está definida por una función obtenida a partir de la regresión polinomial, trazadores cúbicos, interpolación de Lagrange; las cuales son herramientas matemáticas empleadas en la interpolación de curvas de destilación. También, existen otro tipo de aproximaciones con mayor capacidad de ajuste respecto a los métodos convencionales como las funciones de probabilidad, tal como se demostró en los estudios realizados por Sánchez S et. al., (2007).

Las funciones de probabilidad fueron desarrolladas inicialmente para medir la posibilidad de ocurrencia de un evento específico, dependiendo del número de posibles eventos que pueden ser evaluados con funciones discretas o continuas. En el presente capítulo únicamente fueron empleadas las funciones continuas de distribución, teniendo presente que se busca representar una función conformada por puntos de ebullición, conocida como curva TBP; la cual se caracteriza por ser una función continua.

Las funciones de distribución de probabilidad se definen por un número determinado de parámetros y se dividen en dos grupos: la función de densidad de probabilidad (PDF) y la función de distribución acumulada (CDF). Una de las funciones comúnmente usadas de probabilidad es la clásica Gaussiana [Evans et. al., (1993)].

Las funciones CDF describen la tendencia observada en las curvas de destilación. Por la simplicidad de programación y la gran capacidad de ajuste de datos experimentales pertenecientes a curvas de destilación. Las funciones de probabilidad son incluidas en programas para modelado y optimización principalmente. Seleccionar una función de distribución de probabilidad depende de las características específicas en términos de los parámetros que definen cada tipo de función y de la capacidad de ajuste a los datos experimentales [Sánchez S et. al., (2007)].

En el estado del arte referente al estudio de las funciones de distribución de probabilidad (FDP) en el sector de la industria del petróleo, diversos autores han aplicado FDP específicamente al estudio de propiedades como las curvas TBP, a fracciones del petróleo especialmente a crudos y destilados medios, como es el caso de Whitson et. al., (2000); quienes desarrollaron una función Gamma de dos parámetros el cual se pudo transformar en un modelo empírico adecuado de tres parámetros, que permite describir la propiedad de distribución de peso molecular. De esta manera, fue posible emplear la función de probabilidad Gama modificada en mezclas de hidrocarburos para destilados medios de diferente naturaleza.

*Behrenbruch* et. al., (2007) y colaboradores desarrollaron una metodología para caracterizar crudos de diferente naturaleza a partir de la curva de destilación, generando una correlación para predecir la propiedad de gravedad API con base en los parámetros de la función de distribución Gamma.

*Sanchez S* et. al.,(2007) desarrollaron un trabajo de evaluación y comparación de 25 funciones de distribución de probabilidad para curvas de destilación de fracciones de petróleo. El ranking y/o clasificación de estas funciones se realizó con un conjunto de datos de 137 curvas de destilación de fracciones convencionales del petróleo. El ranking de las funciones de probabilidad objeto de estudio que mejor se ajustó a los datos experimentales, fue definido en términos estadísticos como la desviación estándar y el tiempo de cálculo (GPU). Adicionalmente, se incluyeron los 2 parámetros estadísticos AIC (Akaike) y BIC (Bayesian).

A continuación, se describen los parámetros estadísticos empleados en el estudio desarrollado por *Sánchez S* et. al., (2007), los cuales fueron utilizados para establecer el ranking de las funciones de probabilidad que se ajustaron a las curvas TBP para destilados medios (ACPM liviano, medio, pesado y Jet) y crudos.

- Parámetro AIC ( Akaike) :

El parámetro AIC es un parámetro estadístico definido por *Burnham* et. al., (1998), el cual tiene en consideración la complejidad y el ajuste del modelo a los datos. De esta manera el parámetro AIC permite encontrar la FDP que mejor se ajusta a los datos experimentales teniendo en cuenta el mínimo número usado de parámetros en la FDP propuesta.

$$AIC = 2k + n * Ln\left(\frac{RSS}{n}\right)$$

Ecuación 33 . Expresión matemática para determinación del parámetro AIC.

Dónde:

- k : Número de parámetros de la FDP a evaluar.
- n : Número de observaciones en el caso de curvas de destilación corresponderá a los rendimientos de destilado.
- RSS : Corresponde a la minimización de la suma residual errores cuadrados.

$$RSS = \sum (Y_{exp,i} - Y_{cal,i})^2$$

El término  $2k$  que hace parte de la definición del parámetro AIC, penaliza el número de parámetros en una función (en este caso la FDP). Este término posibilita la comparación de modelos con diferentes números o parámetros, por tanto en términos del parámetro AIC, la mejor función de distribución de probabilidad será la que tenga los valores más bajos de AIC.

- Parámetro BIC (Bayesian):

Comparado con AIC, el parámetro BIC penaliza en mayor grado al número de parámetros de una función de probabilidad, debido a que el término referente al número de parámetros  $k$  está multiplicado por el término  $\ln(n)$ ; el cual hace referencia al número de observaciones.

$$BIC = k * \ln(n) + n * \ln\left(\frac{RSS}{n}\right)$$

Ecuación 34. Expresión matemática para determinación del parámetro BIC.

En los resultados de la investigación realizada por *Sánchez S et. al.*,(2007) se concluyó que la función de distribución con cuatro parámetros como Weibull Extreme [*Herckert N et. al.*,(2003)] proporcionaba una mejor capacidad de ajuste a los datos experimentales correspondientes a las curvas de destilación de destilados medios con respecto a las funciones de probabilidad que están definidas en términos de tres parámetros como lo son Weibull, [*McLaughlin et. al.*,(2007)] y Riazí [*Riazí M.R* (2005)]. Lo anterior se definió de manera objetiva con la ayuda de los parámetros estadísticos AIC, BIC, Desviación estándar y el coeficiente de regresión  $R^2$ .

Dentro de las FDP evaluadas en la investigación realizada por *Sánchez S et. al.*, (2007) descritas en la Tabla 52, las FDP de dos parámetros no generaron buenos resultados en términos del ajuste de los datos calculados vs los datos experimentales de las curvas de destilación empleadas para las fracciones de destilados medios y crudos. Sin embargo, las tres funciones que generaron el mejor ajuste y predicción de las curvas de destilación de fracciones del petróleo usando los parámetros estadísticos descritos en orden ascendente de clasificación fueron: las funciones de Weibull Extremo [*Herckert N.A et. al.*, (2003)], Weibull [*McLaughlin et. al.*,(2007)] y Riazí [*Riazí M.R* (2005)].

Tabla 52. Funciones de probabilidad evaluadas para evaluación de ajuste de curvas de destilación [Sánchez S et. al., (2007)].

Ecuación	Función	Numero de parametros
1	$\alpha$ (normalized)	2
2	$\alpha$	4
3	$\beta$	4
4	Bradford	3
5	Burr	4
6	$\chi$	3
7	fatigue life	3
8	Fisk	3
9	Frèchet	3
10	folded normal	2
11	$\gamma$	3
12	generalized extreme value	3
13	generalized logistic	3
14	Gumbel	2
15	half normal	2
16	Jhonson SB	4
17	Kumaraswamy	4
18	log-normal	2
19	Nakagami	3
20	normal	2
21	Riazi	3
22	Student's <i>t</i>	3
23	Wald	2
24	Weibull	3
25	Weibull extreme	4

Pereira C et. al., (2011) en estudios posteriores desarrolló un modelo de cálculo para predecir el parámetro de solubilidad de crudos colombianos a partir de la curva TBP, basado en el fraccionamiento definido por Pseudocomponentes. En este trabajo se utilizaron las mismas funciones de probabilidad usadas en los estudios de Sánchez S et. al., (2007) para evaluar el ajuste de las curvas de destilación de petróleos colombianos, obteniendo como resultado que las funciones de probabilidad que generaron los mejores ajustes a las TBP de crudos colombianos fueron Weibull [McLaughlin et. al., (2007)] y Riazi [Riazi M.R (2005)].

Por otra parte, [Haitham et. al., (2011)] lograron desarrollar un modelo para la predicción de la calidad de los productos de gasóleo de vacío a partir del proceso de refinación hidrocracking con base en la función de probabilidad de Riazi [Riazi M.R (2005)]. Las curvas de destilación de los productos fraccionados se obtuvieron empleando HT-Simdis-GC y los parámetros de la función de probabilidad de Riazi fueron estimados y correlacionados con la propiedad de gravedad específica de cada producto. Los resultados del modelo de validación mostraron que la FDP propuesta es capaz de predecir las curvas de destilación de los productos de hidrocracking con precisión. El modelo desarrollado se considera como una herramienta valiosa utilizada

para evaluar la calidad de productos de hidrocracking en términos de la curva TBP y gravedad API estimada de manera sencilla, precisa e inclusive, la información generada puede ser utilizada para calcular la conversión del proceso.

Los estudios en mención, permiten confirmar que las FDP proporcionan una estimación de las curvas TBP de crudos, destilados medios y destilados provenientes de un proceso de refinación hidrocracking; con resultados más significativos respecto a los métodos convencionales como la regresión polinomial, los trazadores cúbicos y la interpolación de Lagrange principalmente.

Particularmente para Colombia, teniendo en cuenta las limitaciones que se tienen en las refinerías actuales respecto a la capacidad de procesamiento de crudos pesados y la capacidad del corte de los mismos (limitaciones que esperan ser superadas con las modificaciones contempladas en los planes maestros de modernización de las refinerías colombianas), estudios como el uso de FDP para la extensión de curvas TBP correspondientes a crudos colombianos y sus fracciones más pesadas como el fondo de vacío, suministran valiosa información para la gerencia de planeación en refinería, ya que permiten estimar los rendimientos y propiedades fisicoquímicas con un nivel de precisión significativa para condiciones de mayor severidad respecto a las actuales, teniendo en cuenta que estas estimaciones pueden hacerse experimentalmente a nivel de planta piloto en una unidad de destilación molecular de configuración de película descendente.

#### **10.1.- Extensión de curvas TBP con FDP para el fraccionamiento de F.V de crudos colombianos empleando DMPD.**

La caracterización de fondos de vacío puede ser realizada en términos de la curva de destilación TBP y de la densidad principalmente, siendo útiles estas dos propiedades base para definir las propiedades críticas del F.V, como se realizó en los estudios desarrollados por León A et. al., (2008) en los cuales se empleó la extracción con fluido supercrítico para el fraccionamiento. De igual manera, las curvas TBP pueden ser utilizadas para distinguir productos de reacciones químicas definidas en términos de pseudocomponentes permitiendo establecer propiedades fisicoquímicas y composiciones químicas propias de naftas, destilados medios, de procesos particulares de refinación como hidrocracking y craqueo catalítico principalmente, como se puede apreciar en los estudios realizados por *Ancheita J* et. al., (2005).

En la actualidad se han desarrollado investigaciones y metodologías como las de *Sanchez S* et. al., (2007) y *Pereira C* et. al., (2011); las cuales permiten evaluar las funciones de probabilidad Weibull Extreme, Weibull y Riazzi para la extensión de curvas de destilación de crudos y fracciones del petróleo mostrando resultados satisfactorios.

Sin embargo, para las fracciones de destilados obtenidas por destilación molecular no se tiene este análisis, el cual es mandatorio teniendo en cuenta que hasta el momento no existe este tipo de información que será de gran utilidad para los planes de modernización de las refinerías colombianas en orden de alcanzar condiciones más severas de procesamiento. Por esta razón se precisa conocer la mayor información del fondo de vacío en términos de la definición de una fracción de destilado específica derivada de dicho fondo respecto a sus puntos de ebullición. La evaluación y extensión de las curvas TBP y la distribución de las propiedades fisicoquímicas, conforman los tópicos cubiertos en el desarrollo de esta investigación.

Adicionalmente en el estado del arte y en los trabajos realizados de fraccionamiento de fondos de vacío empleando DMPD realizados por Santos et. al., (2005) y López et. al., (2011); no se exhiben estudios de evaluación de extensión de curvas TBP usando funciones de probabilidad con los cortes obtenidos como resultado del fraccionamiento de fondos de vacío.

En la presente sección se describe el procedimiento para el desarrollo de la extensión de curvas TBP para temperaturas superiores a 510°AET correspondientes a las curvas de destilación de los 3 crudos caso estudio definidos para esta investigación Alfa, Beta y Gamma; empleando los cortes definidos por AET-ICP.MOLDIST y obtenidos por DMPD. Se emplearon las 3 funciones de probabilidad mostradas en la Tabla 53, que corresponden a las que generaron los mejores resultados en términos de los parámetros estadísticos evaluados AIC, BIC, desviación estándar y coeficiente de correlación R<sup>2</sup>; para curvas de destilación de crudos, fracciones del petróleo y en procesos de refinación como hidrocracking y craqueo catalítico; tal como se describió en las investigaciones hechas por Pereira C et. al.,(2010), Sánchez S et. al., (2007) y Ancheyta J et. al., (2005).

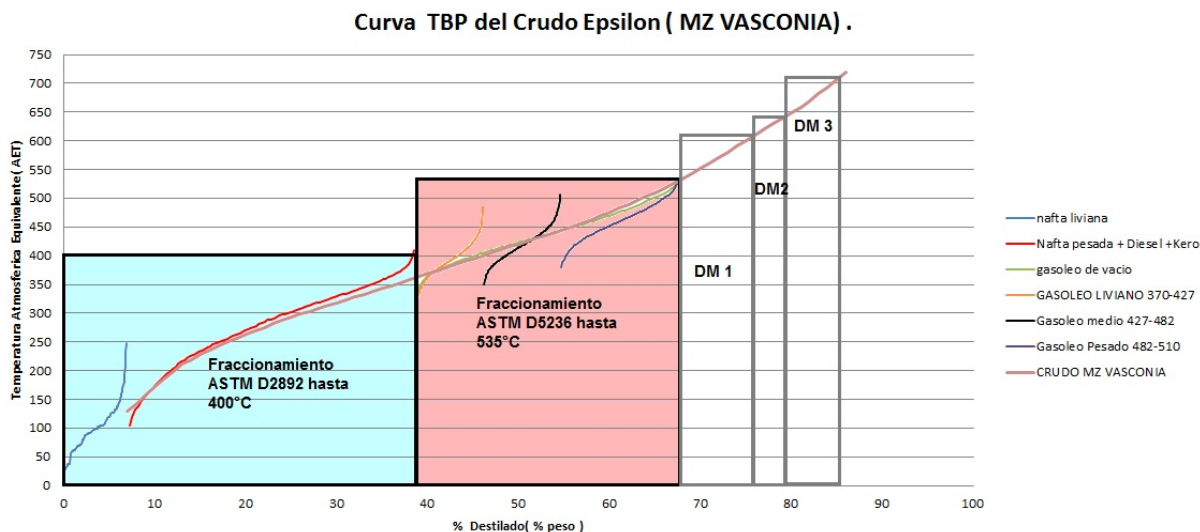
**Tabla 53 . Funciones de probabilidad objeto de estudio para evaluación de curvas TBP de fondos de vacío colombianos.**

Ecuación	Función de distribución	Función de densidad de probabilidad	Función de distribución acumulada.
25.	Weibull extreme (A, B, C, D)	$\frac{CDt^{C-1}}{B} \exp(-t^C)[1 - \exp(1 - t^C)]^{D-1}$	$[1 - \exp(-t^C)]^D$
24.	Weibull (A, B, C)	$\frac{C}{B} t^{C-1} \exp(-t^C)$	$1 - \exp(-t^C)$
21.	Riazi (A, B)	$\frac{B^2}{A} y^{B-1} \exp\left(-\frac{B}{A} y^B\right)$	$1 - \exp\left(-\frac{B}{A} y^B\right)$

<sup>a</sup>  $t = (y - A)/B$

En la Figura 44 se ilustra la curva TBP para el crudo Épsilon, la cual fue obtenida de manera experimental empleando las metodologías ASTM 2892 y ASTM 5236 en el Laboratorio de plantas piloto en la unidad de destilación en continuo (UDC) del Instituto Colombiano del Petróleo, siguiendo el esquema de fraccionamiento mostrado en la Figura 6 y descrito en la Tabla 6.

La curva TBP del crudo Épsilon fue construida a partir de la TBP de cada fracción obtenida. Como se explicó anteriormente, esta curva es única para cada crudo y es de utilidad en la planeación de esquemas de refinación existentes en las refinerías en términos de especificación de rutas de procesamiento para las corrientes de las fracciones resultantes en función de sus propiedades fisicoquímicas [Speight J et. al., (2013)].



**Figura 44 . Curva TBP obtenida del fraccionamiento del Crudo Épsilon en la Unidad de Destilación Continua del Laboratorio de plantas piloto- ICP –Ecopetrol S.A.**

En la Figura 44, se puede apreciar el aporte de extensión en curva TBP con el fraccionamiento del fondo de vacío empleando la destilación molecular de configuración de película descendente, para los 3 cortes efectuados representados por DM1, DM2 y DM3; se puede observar que es posible destilar desde el 60(%w) hasta el 88(%w) para el caso del crudo Épsilon, valor que permite completar el fraccionamiento del crudo Epsilon en este caso, hasta un valor cercano al 90%. Este fraccionamiento permite estimar la TBP “real” o experimental del crudo labor que no se tenía hasta antes del desarrollo de esta investigación para los crudos colombianos.

La información concerniente a la caracterización de las fracciones obtenidas con la información estructural que pueda llegar a generarse para entender mejor la fracción más pesada del crudo (el fondo de vacío); es la base de trabajos de investigación paralelos desarrollados en el grupo de investigación de caracterización de fracciones pesadas del Instituto Colombiano del Petróleo, por citar algunos como los estudios realizados por Moreno D et. al.,(2011), Chacón M et. al.,(2013), Leon A et. al.,(2013); en los cuales se utilizan las fracciones resultantes de la destilación molecular, con la metodología de fraccionamiento estándar desarrollada y la definición de las fracciones en términos de puntos de ebullición con la correlación propuesta AET-ICP.MOLDIST, para la realización de: estudios detallados de análisis estructural y composicional empleando RMN, determinación de peso molecular usando Espectrometría MALDI-

TOF-TOF, evaluación de reactividad en procesos de cracking térmico y adición de hidrogeno por medio de Espectrometría de ultra alta resolución FT-ICR-MS.

En la presente sección se define la extensión de la curva TBP empleando los cortes obtenidos en destilación molecular ilustrados en la Figura 44 y que están representados por DM1, DM2 y DM3; con las condiciones óptimas de procesamiento para fondos de vacío evaluadas y especificadas en la sección 8 y la correlación propuesta AET-ICP MOLDIST en la sección 9, para las condiciones operacionales y geometrías de construcción del DMPD modelo KD-06.

En efecto, con el ajuste de extensión de curvas TBP y la caracterización apropiada de las corrientes de fondos de vacío es posible establecer rutas de procesamiento y condiciones operacionales en las unidades de refinación en términos de las propiedades fisicoquímicas de las cargas a emplear [Nuncira S et al 2013], permitiendo de esta manera acceder a información que será de utilidad para el refinador en la evaluación de la viabilidad económica de un proceso de refinación y su afectación en la integración con respecto al el esquema de refinación objeto del análisis.

De modo que, dependiendo de las rutas de procesamiento y condiciones de operación definidas del análisis efectuado por el refinador, es posible obtener productos con propiedades fisicoquímicas que definen su calidad y por ende su valor comercial, como por ejemplo:

- El Fuel Gas que se denomina a los gases no condensados a temperatura ambiente, mezcla de metano, etano y sulfhídrico.
- GLP a los gases no condensados a temperatura ambiente, mezcla de C<sub>3</sub> y C<sub>4</sub>. Naftas a las fracciones condensadas desde C<sub>5</sub> hasta valores del orden de 190 / 210°C.
- Kerosenos desde el punto final de destilación de las naftas hasta el intervalo de los 240 / 260°C.
- Destilados medios desde el punto final del keroseno hasta los 300 / 360°C.
- Destilados pesados, hasta los 360 / 375°C.
- Destilados de vacío hasta los 565 / 580°C.

### **10.3.1.-Definición de funciones de probabilidad objeto de análisis para extensión de curvas TBP de crudos Alfa, Beta y Gamma.**

En el área de caracterización y refinación de crudos es de importancia predecir su curva de destilación, y este propósito se puede lograr con mejor precisión con el uso de funciones de probabilidad (Sánchez et al 2007). Las funciones de probabilidad permiten predecir el perfil de distribución de temperaturas de ebullición desde el punto inicial (0.5%w) hasta el 99.5 % del peso recuperado. Para cumplir con este propósito fueron tomadas como funciones de probabilidad objeto de análisis las 3 funciones que

lograron el mejor ajuste a las curvas de destilación de fracciones del petróleo definidas en la Tabla 39, como resultado de los trabajos efectuados por Sánchez et. al.,(2007) y Pereira C et. al., (2011). Estas funciones se definen a continuación:

### 10.3.1.1.- Función de probabilidad de Riazi.

La función de probabilidad de Riazi es definida por la ecuación 35:

$$\frac{T - T_o}{T_o} = \left[ \frac{A}{B} \ln \left( \frac{1}{1-x} \right) \right]^{1/B}$$

**Ecuación 35 . Función de probabilidad [Riazi M.R. (2005)].**

Para la parametrización de los parámetros de la función de Riazi puede ser empleada la linealización de la expresión definida en la Ecuación 35 de modo que la expresión lineal seguiría la Ecuación 36.

$$Y = C_1 + C_2 X$$

**Ecuación 36 . Canónica de linealización de función de probabilidad Riazi M.R. (2005).**

Dónde redefiniendo las variables es posible obtener:

$$X = \ln \left( \ln \left( \frac{1}{1-x} \right) \right)$$

$$Y = \ln \left( \frac{T - T_o}{T_o} \right)$$

$$B = \frac{1}{C_2}$$

$$A = B \exp(C_1 \cdot B)$$

**Ecuación 37. Redefinición de variables para linealización de función de probabilidad de Riazi M.R. (2005).**

La exactitud de la solución del modelo de Riazi depende del parámetro desconocido  $T_o$ , el cual tiene como objetivo minimizar la desviación estándar absoluta y encontrar el mejor mayor valor del coeficiente de correlación  $R^2$ .

En este caso, las constantes  $C_1$  y  $C_2$  se pueden determinar mediante una regresión lineal usando mínimos cuadrados de las variables redefinidas  $Y$  vs  $X$ , con un valor inicial de  $T_o$ , y los parámetros  $A$  y  $B$  se determinan a partir de  $C_1$  y  $C_2$ .

### 10.3.1.2.-Funcion de probabilidad de WEIBULL EXTREME (W.E)

La función de W.E puede ser representada empleando la expresión descrita por la Ecuación 37. Donde D= 0.5

$$Xi = \left[ 1 - \text{Exp} \left( - \left( \frac{T - A}{B} \right)^C \right) \right]^D$$

$$T = B * \ln \left( \frac{1}{1 - xi^{1/D}} \right)^{\frac{1}{D}} + A$$

Ecuación 38.- Función de probabilidad de WEIBULL EXTREME [ Heckert et. al.,(2003)]

Para la estimación de los parámetros de la FDP W.E se realiza la linealización del a función y redefinen variables, obteniendo las expresiones de la ecuación 39.

$$\begin{aligned} Y &= C_1 + C_2 * X \\ Y &= \ln(T - A) \\ X &= \ln \left( \ln \left( \frac{1}{1 - xi^{1/D}} \right) \right) \\ B &= \text{Exp} \cdot C1 \\ C &= \frac{1}{C2} \end{aligned}$$

Ecuación 39 . Redefinición de variables para la función de probabilidad de Weibull Extreme.

### 10.3.1.3.- Función de Probabilidad WEIBULL.

La función de probabilidad de WEIBULL puede ser representada siguiendo la expresión matemática de la Ecuación 40.

$$Xi = 1 - \exp(-t^c)$$

$$t = \frac{y - A}{B}$$

Ecuación 40. Función de Probabilidad WEIBULL [ McLaughlin et. al.,(2007)].

La estimación de cada uno de los parámetros de las funciones de probabilidad (FDP) para cada crudo caso estudio, se determinaron con la redefinición de variables para las FDP estudiadas y linealizadas (Ecuaciones 37, 38, 39 y 40). La solución fue obtenida de un Solver® realizado en Excel®, con las condiciones de cálculo para los coeficientes que satisfagan la menor desviación estándar (SD) y el mayor coeficiente de correlación (>0.99) de regresión lineal, permitiendo definir de esta manera los coeficientes que serán usados para las funciones de probabilidad.

#### 10.4.-Metodología para evaluación y extensión de curvas TBP.

Para definir qué función de probabilidad representa el mejor ajuste a las curvas TBP para los destilados de los F.V que permitan efectuar la realización de las extensiones de las curvas TBP de los tres crudos caso estudio de esta investigación (Alfa, Beta y Gamma); fue desarrollada la siguiente metodología descrita en los tres numerales a continuación:

**10.4.1.-** Un total de 75 muestras de destilados obtenidas a las condiciones estándar de fraccionamiento de F.V definidas en la sección 8, , fueron generadas a diferentes temperaturas del evaporador (T<sub>dm</sub>).

**10.4.2.-** Las fracciones obtenidas como destilados, producto del fraccionamiento de fondos los fondos de vacío colombianos definidos en la Tabla 47, fueron analizadas empleando **HT-Simdis-GC** bajo el procedimiento descrito en la sección 9 numeral 9.2.1 para la obtención de distribución de puntos de ebullición.

**10.4.3.-** Las curvas TBP formadas por las distribuciones de puntos de ebullición calculadas, fueron empleadas para la evaluación y análisis de las funciones de probabilidad WEIBULL EXTREME, WEIBULL y RIAZI; presentadas en la Tabla 53. La evaluación para determinar de manera objetiva la FDP que represente un mejor ajuste respecto a las curvas de destilación logradas experimentalmente del fraccionamiento de F.V en el destilador molecular, requirió de 5 criterios estadísticos:

1.-La menor suma de los cuadrados de los errores RMSE:

$$RMSE = \sum_{i=1}^n (T_{exp,i} - T_{cal,i})^2$$

Ecuación 41 . Ecuación de cálculo de suma de los cuadrados de los errores RMSE.

Dónde:

$T_{exp,i}$  : Corresponde a la temperatura experimental obtenida para determinado porcentaje en peso de recuperación de la muestra que es eluida en la columna del cromatógrafo.

$T_{cal,i}$  : Corresponde a la temperatura calculada por una función de probabilidad

definida para determinado porcentaje en peso de recuperación de la muestra.

2.-La menor media de los cuadrados de los errores (menor varianza):

$$SD = \left( \frac{RMSE}{n-2} \right)^{1/2}$$

Ecuación 42. Ecuación de menor Varianza.

3.-Mayor coeficiente de correlación ( $R^2$ ).

4.-Menor valor del coeficiente AIC (Akaike)

5.-Menor valor del coeficiente BIC (Bayesian)

**10.4.3.-** La FDP que esté mejor definida en términos de parámetros estadísticos establecidos, será empleada para la realización de las extensiones de las curvas TBP de los crudos caso estudio Alfa, Beta y Gamma; incorporando los cortes de destilados obtenidos por destilación molecular y los FBP\* definidos por la correlación desarrollada AET-ICP.MOLDIST.

**10.4.4.-** En la sección de análisis fueron definidos casos de estudio, para verificar el efecto en la curva TBP del crudo caso estudio en el intervalo 510°AET- 687°AET al incluir los cortes realizados por destilación molecular.

### **10.5.-Evaluación de las FDP: Weibull Extreme, Weibull, Riazi, para las curvas de destilación experimentales obtenidas de las fracciones de destilados.**

Los componentes del petróleo o sus fracciones están especificados en grupos de moléculas que caracterizan determinadas fracciones. Estas moléculas pueden ser agrupadas en función de una distribución de puntos de ebullición o propiedades fisicoquímicas de interés, siendo esta clasificación usualmente conocida como “de pseudocomponentes”.

En el estudio de curvas de destilación de crudos se distribuyen los componentes con base en un intervalo de temperatura comprendido entre el punto inicial (IBP) y final de ebullición (FBP). Para ajustar y completar la curva de destilación para cargas pesadas de diferente naturaleza, es muy frecuente suponer un punto de ebullición máximo de

temperatura correspondiente a un máximo valor de rendimiento acumulado. Sin embargo, si el valor supuesto de temperatura no es adecuado, es posible que las propiedades calculadas de la mezcla del crudo presenten diferencias significativas con las propiedades experimentales.

Normalmente, se requieren de dos pasos para definir un sistema de pseudocomponentes de una mezcla compleja. En primer lugar, una curva de caracterización experimental TBP y en segunda instancia, la selección de intervalos de temperatura en la curva TBP sin que exista superposición entre éstos. Existen en la actualidad criterios para la selección de los intervalos de temperatura en la curva TBP en las investigaciones realizadas por Tarifa E et. al., (2008), donde se considera utilizar gradientes de temperatura de ebullición de 15°K hasta 700°K, a unos 30°K entre 700 y 950°K y finalmente 50°K para pseudocomponentes con mayores puntos de ebullición.

En estudios similares *Satyro A et. al.*,(2009) propusieron un método termodinámico con base en la ecuación de estado de Peng Robinson EDE-PR, para ajustar curvas TBP y caracterizar crudos a partir de los resultados obtenidos por la técnica de destilación según la norma ASTM D5236. En la metodología, se realiza la prueba de destilación hasta 727°K y luego se asume un número de pseudocomponentes por prueba y error hasta completar el 100 % del volumen destilado. A la temperatura de ebullición de cada pseudocomponente estimado, se le adecuan valores con incrementos sucesivos de 33,3 °K para el intervalo de temperatura entre 300 y 1300 °K. Las temperaturas de saturación de los componentes de la mezcla de hidrocarburos fueron ajustadas con el software comercial VMGThermo®.

La tendencia de la curva de destilación entre las coordenadas de rendimiento y de temperatura puede ser estudiada con base en las funciones de probabilidad preseleccionadas (Tabla 53). Sin embargo, lo más adecuado para encontrar una concavidad apreciable en la parte final de una curva de destilación para una muestra que no destila al 100 % en peso, es conveniente utilizar un punto final de referencia en donde se ha visto que autores como *Riazi M.R* (2005) y *Saytro A et. al.*, 2009 consideran que este punto máximo de temperatura puede estar entre 1100 y 1000°C respectivamente. En donde la extrapolación se toma desde el punto final de la curva de destilación experimental siguiendo la tendencia en la coordenada respectiva y continua hasta el punto guía final para un rendimiento del 99.5 %(w) recuperado o destilado.

Siguiendo la metodología descrita en la sección 10.4 referente a la evaluación y extensión de curvas TBP, fueron alimentadas al código de programación realizado en VISUAL BASIC® de Excel 2010 (Figura 45) un número de 75 curvas TBP de destilados obtenidas experimentalmente. El código se realizó para facilitar el tratamiento de los datos así como el cálculo de los parámetros estadísticos definidos en la sección 10.4.3 para la evaluación de cada función de probabilidad descrita en la Tabla 53 para las 75 curvas TBP de destilados.

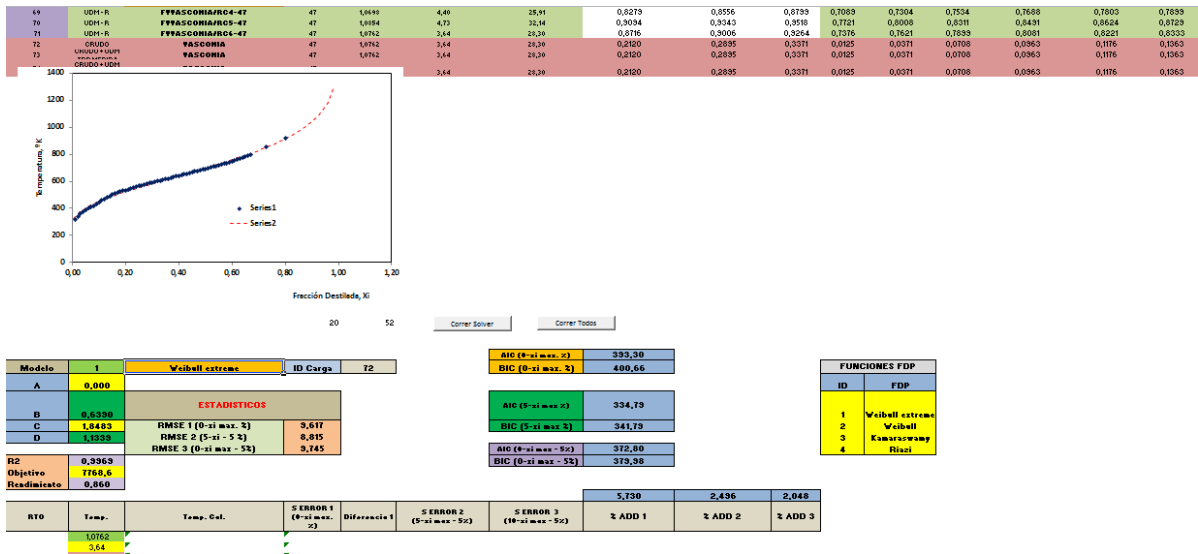


Figura 45 . Interfaz gráfica de resultados del código de cálculo desarrollado en Visual Basic de EXCEL 2010 para las FDP Weibull Extreme, Weibull, Riazi.

Para el tratamiento de los datos y para facilitar los efectos de cálculo, se desarrolló un código en Visual Basic de Excel 2010<sup>®</sup> que permitiera seleccionar la función de probabilidad a utilizar entre las 3 definidas en la Tabla 53 como funciones de probabilidad caso estudio, y despliegue el reporte de los valores calculados en una nueva hoja de cálculo para los parámetros estadísticos mencionados anteriormente, con el fin de evaluar y definir la capacidad de ajuste de cada una de las tres funciones de probabilidad estudiadas con respecto a los datos obtenidos, y así definir la función de probabilidad que se usará para la extensión de la curva TBP de los Crudos Alfa , Beta y Gamma.

Para efectos de cálculo las distribuciones de temperaturas de ebullición fueron adimensionalizadas usando la expresión de cálculo definida por la Ecuación 43.

$$\theta = \frac{(T_i - T_0)}{(T_1 - T_0)}$$

Ecuación 43 Ecuación para el cálculo de temperatura adimensional ( $\theta$ )

- Dónde:
- 

- $\theta$  : Corresponde a la temperatura adimensional.
- $T_i$  : Punto de ebullición atmosférico equivalente medido por **HT-Simdis-GC**
- $T_0$  &  $T_1$  : Corresponden a las temperaturas de referencia definidas como 400°C y 1000°C respectivamente, donde este valor ultimo corresponde a el valor de temperatura último definido entre un

intervalo comprendido por los valores de temperatura de 1100°C 1000°C definidos en las investigaciones realizadas por *Riazi M.R et. al.*,(2005) y *SAYTRO et. al.*, (2009) respectivamente.

En la figura 46 se muestra la equivalencia entre las temperatura adimensional calculada y experimental, esta equivalencia (temperatura adimensional  $\theta$ ) permite de manera práctica efectuar los cálculos para un numero de 75 curvas de destilación, reduciendo tiempos de ejecución de cálculo.

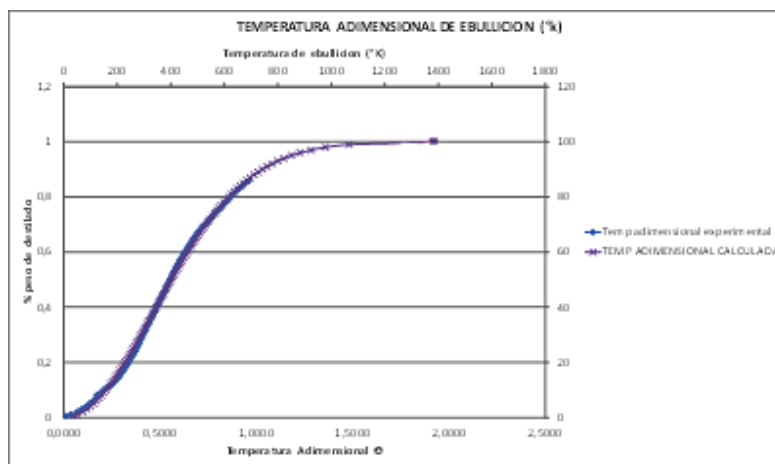


Figura 46. Representación gráfica de adimensionalización de temperatura de ebullición calculadas y experimental para el Crudo Épsilon usando Weibull Extreme.

### 10.6.- Definición de casos estudio para evaluación y selección de funciones de probabilidad para extensión de curvas TBP de los F.V para los crudos caso estudio.

Para cada una de las 75 curvas de destilación se realizaron tres (3) análisis formulados a modo de casos estudio, con el fin de evaluar cómo las variaciones en determinados puntos de las curva de destilación pueden llegar a tener un efecto significativo en el cálculo de los cuatro parámetros estadísticos que determinan la capacidad de ajuste de las funciones de probabilidad, respecto a las curvas de destilación experimentales definidos en la sección 10.4.3. Lo anterior teniendo en cuenta que los valores obtenidos de porcentajes de destilado <5% y >95%(w), arrojaron las más altas desviaciones estándar de repetibilidad de temperaturas de ebullición del orden de 10°C y 35°C respectivamente (sección 9).

**10.6.1.- Caso estudio 1.** La curva de destilación de cada muestra se definió como "COMPLETA" para un porcentaje de recuperación que cubra desde 0,5% hasta el 99.5% (porcentaje en peso), de tal modo que en la leyenda de cada uno de los parámetros evaluados aparecerá este valor.

**10.6.2.- Caso estudio 2.** Debido a las marcadas ( $\pm 35^{\circ}\text{C}$ ) variaciones asociadas al error experimental que fueron calculadas, como las desviaciones estándar de la repetibilidad de temperatura de ebullición empleando **HT-Simdis-GC** (ver Figura 41) para porcentajes de recuperación (en porcentaje en peso) entre  $<5\%$  y  $>95\%$ ; se omitieron las mediciones de distribuciones de puntos de ebullición para porcentajes de recuperación (porcentaje en peso) entre  $<5\%$  y  $>95\%$ , con el fin de evaluar el efecto de una curva de destilación con esta restricción en el cálculo de los 4 parámetros estadísticos mencionados en la sección 10.4.3; de tal modo que en la leyenda de las gráficas elaboradas para este caso respecto a los 4 parámetros estadísticos, se denotó como 5%-95% .

**10.6.3.- Caso estudio 3.** Teniendo en cuenta que la repetibilidad reportada en la norma ASTM D-7169 para el método HT-Simdis-GC es de  $16^{\circ}\text{C}$  para porcentajes de recuperación del 75 % en peso (ver Tabla 49), mientras que para la repetibilidad de las muestras analizadas siguiendo el mismo procedimiento descrito en el numeral 9.2.1, se generaron valores de  $15^{\circ}\text{C}$  para porcentajes de recuperación del 95% en peso logrando una mejora significativa respecto al estándar de medición definido para el método aplicado en la determinación de puntos de ebullición de fracciones de fondos de vacío.

Sin embargo, se omitieron los puntos de ebullición encontrados para porcentajes de recuperación  $>95\%$  (porcentaje en peso), teniendo en cuenta que se obtenían los valores más altos del orden de  $\pm 40^{\circ}\text{C}$  en cuanto a la repetibilidad experimental del método HT-Simdis-GC; así que en la leyenda de las gráficas elaboradas para el caso estudio 3, se denotó como 0,5%-95% en donde el FBP\* corresponde al 95% en peso , y concierne a como fueron tomadas las TBP para el desarrollo de la correlación AET-ICP-MOLDIST.

En la Figura 47 se ilustran los resultados obtenidos para el parámetro AIC como resultado de la evaluación de las 3 funciones de probabilidad definidas en la Tabla 53 para el análisis de 75 curvas de destilación para los 3 caso estudio descritos.

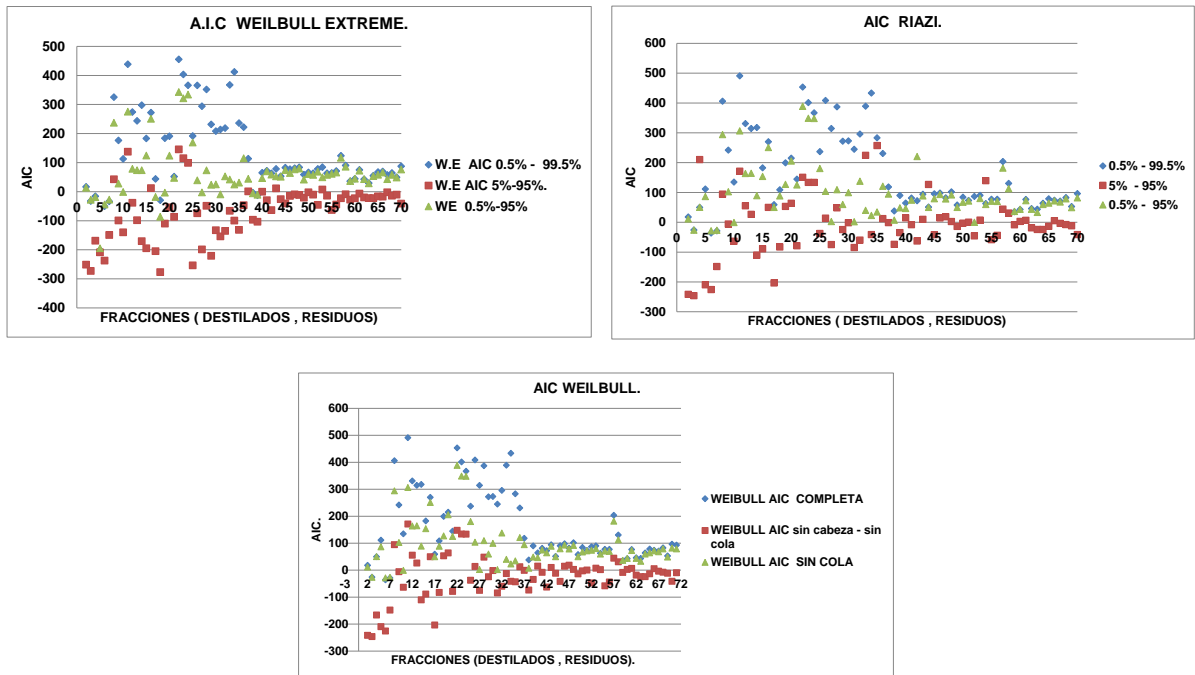


Figura 47 . Parámetro estadístico AIC para las funciones de probabilidad Weibull Extreme, Riazzi y Weibull en curvas TBP de destilados de F.V.

En consecuencia, la evaluación del parámetro AIC en las 75 muestras seleccionadas permite encontrar la función de probabilidad que mejor se ajusta a los datos experimentales, teniendo en cuenta el mínimo número de parámetros presentes en la función de probabilidad evaluada para los 3 casos de análisis descritos anteriormente.

El término  $2k$  (ver Ecuación 32) que corresponde a un término del parámetro AIC, penaliza el número de parámetros. De este modo, en términos del parámetro AIC la mejor función de distribución de probabilidad será la que tenga los valores más bajos de AIC al igual que BIC.

Como resultado, las funciones definidas para el intervalo de recuperación 5-95% referentes al caso estudio 2, que eliminan los valores más altos de desviación de repetibilidad que afectan el ajuste de la función, tienen los valores más bajos para el parámetro AIC registrados para las FDP de Weibull Extreme, Weibull y Riazzi.

El coeficiente de correlación  $R^2$  representa un parámetro estadístico que permite establecer objetivamente, en este caso particular, el ajuste de las FDP Weibull Extreme, Weibull y Riazzi respecto al set de 75 muestras de destilados.

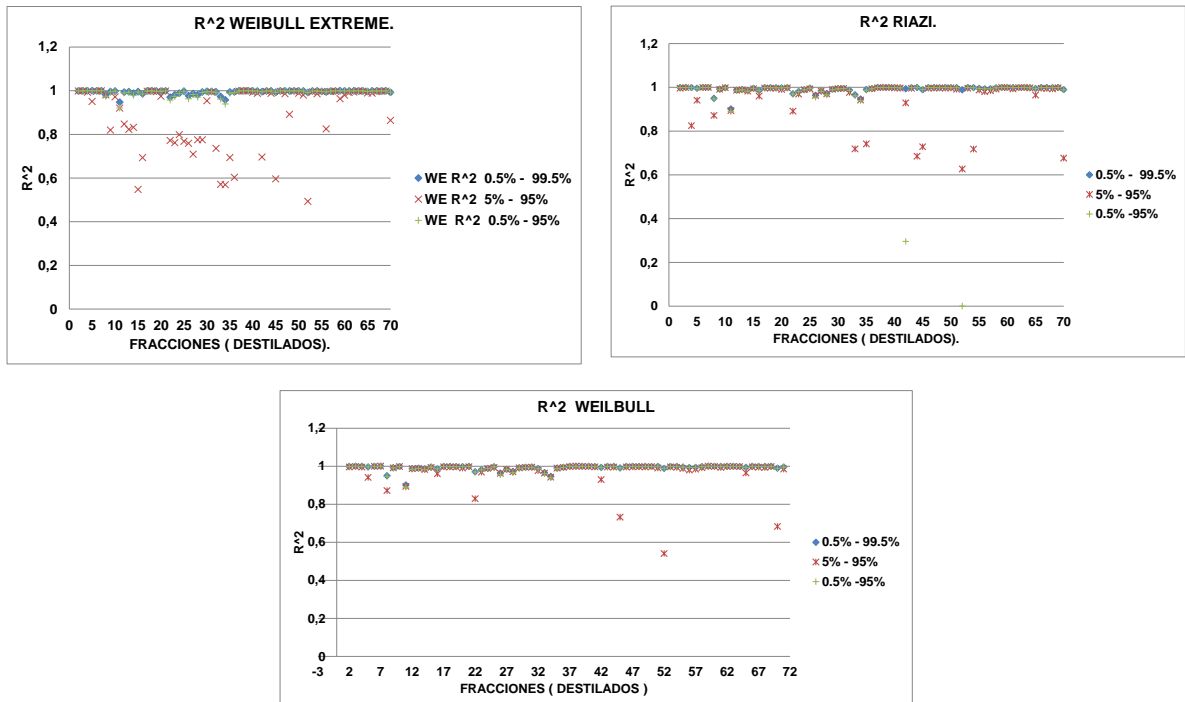


Figura 48. Parámetro estadístico  $R^2$  para las funciones de probabilidad Weibull Extreme, Riazzi, Weibull para curvas TBP de F.V.

Se puede apreciar que en términos generales y de manera objetiva, que para la población de 75 muestras de curvas de destilación definidas para el caso estudio 2 (sección 10.5.2), en donde se estableció la curva TBP para temperaturas de ebullición definidas en porcentajes de recuperación  $\geq 5\%$  y  $\leq 95\%$ .

Para el total de 75 muestras correspondiente al 100% de la población, se tiene que:

- El 20% de la población total presentan valores inferiores a un  $R^2=0,99$  para la FDP de Weibull Extreme.
- El 15% de la población total tiene valores inferiores a  $R^2=0,99$  para la función de probabilidad de Riazzi.
- El 10% de la población total tiene valores inferiores a  $R^2=0,99$  para la función de probabilidad de Weibull.

Para el caso estudio 1 (sección 10.5.1) donde se definió la curva TBP para porcentajes de recuperación desde 0.5% hasta 99.5% y para el caso estudio 3 (sección 10.5.3) en donde la curva TBP para porcentajes de recuperación  $\geq 0,5\%$  -  $\leq 95\%$  en peso; se encontró que ambos casos generaron un mejor coeficiente de ajuste  $R^2$  en las FDP Weibull Extreme, Weibull y Riazzi.

La mayor capacidad de ajuste a los datos experimentales se ve reflejada en los valores de  $R^2$  obtenidos al igual que el RMSE, por lo tanto en este orden de ideas:

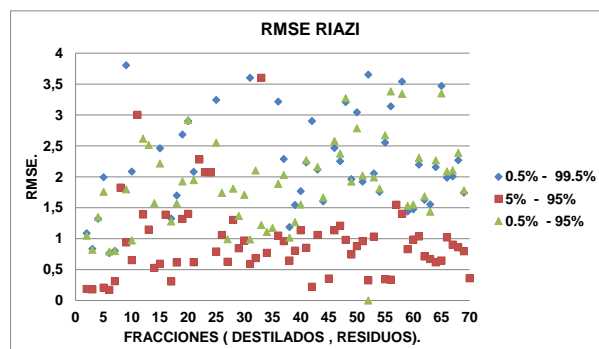
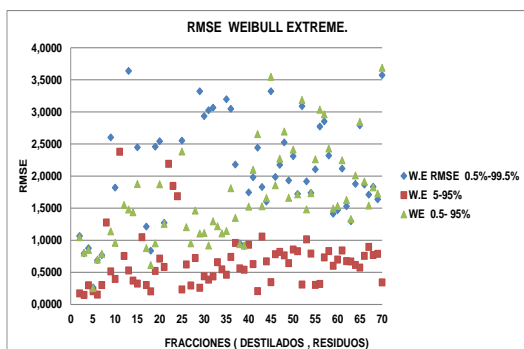
- El caso estudio 3 evaluado para la función de probabilidad de Weibull Extreme generó valores de  $R^2=0.99$  para el 95% de las curvas de destilación analizadas.
- Mientras que para Riazi y Weibull se obtuvieron valores de  $R^2=0.99$  para un 85% y un 80% de las muestras analizadas.

Valores que muestran que el caso estudio definido como 3 genero los valores más altos de  $R^2=0,99$  para una población de 95% de las curvas de destilación usadas en la FDP Weibull Extreme. Lo que significa que el caso estudio 3 tiene el mayor ajuste a las curvas TBP construidas a partir de las mediciones realizadas empleando HT-Simdis-GC de las fracciones de destilados de los F.V colombianos procesados (tabla 47) definidas para porcentajes de destilado  $\geq 0,5 - \leq 95\%$  en peso. Resultado que le da solidez al desarrollo de la correlación AET-ICP.MOLDIST.

Para el cálculo del parámetro estadístico RMSE, la Figura 49 representa la suma de los errores cuadrados a partir de los errores obtenidos de acuerdo a la expresión:

$$RMSE = \sum_{i=1}^n (T_{exp,i} - T_{cal,i})^2$$

Definida anteriormente en el numeral 10.4.3



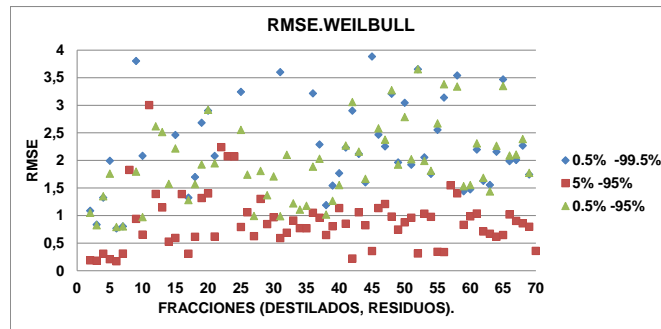


Figura 49. Resultados del parámetro estadístico RMSE para las funciones de probabilidad Weibull Extreme, Riazi, Weibull evaluando 75 curvas de destilación de destilados y residuos.

En la Figura 49 se evidencia que el caso estudio 2 propuesto identificado con color rojo correspondiente a una curva de destilación definida para un porcentaje de recuperación  $\geq 5\%$  -  $\leq 95\%$  en peso, se destaca lo siguiente:

- En la función de probabilidad de Weibull Extreme el 95 % de la población de muestras tiene un error RMSE inferior a 1, teniendo en cuenta que las muestras correspondientes a 75 equivalen al 100% de la población de muestras.
- Para las funciones de probabilidad de Riazi y Weibull el 85% y 80% de la población de las muestras tienen un error RMSE inferior a 1, este análisis corrobora que en los extremos de una curva de destilación ( $< 5\%$  y  $> 95\%$ ) que fueron omitidos, surten un efecto de disminución en el RMSE calculado; lo que significa que las diferencias entre los valores calculados y experimentales son bajas, redundando en la disminución de la desviación estándar de la repetibilidad que fue asociada a el valor de incertidumbre.

Sin embargo, para la función de Weibull Extreme se registraron los menores RMSE para los casos estudio 1 (definido en la sección 10.5.1) para un 85% de la población con RMSE inferior a 3, y para el caso estudio 3 (definido en la sección 10.5.3) para un población de 90% con RMSE inferior a 2; con respecto a los RMSE calculados para las funciones Weibull y Riazi que llegaron hasta un valor de RMSE de 4, valor que no es significativo teniendo en cuenta la definición de RMSE (Ecuación 41).

Del análisis realizado, los factores AIC y BIC que evalúan la capacidad de ajuste en términos del número de parámetros empleados favorecen a la función de Riazi a pesar de tener igual número de parámetros que la función de Weibull; factores que son de impacto en programación de funciones de cálculo.

A partir de la evaluación de la capacidad de ajuste de las funciones de probabilidad estudiadas para las curvas de destilación procedentes de los 3 caso estudio planteados, se lograron resultados con los cuales fue posible concluir que el caso estudio 3 que determina una curva de destilación en términos de los porcentajes de

recuperación  $\geq 0.5$ -  $\leq 95\%$ , generó los mejores resultados para el coeficiente de regresión  $R^2$  al igual que el parámetro RMSE donde se obtuvieron valores promedio de 2,5 los cuales representan la suma de los errores cuadrados entre la temperatura experimental y calculada; demostrando que el error experimental definido en términos de la desviación estándar de la repetibilidad aumenta a  $\pm 40^\circ\text{C}$  en el 99.5% en peso afectando de manera directa parámetros como  $R^2$  y RMSE, que definen el ajuste de las funciones de probabilidad, confirmando que el uso de FBP\* calculado por AET-ICP MOLDIST puede ser empleado para la extensión de los crudos de interés.

El análisis anterior permitió establecer como funciones de probabilidad a Weibull Extreme y Riazi, como las FDP que mejor describen las curvas TBP en términos de los parámetros calculados para la extensión de curvas TBP de fondos de vacío, que servirán para la extensión de curvas TBP de los crudos caso estudio Alfa, Beta y Gamma.

### **10.7- Extensión de curvas TBP para los crudos Alfa, Beta y Gamma.**

Los Assays de crudos colombianos y en especial de los crudos pesados, presentan limitaciones en su destilación llegando hasta una temperatura promedio de  $530^\circ\text{C}$ . Teniendo en cuenta que la estimación de propiedades fisicoquímicas de interés en refinación se realiza de acuerdo a la curva TBP, se hace mandatorio la realización de las extensiones de las curvas TBP de los crudos colombianos, ya que esta información será de utilidad en la planeación y definición de condiciones operacionales que se definen según las restricciones implícitas a determinadas propiedades fisicoquímicas en fracciones de interés, así como el uso de condiciones de operación más severas. Adicionalmente, la información suministrada a partir de las extensiones de curvas TBP será clave para los departamentos de planeación en los planes de modernización actualmente en desarrollo para las refinerías colombianas. En estudios realizados por *Ancheita J et. al.*, (2005), *Sánchez S et. al.*, (2007), *Pereira C et. al.*, (2011) se evidenció que las funciones de probabilidad proveen una mejor estimación en la extensión de curvas TBP frente a los métodos matemáticos tradicionales de trazadores cúbicos y polinomios de Lagrange.

En trabajos paralelos a esta investigación, como los realizados por *Nuncira S et. al.*, (2013) se emplearon fracciones de F.V obtenidas en el desarrollo de esta investigación para desarrollar la extensión de assays de crudos colombianos enfatizando en cuatro propiedades fisicoquímicas de interés hasta la AET máxima obtenida de  $687^\circ\text{C}$ . Los crudos analizados hacen parte de las dietas de cargue actuales de las refinerías colombianas.

Los beneficios de las extensiones realizadas se ven reflejadas en las unidades de procesamiento de destilación de crudos y procesamiento de fondos de vacío de la refinería de Barrancabermeja, donde al modificar la mezcla en la dieta de crudos actual en términos de las propiedades calculadas de acuerdo a las TBP obtenidas, fue posible lograr productos con valores deseados en propiedades fisicoquímicas que

definen la calidad de las fracciones, conservándose el beneficio económico definido en términos de la plataforma P.I.M.S<sup>TM</sup>; lo que demuestra la notable importancia que tiene el desarrollo de herramientas que permitan la extensión de curvas TBP para los crudos colombianos.

### 10.7.1.- Extensión de curva TBP para el crudo Gamma.

Con el propósito de evaluar las funciones de probabilidad Weibull Extreme y Riazi en la extrapolación de curvas TBP, considerando que el rango en el que destilan los crudos promedio es de 530°C y que dependiendo de la naturaleza del crudo se tendrán en promedio porcentajes de recuperación de 70% en peso; de modo tal que para evaluar la función extendida en porcentajes >70% fueron empleados los cortes obtenidos en destilación molecular, siendo necesario considerar el parámetro de variabilidad  $R^2$  y el parámetro RMSE en la zona destilada o experimental respecto al total de datos de la curva de destilación, para la evaluación de las extensiones realizadas con las funciones de probabilidad mencionadas para los crudos objeto de estudio.

En la Figura 50 se puede apreciar la construcción de la curva TBP para el crudo GAMMA con las metodologías estándar ASTM-2898 y ASTM-5236 alcanzando una temperatura máxima de destilación de 520°C para un porcentaje de recuperación de 70%. De igual manera, la extensión de la curva TBP para el crudo Gamma fue realizada con los tres cortes obtenidos en destilación molecular. Los valores de FBP\* corresponden a los medidos por HT-Simdis GC que a su vez, satisfacen la AET calculada por AET –ICP-MOLDIST (puntos referenciados en triángulos rojos denotados como UDM).

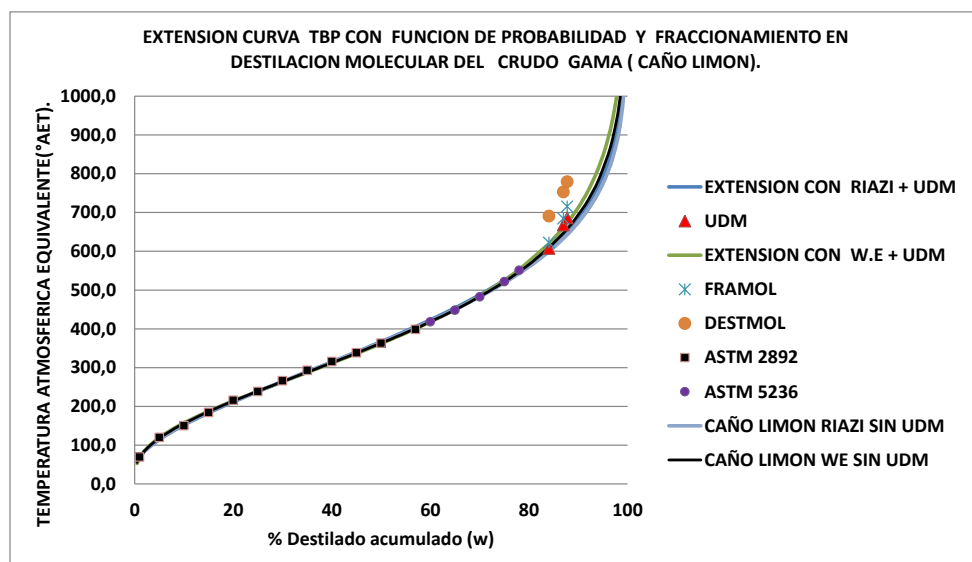


Figura 50 . Extensión de curva TBP crudo Gamma con función de probabilidad W.E & Riazi empleando fracciones obtenidas por DMPD.

Para el procesamiento de los fondos caso estudio en el DMPD, se siguió la metodología de fraccionamiento estándar definida en la sección 8, manteniendo las condiciones operacionales mencionadas en la Tabla 45. Consecuentemente, para la realización de la extensión de la curva TBP se llevó a cabo la siguiente metodología:

1. La construcción de la curva TBP (Figura 50) fue realizada experimentalmente siguiendo los procedimientos operacionales descritos en las normas ASTM-D2892 y ASTM-D-5236 para destilación atmosférica y al vacío respectivamente (Ver esquema de fraccionamiento Figura 6), hasta la máxima temperatura a la que fue posible destilar el crudo Gamma (520°C) sin que sufriera degradación térmica. A partir de los rendimientos experimentales de las fracciones obtenidas que se referencian en la Tabla 54, fue construida la TBP hasta la temperatura de 520°C.

**Tabla 54. Rendimientos experimentales producto del procesamiento del crudo Gamma en la planta piloto UDC de ICP.**

**¡Error! Vínculo no válido.\*.** Ver especificación de corrientes en la figura 6 y tabla 6.

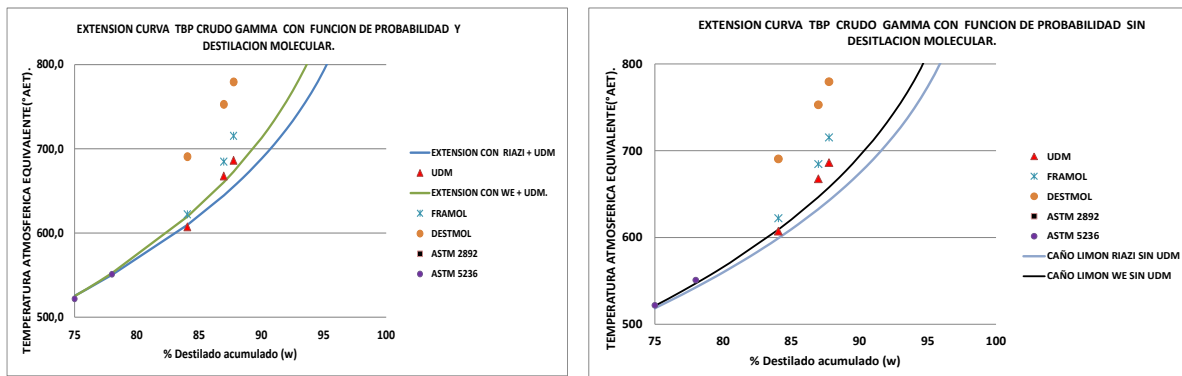
1. La corriente a fraccionar proveniente de UDC definida como “I” que corresponde al fondo de vacío, fue fraccionada en el DMPD modelo KD-06, donde tres cortes fueron obtenidos manteniendo las condiciones estándar de fraccionamiento definidas en la sección 8 y conservando las condiciones de proceso mostradas en la Tabla 45, con variaciones en la temperatura del evaporador (Tdm) definidas en 292, 334 y 350°C.

En consecuencia, los rendimientos de los tres cortes obtenidos al igual que los valores de FBP\* medidos y calculados, fueron empleados para estimar los porcentajes de rendimiento respecto al crudo con el fin de incluir y evaluar los cortes resultantes del fraccionamiento del F.V del crudo Gamma, tal como se ilustra en la Tabla 55.

**Tabla 55. Rendimientos experimentales producto del fraccionamiento del F.V Gamma**

TDM	RENDIMIENTO DESTILADOR MOLECULAR	% EN PESO RECUPERADO EN EL CRUDO	AET-ICP-MOLDIST (°C).	AET-FRAMOL (°C)	AET-DESTMOL (°C)
292	<b>25,85</b>	84,05	607,19	622,17	690,48
334	<b>39,45</b>	86,98	665,3	684,58	752,79
350	<b>43,09</b>	87,76	686,19	712,25	774,9

En consecuencia, con los rendimientos experimentales normalizados respecto al crudo que fueron calculados como “% en peso recuperado del crudo” en la Tabla 55 y, conociendo el FBP\* de cada fracción el cual fue medido y calculado con la correlación AET-ICP MOLDIST para las Tdm mencionadas; hicieron posible estimar los puntos empleados para la extensión de la curva TBP para el crudo Gamma, como se ilustra en la Figura 51.



\* Extensión de curva TBP con DMPD (Izquierda), Extensión de curva TBP sin DMPD (Derecha).

**Figura 51 . Extensión de curva TBP para crudo Gamma con FDP W.E & Riazi.**

En la Figura 51, se muestra en detalle la zona de extensión empleando las funciones de probabilidad W.E & Riazi, correspondientes a las FDP que generaron los mejores resultados en términos de la evaluación de la capacidad de ajuste a las curvas de destilación de las fracciones de destilados (sección 10.5).

En la figura de la derecha (Figura 51) se realizaron las extensiones de la curva TBP con las FDP W.E & Riazi para el intervalo de puntos de ebullición comprendido entre 520°AET hasta 686°AET sin tomar los cortes obtenidos por DMPD, tomando como función a extender la definida por los datos experimentales de temperatura de ebullición y porcentaje de destilado (%w), obtenidas de acuerdo a las metodologías ASTM D-2892 y ASTM D-5236. Como resultado se puede observar que las extensiones realizadas sin los cortes generados en destilación molecular y empleando las 2 funciones de probabilidad WE y Riazi, se alejan de los valores obtenidos experimentalmente de los cortes realizados como se muestra en la Tabla 56 para el caso estudio número 3.

En la figura de la izquierda (Figura 51) se logra apreciar el aporte significativo de los cortes obtenidos por destilación molecular para la definición de la curva TBP del Crudo Gamma en el intervalo de temperatura comprendido entre 520°AET hasta 686°AET. Es posible observar que la acción de incluir los cortes obtenidos en destilación molecular, tiene un efecto significativo en la tendencia de la curva TBP, incluso se aprecia un mejor ajuste para los datos obtenidos con la función de Weibull Extreme(W.E) que pueden ser confirmados en la Tabla 56 para el caso estudio número 7.

El aporte de la definición de la curva TBP basado en los cortes experimentales obtenidos por destilación molecular, es aún más significativo para las gerencias de planeación en términos del efecto de la evaluación de condiciones más severas para el procesamiento de crudos colombianos extra pesados según las propiedades fisicoquímicas de las fracciones de interés; información que será de gran utilidad para los planes de modernización de las refinerías colombianas.

Lo anteriormente mencionado y teniendo en cuenta que cada fracción es definida de acuerdo a sus puntos de ebullición y cuenta con características propias según una serie de propiedades físicas y químicas que obedecen a una distribución particular de la curva TBP (como se analizará en la sección 11); surge que a partir de esta información sea posible definir la ruta de procesamiento y la viabilidad económica en términos de costo beneficio [(Nuncira S et. al., (2013)].

Para un análisis más detallado de la influencia de los cortes de destilación molecular y su efecto en la extensión de la curva TBP para el crudo Gamma, fueron desarrollados 8 casos estudios nombrados en la Tabla 56. Lo cual permite afirmar que la función que mejor representa las curvas de destilación obtenidas experimentalmente, corresponde a la FDP Weibull Extreme (W.E), teniendo en cuenta que para esta función se generaron los mayores valores del coeficiente de regresión lineal ( $R^2$ ), al igual que los menores valores de Desviación estándar(SD).

En este orden de ideas, fue posible cuantificar la variación de AET que se tiene al estimar del FBP para los cortes realizados empleando las correlaciones de FRAMOL [Santos et. al.,(2005)] y DESMOL [López et. al.,(2013)], las cuales tienen valores de  $\geq 30^\circ\text{C}$  y  $\geq 90^\circ\text{C}$  respectivamente; cifras que fueron calculadas para las diferencias de AET entre la estimada por las correlaciones en mención y la calculada por la función de probabilidad W.E. Sin embargo, la variación de los valores de AET calculados por AET-ICP.MOLDIST con respecto a los hallados por la función de probabilidad W.E son  $\leq 10^\circ\text{C}$ ; lo que confirma el buen ajuste de la correlación desarrollada para la estimación de AET, teniendo en cuenta que el valor calculado ( $\leq 10^\circ\text{C}$ ) es un valor apreciable de incertidumbre en la zona de extensión, pues es menor que el valor de desviación estándar de repetibilidad de temperatura calculado en  $15^\circ\text{C}$ .

Del análisis realizado, fue posible evidenciar el aporte que dan las fracciones obtenidas en destilación molecular para la definición y extensión de curvas TBP, al igual que la necesidad de desarrollar una correlación propia para el fraccionamiento de fondos de vacío colombianos (la correlación AET-ICP.MOLDIST) que puede ser empleada para la estimación de curvas TBP de crudos típicos Colombianos.

**Tabla 56. Casos estudios de extensión de curva TBP para Crudo Gamma empleando funciones de probabilidad W.E & Riazi.**

	CRUDO CASO ESTUDIO	CASO ESTUDIO	FUNCIÓN DE PROBABILIDAD (FDP)	R <sup>2</sup>	SD	TEMP EVAPORADOR (TDM)	Temperatura calculada FDP	AET-ICP MOLDIST	AET FRAMOL (Santos 2005)	AET DESTMOL (Lopez 2011)
1	CAÑO LIMON (GAMA)	EVALUACION DE AJUSTE DE CURVA TBP OBTENIDA DE SIMDIS (DESDE IBP -HASTA 740°C)	WEIBULL EXTREME	0,9995	2,55	292	612,7	607,19	622,17	690,48
						334	651,1	663,53	684,58	752,79
						350	662,5	686,19	715,25	779,4
2	CAÑO LIMON (GAMA)	EVALUACION DE AJUSTE DE CURVA TBP OBTENIDA DE SIMDIS (DESDE IBP -HASTA 740°C)	RIAZI	0,9964	4,58	292	611,1	607,19	622,17	690,48
						334	646,4	663,53	684,58	752,79
						350	656,8	686,19	715,25	779,4
3	CAÑO LIMON (GAMA)	EXTENSION DE CURVA TBP SIN UDM (DESDE 520°C - HASTA 1100°C), SOLO CON FUNCIÓN DE PROBABILIDAD	WEIBULL EXTREME	0,9995	1,67	292	609,1	607,19	622,17	690,48
						334	646,6	663,53	684,58	752,79
						350	657,8	686,19	715,25	779,4
4	CAÑO LIMON (GAMA)	EXTENSION DE CURVA TBP SIN UDM (DESDE 520°C), SOLO CON FUNCIÓN DE PROBABILIDAD	RIAZI	0,9983	2,55	292	599,2	607,19	622,17	690,48
						334	632,7	663,53	684,58	752,79
						350	642,6	686,19	715,25	779,4
5	CAÑO LIMON (GAMA)	EXTENSION DE CURVA TBP OBTENIDA DE SIMDIS DESDE 740°C HASTA 1100°C)	WEIBULL EXTREME	0,99954	2,37	/	/	/	/	/
6	CAÑO LIMON (GAMA)	EXTENSION DE CURVA TBP OBTENIDA DE SIMDIS DESDE 740°C HASTA 1100°C)	RIAZI	0,99615	4,76	/	/	/	/	/
7	CAÑO LIMON (GAMA)	EXTENSION DE CURVA TBP CON UDM	WEIBULL EXTREME	0,9991	2,88	292	619,5	607,19	622,17	690,48
						334	660,5	663,53	684,58	752,79
						350	672,9	686,19	715,25	779,4
8	CAÑO LIMON (GAMA)	EXTENSION DE CURVA TBP CON UDM	RIAZI	0,9966	5,51	292	609,7	607,19	622,17	690,48
						334	644,8	663,53	684,58	752,79
						350	655,2	686,19	715,25	779,4

### 10.7.2.- Extensión de curva TBP para crudo Alfa.

La metodología descrita para el desarrollo de la curva TBP para el crudo Alfa, fue la misma definida en la sección 10.7.1 para el Crudo Gamma. De esta manera al fraccionar el crudo en la unidad piloto de UDC del ICP (de acuerdo al esquema de fraccionamiento mostrado anteriormente en la Figura 6), fueron obtenidas las relaciones de fracciones con respecto a los rendimientos descritos en la Tabla 57.

Tabla 57. Rendimientos experimentales del fondo de vacío Alfa obtenidos del fraccionamiento en UDC de ICP.

Corriente*	Fracción	Rendimiento.(%w)
B	Nafta Liviana	0,0
D	Nafta Pesada	2,30
F	Kero + ACPM	27,00
H	Gasóleo	31,70
I	Fondo de Vacío	39

<b>Nafta Liviana</b>	<b>0,00%</b>
<b>Nafta Pesada</b>	<b>2,30%</b>
<b>KERO + ACPM</b>	<b>27,00%</b>
<b>Gasoleo</b>	<b>31,70%</b>
<b>Fondo de Vacío</b>	<b>39,00%</b>

\*. Para la identificación y definición de las corrientes de proceso Ver Figura 6.

Los rendimientos resultantes del fraccionamiento del F.V Alfa en destilación molecular son descritos en la Tabla 58, al igual que son relacionados los porcentajes de recuperación respecto al crudo con sus correspondientes puntos finales de ebullición para la correlación desarrollada y las correlaciones existentes para determinación de AET para cada Tdm empleada.

Tabla 58 . Rendimientos experimentales producto del fraccionamiento del F.V Alfa en la planta piloto de DMPD.

Tdm	Rendimiento (% w) experimental destilador molecular	Rendimiento (%w) recuperado en el crudo	AET-ICP.MOLDIST	AET-FRAMOL	AET-DESTMOL
292	31,78	73,4	607,19	622,17	690,48
324	46,11	79,0	649,67	668,42	738,44
334	53,14	81,7	663,53	684,58	752,79

De modo que con los rendimientos experimentales normalizados respecto al crudo, conociendo su AET correspondiente para cada Tdm experimental, fue posible estimar los puntos ebullición para la evaluación y extensión de la curva TBP para los cortes efectuados en DMPD (ver Figura 52).

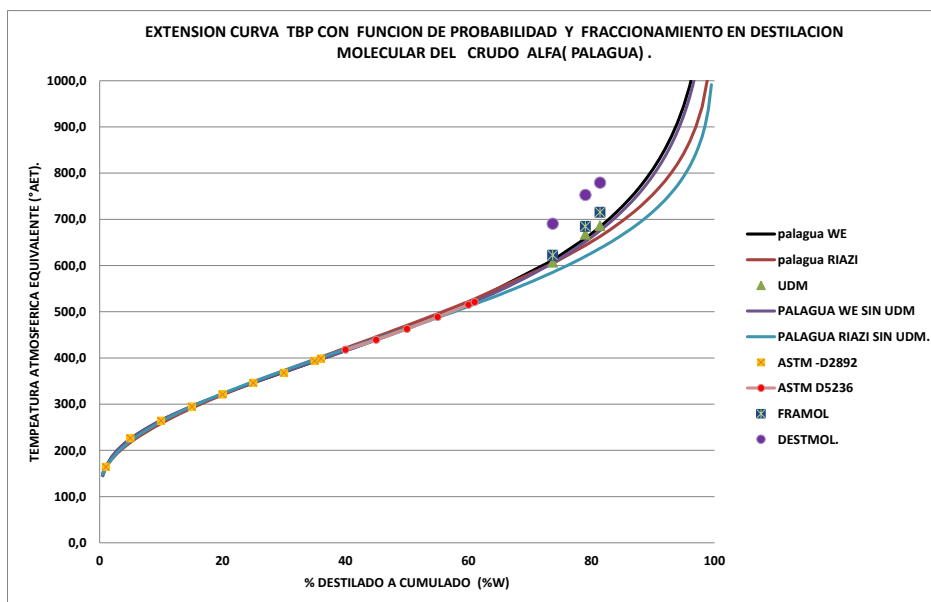
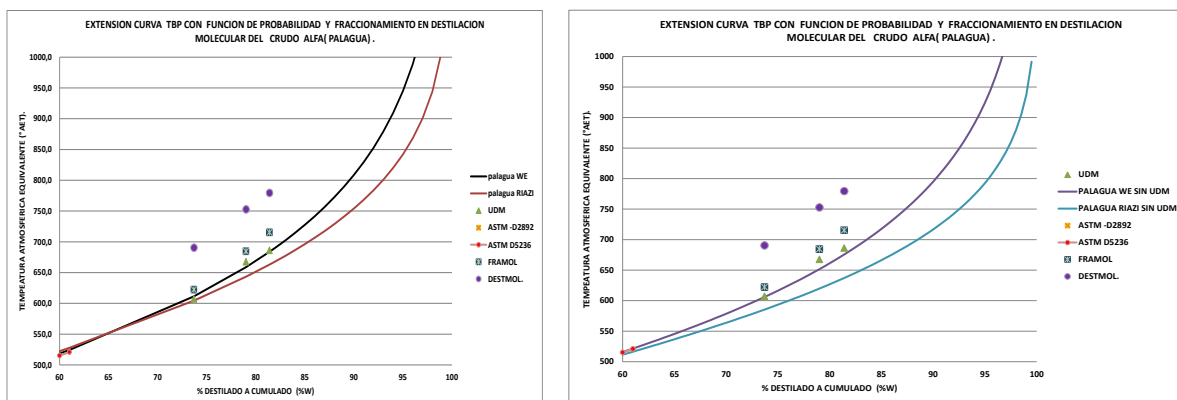


Figura 52. . Extensión de curva TBP crudo Alfa con función de probabilidad W.E & Riazi y fracciones obtenidas por DMPD.

En la Figura 53 son ilustradas en detalle los caso estudio de extensión de la curva TBP sin los cortes de destilación molecular (Izquierda) definidos en el caso estudio 3 y 4 de la Tabla 59 y con los cortes de destilación molecular (Derecha) definidos en el caso estudio 7 y 8 de la Tabla 59 para el crudo Alfa; se observa en la Figura 53 el efecto que tiene realizar la extensión de la curva TBP empleando las FDP de W.E y Riazi para los 3 cortes producidos de la destilación molecular, donde éstos permiten definir la curva TBP correspondiente al intervalo entre 517°AET y 687°AET y para rendimientos desde el 60%(w) hasta 81,7%(w). Es posible apreciar de forma significativa en la Figura 53 (Izquierda) el efecto de la inclusión de los cortes obtenidos en destilación molecular en la definición de la curva TBP.



\* Extensión de curva TBP con DMPD (Izquierda), Extensión de curva TBP sin DMPD (Derecha).

**Figura 53.\* Extensión de curva TBP crudo Alfa con función de probabilidad W.E & Riazi.**

En la Tabla 59 se presentan los datos tabulados resultantes para las extensiones de TBP realizadas sin y con los cortes de destilación molecular, confirmando que los valores de diferencia del orden de  $\leq 5^{\circ}\text{C}$  se tienen para las AET calculadas entre la FDP (con los cortes de DMPD) y AET ICP MOLDIST; mientras que existen diferencias del orden de  $\geq 40^{\circ}\text{C}$  correspondientes a las AET calculadas entre la FDP (con cortes de DMP) y AET-FRAMOL, al igual que las diferencias del orden de  $90^{\circ}\text{C}$  que se tienen para las AET calculadas entre la FDP (con cortes de DMP) y AET-ICP DESTMOL. Estos resultados son presentados en Tabla 59 y confirman el aporte significativo de la inclusión de los cortes realizados en destilación molecular para la definición de la curva TBP para el crudo estudio Alfa.

**Tabla 59. Casos estudios de extensión de curva TBP para Crudo Alfa empleando funciones de probabilidad WE & Riazi.**

	CRUDO CASO ESTUDIO	CASO ESTUDIO	FUNCION DE PROBABILIDAD (FDP)	R <sup>2</sup>	SD	TEMP EVAPORADO R ( TDM)	Temperatura calculada FDP	AET-ICP MOLDIST (4)	AET FRAMOL ( Santos 2005)	AET DESTMOL ( Lopez 2011)
1	PALAGUA( ALFA)	EVALUACION DE AJUSTE DE CURVA TBP OBTENIDA DE SIMDIS ( DESDE IBP -HASTA 740°C)	WEIBULL EXTREME	0,9932	4,70	292	595,2	607,19	622,17	690,48
						334	632,6	663,53	684,58	752,79
						350	651,8	686,19	715,25	779,4
2	PALAGUA( ALFA)	EVALUACION DE AJUSTE DE CURVA TBP OBTENIDA DE SIMDIS ( DESDE IBP -HASTA 740°C)	RIAZI	0,9894	4,81	292	595,8	607,19	622,17	690,48
						334	632,6	663,53	684,58	752,79
						350	651,3	686,19	715,25	779,4
3	PALAGUA( ALFA)	EXTENSION DE CURVA TBP SIN UDM ( DESDE 520°C - HASTA 1100°C), SOLO CON FUNCION DE PROBABILIDAD	WEIBULL EXTREME	0,9995	1,40	292	605,9	607,19	622,17	690,48
						334	651,5	663,53	684,58	752,79
						350	675,6	686,19	715,25	779,4
4	PALAGUA( ALFA)	EXTENSION DE CURVA TBP SIN UDM ( DESDE 520°C ), SOLO CON FUNCION DE PROBABILIDAD	RIAZI	0,9932	3,36	292	585,3	607,19	622,17	690,48
						334	619,7	663,53	684,58	752,79
						350	637,1	686,19	715,25	779,4
5	PALAGUA( ALFA)	EXTENSION DE CURVA TBP OBTENIDA DE SIMDIS DESDE 740°C HASTA 1100°C)	WEIBULL EXTREME	0,9932	4,70	/	/	/	/	/
6	PALAGUA( ALFA)	EXTENSION DE CURVA TBP OBTENIDA DE SIMDIS DESDE 740°C HASTA 1100°C)	RIAZI	0,9894	4,81	/	/	/	/	/
7	PALAGUA( ALFA)	EXTENSION DE CURVA TBP CON UDM	WEIBULL EXTREME	0,9991	3,83	292	611,4	607,19	622,17	690,48
						334	658,8	663,53	684,58	752,79
						350	683,8	686,19	715,25	779,4
8	PALAGUA( ALFA)	EXTENSION DE CURVA TBP CON UDM	RIAZI	0,9851	7,45	292	604,9	607,19	622,17	690,48
						334	643,7	663,53	684,58	752,79
						350	663,5	686,19	715,25	779,4

### 10.7.3. Extensión de curva TBP para crudo Beta.

La metodología para la construcción de la curva TBP para el crudo Beta corresponde a la descrita en la sección 10.7.1, la cual corresponde a la misma empleada en la construcción de las curvas TBP para los crudos Gamma y Alfa.

El fraccionamiento descrito en la Figura 6, fue realizado en la planta piloto UDC de ICP para el crudo Beta obteniendo los resultados descritos en la Tabla 60.

**Tabla 60. Rendimientos experimentales obtenidos del fraccionamiento del crudo BETA en UDC.**

Corriente*	Fracción.	Rendimiento % peso.
B	Nafta Liviana.	0,74
D	Nafta Pesada.	5,28
F	Kero + Acpm.	27,39
H	Gasóleo de vacío.	32,12
I	Fondo de Vacío.	34,48

\*. Para definición de corrientes de proceso ver Figura 6, Tabla 6.

Los rendimientos experimentales obtenidos del fraccionamiento del F.V Beta en DMPD (rendimiento % w experimental destilador molecular) fueron normalizados respecto al rendimiento obtenido del fondo de vacío en UDC (34,48%) con el fin de que puedan ser totalizados en la curva TBP del crudo (% en peso acumulado destilado en el crudo). como se muestra en la Tabla 61.

Tabla 61. Rendimientos experimentales producto del fraccionamiento del F.V Beta en la planta piloto de DMPD.

Tdm	Rendimiento (% w) experimental destilador molecular	Rendimiento (%w) recuperado en el crudo	AET-ICP.MOLDIST	AET-FRAMOL	AET-DESTMOL
292	30,77	76,129496	607,19	622,17	690,48
320	42,16	80,056768	644,19	662,18	732,6
350	52,1	83,48408	686,19	712,25	774,9

En la Figura 54 se puede apreciar la extensión de la curva TBP para el crudo Beta realizada con los 3 cortes obtenidos, los valores de FBP\* corresponden a los medidos por HT-Simdis GC que a su vez satisfacen la AET calculada por AET –ICP-MOLDIST (puntos referenciados color morado UDM). También se logra apreciar las diferencias calculadas en la Tabla 61 para las correlaciones AET-FRAMOL y AET-DESTMOL de la definición de AET para el fraccionamiento del F.V Beta y su efecto en la TBP del crudo en mención.

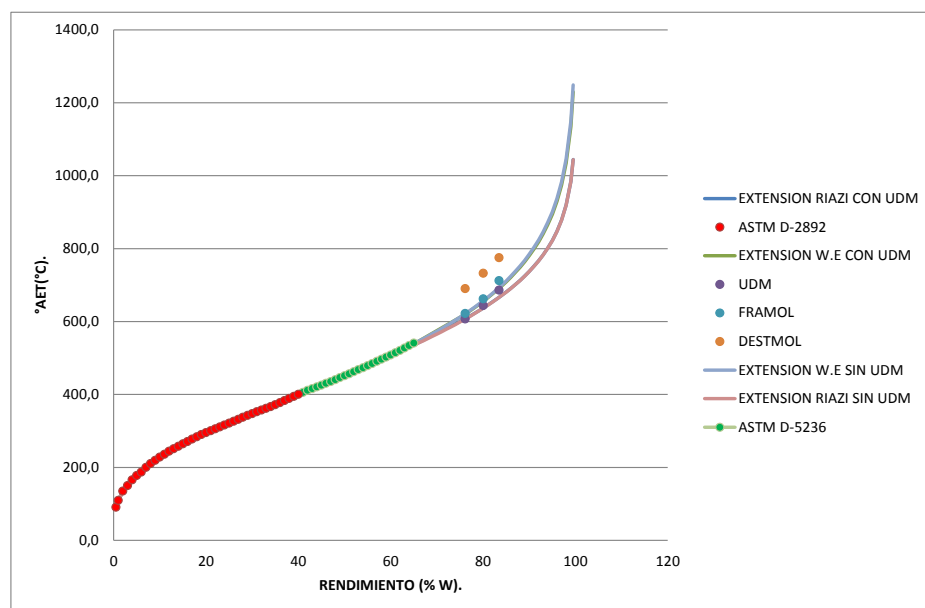


Figura 54. Extensión de curva TBP crudo Beta con función de probabilidad W.E & Riazi y fracciones obtenidas por DMPD.

## **10.8.-Evaluación y análisis de resultados obtenidos del desarrollo de la sección 10, correspondiente a la evaluación y extensión de curvas TBP incluyendo cortes obtenidos en destilación molecular para los crudos objeto de estudio.**

En la presente sección (10) fueron referenciados diversos investigadores y su estudios en los cuales se demostró el uso de funciones de probabilidad (FDP) en la evaluación y ajuste de curvas de destilación, estableciendo las funciones de distribución acumulada (CDF) para el desarrollo y análisis de extensión de curvas TBP.

Siguiendo la consecución de los resultados obtenidos de las investigaciones realizadas por *Sánchez S et. al.*, (2005) y *Pereira C et. al.*, (2011) respecto a la evaluación de 25 FDP para la extensión de curvas TBP de Fracciones del petróleo a excepción de fracciones del fondo de vacío, lográndose como resultado que las FDP Weibull Extreme (W.E), Weibull, Riazi describen de manera significativa el ajuste de las curvas de destilación obtenidas para fracciones del petróleo

Con base en el estado del arte, fue desarrollada una metodología (sección 10.4) que permite evaluar la capacidad de ajuste de las tres funciones de probabilidad que dieron los mejores resultados para la evaluación y ajuste de curvas TBP en las referencias citadas anteriormente; usando en esta oportunidad los destilados obtenidos del fraccionamiento de F.V a través de la destilación molecular. Al igual que en los estudios referenciados, fue empleado como criterio objetivo de evaluación de capacidad de ajuste para cada una de las FDP descritas (sección 10.5) los parámetros estadísticos AIC, BIC,  $R^2$  y RMSE; para 75 muestras de destilados del fraccionamiento de F.V típicos colombianos, y así para facilitar los cálculos correspondientes a la cantidad de muestras usadas y los parámetros estadísticos descritos, se desarrolló un macro en Visual Basic con enlace a Excel<sup>®</sup> (Figura 45).

De manera simultánea se plantearon tres casos de estudio definidos en las secciones 10.5.1, 10.5.2 y 10.5.3, con los que se buscaba analizar el efecto de las variaciones en las distribuciones de temperatura de ebullición (obtenidas por HT-Simdis–GC que conforman la curva de destilación), sobre el efecto de los cálculos de los parámetros estadísticos definidos en la sección 10.4.3, empleados como criterio de evaluación y extensión de las FDP para la extensión de las curvas TBP de los F.V de los crudos objeto de estudio Alfa, Beta y Gamma.

Los resultados obtenidos de los caso estudio formulados, permitió evidenciar que la capacidad de ajuste medida por los parámetros  $R^2$ , RMSE y SD de una FDP está condicionada a la cantidad y calidad de puntos que conforman la función; puntualmente en el caso estudio 3 donde se eliminaron los puntos de ebullición para rendimientos  $\geq 95\%$ (w), decisión que estuvo fundamentada en pro de eliminar las mayores desviaciones estándar de temperatura cuantificadas en 45 que se puedan llegar a tener en una curva de destilación empleando HT-Simdis-GC. Finalmente, se

evidenciaron los mejores resultados para la función de WE en términos de los parámetros estadísticos  $R^2$ , RMSE y SD calculados (Sección 10.6).

Posterior a esto las FDP W.E y Riazi fueron empleadas para la extensión de las curvas TBP desde 520°AET, 517°AET y 530°AET para de los crudos Alfa, Beta y Gamma hasta 687°AET; incluyendo los cortes obtenidos en destilación molecular (sección 10.7). La construcción de las curvas TBP para los 3 crudos caso estudio definidos fue realizada empleando los rendimientos experimentales, al igual que las curvas conformadas por la distribución de puntos ebullición de cada fracción obtenidas del fraccionamiento realizado en la planta piloto UDC del Instituto Colombiano del Petróleo, según norma para la destilación de crudos a condición Atmosférica ASTM D-2892 y a condición de vacío ASTM D-5236 (Fraccionamiento ilustrado en la Figura 6 y definición de las fracciones del petróleo mostrada en la Tabla 6).

Las extensiones de las curvas TBP realizadas (secciones 10.7.1, 10.7.2 y 10.7.3) permitieron cuantificar y visualizar el aporte en la definición de la curva TBP extendida con la inclusión de los cortes efectuados en destilación molecular. En este orden de ideas, fue posible cuantificar las diferencias del cálculo de AET para las diferentes Tdm empleando las correlaciones FRAMOL, DESTMOL y la desarrollada en esta investigación AET-ICPMOLDIST, y su efecto en la extensión de las curvas TBP para los crudos caso estudio.

Sin embargo, el aporte de los cortes obtenidos por destilación molecular para la definición de la curva TBP para los crudos caso estudio a escala de refinación, está significativamente representado en las distribuciones de determinadas propiedades físicas y químicas de interés para un esquema de refinación específico como el ilustrado en la Figura 1, teniendo en cuenta que cada corte lleva asociada una serie de propiedades físicas y químicas que obedecen a una distribución a lo largo de la curva TBP.

La sección 11 tiene como finalidad medir y evaluar la distribución de determinadas propiedades fisicoquímicas en los cortes efectuados de F.V que son de interés en refinación, empleando la destilación molecular. Esta información será útil en la evaluación de la especificación de una fracción de interés para una mezcla definida de crudos en términos de las variables operacionales de cada proceso, al igual que la definición de rutas de procesamiento en términos de costo-beneficio, lo que consecuentemente contribuirá en la evaluación de cargas compuestas por mezclas de crudos pesados en las refinerías actuales y en los planes de modernización de las refinerías colombianas [Nuncira S et. al., 2013].

**11. Caracterización fisicoquímica básica de las fracciones destilados y residuos obtenidos del fraccionamiento de fondos de vacío de los crudos Alfa, Beta y Gamma.**

La industria de la refinación del petróleo ha sido objeto de la influencia de 4 efectos característicos que actúan como fuerzas impulsoras para acelerar el desarrollo de nuevos esquemas y procesos de refinación [Speight J & Ozum. (2002); Hsu & Robinson (2006); Gary et. al.,(2007); Speight J.(2011)] Estos cuatro efectos se especifican a continuación:

- 1) Alta demanda de productos tales como gasolinas, diésel, jet fuel oil.
- 2) La variabilidad de las cargas, específicamente referenciadas a los cambios de las calidades de los crudos de acuerdo a sus propiedades fisicoquímicas y a la necesidad de definir esquemas de refinación capaces de procesar cargas con menor grado API conocidas como crudos pesados y arenas bituminosas principalmente.
- 3) Regulaciones ambientales que establecen cada vez especificaciones de los combustibles más rigurosas como lo es el contenido de azufre presente en los combustibles líquidos refinados como las gasolinas, el diésel y el jet principalmente.
- 4) Evaluación, replanteamiento de sistemas catalíticos y nuevos catalizadores que promuevan el aumento de destilados medios procedentes de cargas de crudos variantes.

La dificultad en la refinación de las cargas disponibles actualmente como los crudos pesados, crudos extra pesados y arenas bituminosas, cuyas características principales son sus bajas gravedades API (densidad superior a la referenciada del agua a condiciones estándar), su tendencia al aumento del peso molecular (>300 kg/kgmol), la disminución de la relación H<sub>2</sub>/C, el decremento en las proporciones de contenido volátil, saturado y aromático en contraste con el aumento en las proporciones del contenido de asfáltenos y resinas constituyentes acompañados por contenidos de heteroátomos (N, O, S y metales) en diferentes proporciones, dependiendo de la carga mencionada como objeto de análisis.[Speight J. (2011)].

Situaciones como la tendencia a la formación de coque y deposición de metales en procesos catalíticos principalmente, definen la capacidad de una carga a ser procesada en términos de sus propiedades fisicoquímicas de interés en refinación. Entonces, resulta imperativa la realización de la caracterización fisicoquímica básica para las fracciones obtenidas producto del fraccionamiento de los F.V colombianos utilizados en el desarrollo de esta investigación.

La caracterización fisicoquímica detallada de las fracciones pesadas del petróleo no es una tarea sencilla, debido a la gran complejidad y diversidad de estructuras

químicas dentro de las que se pueden nombrar principalmente: aromáticos, naftenos, tiofenos, hidrocarburos alifáticos así como estructuras químicas con heteroátomos principalmente. Con el propósito de predecir el comportamiento de mezclas que contienen as estructuras químicas definidas en sistemas específicos de refinación se requiere una caracterización referente a la estructura química de las especies existentes en la fracción más pesada del crudo como lo es el fondo de vacío. [Khorasheh et. al.,(1998)]. Las fracciones pesadas están constituidas de un número significativo de isómeros y compuestos orgánicos que incrementan drásticamente de manera proporcional con respecto a su temperatura de ebullición. Éstos cortes presentan a su vez una diversidad de polaridades (moléculas que por su alta polaridad tienen a ser inmiscibles en solventes orgánicos lo que dificulta su análisis), teniendo en cuenta que en la mayoría de las técnicas analíticas estandarizadas estos tipos de compuestos deben ser disueltos en solventes orgánicos para ser diferenciados.[Speight & Ozum. (2002)].

El proceso físico de separación de destilación molecular posibilita el fraccionamiento de fondos de vacío colombianos. En consecuencia, es posible la obtención de suficiente cantidad de fracciones de las corrientes de proceso Destilados y Residuos para desarrollar estudios de caracterización fisicoquímica y estructural detallada que permitan obtener el mayor conocimiento de la fracción más pesada del crudo para lo cual se han estado desarrollando estudios detallados de caracterización en donde se utilizan las fracciones obtenidas en esta investigación. Para mencionar algunos trabajos, se pueden destacar los realizados por Moreno D et. al.,(2011), Chacón M et. al.,(2013), Palacios L et. al., (2013), Leon A et. al.,(2013). En la Figura 55 se presenta un registro fotográfico de las fracciones obtenidas del fraccionamiento de un crudo típico colombiano a diferentes cortes en destilación molecular siguiendo la metodología de fraccionamiento estándar definida en la sección 8.

En la Figura 55, se ilustran 12 fracciones correspondientes a 6 cortes realizados de forma ascendente obtenidas del procesamiento de un fondo de vacío, de igual manera puede ser apreciado de manera cualitativa el color amarillo tenue característico de las fracciones de destilados el cual es más intenso en los primeros cortes y disminuye a medida que el corte es más profundo como se ve en las seis fracciones de izquierda a derecha. A diferencia de las fracciones de residuos que son identificados de manera cualitativa por el color negro como se ilustra en las seis fracciones de derecha a izquierda. El cambio de coloración obedece a la distribución de los puntos de ebullición de las moléculas presentes en cada corte lo cual evidencia el fraccionamiento adecuado el fondo de vacío.



Figura 55. Fracciones obtenidas del fraccionamiento de los crudos caso estudio objeto de caracterización fisicoquímica.

### **11.1.- Etapas de obtención y caracterización para las fracciones del F.V obtenidas por DMPD:**

El procedimiento de obtención y caracterización de los productos obtenidos del fraccionamiento de F.V colombianos denominados Destilados y Residuos, fue dividido en tres (3) etapas que se describen a continuación y se resumen en la Tabla 62.

#### **11.1.1.-Etapa de fraccionamiento:**

Esta fase corresponde al fraccionamiento estándar de los fondos de vacío colombianos, a las temperaturas de interés en el Destilador Molecular KD6 de configuración de película descendente (sección 8). La definición de las temperaturas de ebullición atmosféricas equivalentes de las fracciones obtenidas se hizo de acuerdo a la sección 9 y la extensión de curvas de punto de ebullición verdadero según lo descrito en la sección 10.

#### **11.1.2.-Etapa de caracterización física básica:**

Esta etapa proporciona información sobre las propiedades físicas de cada fracción como densidad, Gravedad API y viscosidad principalmente.

#### **11.1.3.-Etapa de caracterización química básica:**

La caracterización química permite obtener información sobre la composición química de los grupos funcionales de las macromoléculas que coexisten en el fondo de vacío, principalmente el Azufre y el Residuo de carbón micro.

En la Tabla 62 son agrupados los métodos analíticos estándar empleados, de acuerdo con las etapas de caracterización definidas en el desarrollo de esta investigación. La caracterización fisicoquímica obtenida de los cortes de destilación molecular es de importancia, teniendo en cuenta que posibilita hacer una medición experimental de las propiedades de interés para temperaturas superiores a 520°C; permitiendo así obtener un valor real de la propiedad objetivo que hasta el momento se estimaba con cálculos realizados por simuladores, como es el caso de Crude Manager(C.M) V 7.0 desarrollado por Spiral® con licencia para Ecopetrol S.A, el cual es empleado para evaluar la consistencia termodinámica entre propiedades fisicoquímicas para realizar mezclas de crudos y “recortes” de las fracciones de los mismos.

La estimación de las propiedades fisicoquímicas básicas realizadas en esta investigación de las fracciones obtenidas por DMPD, permitirá definir una distribución de la propiedad de interés, aportando la información que utiliza el simulador PIMS™ con licencia para Ecopetrol S.A, para fracciones con AET superiores a 520° hasta 687° AET y con esto evaluar rutas de procesamiento y escenarios económicos.

Como parte del desarrollo de esta investigación, fue determinada la caracterización fisicoquímica básica definida en la Tabla 62 para las corrientes de proceso de destilados y residuos, obtenidas en el fraccionamiento de los F.V colombianos caso estudio Alfa, Beta y Gamma respectivamente.

La realización de las pruebas experimentales descritas en la Tabla 62, para las fracciones objeto de estudio fueron efectuadas en los laboratorios de: Cromatografía, Reología, Caracterización & evaluación de crudos; pertenecientes al Centro de innovación y desarrollo de Ecopetrol S.A -Instituto Colombiano del Petróleo (ICP); al igual que la generación de las cargas objeto de estudio y el fraccionamiento de las mismas, fue realizada en las unidades piloto de destilación continua (UDC) y Destilación molecular de configuración de película descendente (DMPD) del laboratorio de plantas piloto de ICP.

**Tabla 62 . Etapas definidas para caracterización fisicoquímica básica de los fondos de vacío caso estudio Alfa, Beta, Gamma.**

<b>Etapas</b>	<b>Procedimiento de caracterización</b>	<b>Método Estándar (ASTM)</b>	<b>Información Proporcionada</b>
11.1.1.	Fraccionamiento.	Correlación desarrollada AET-ICP MOLDIST ( 530-687°C)	Determinación de Punto de ebullición Verdadero para el destilador molecular KD-06
		Destilación simulada por cromatografía gaseosa de alta temperatura. ( ASTM D-7169)	Definición de temperaturas de ebullición (ASTM D-7169) para extensión de la curva PEV (punto de ebullición verdadero).
11.1.2.	Caracterización Física.	Masa específica (ASTM D7042 y ASTM D70).	Masa específica y densidad de los cortes de los residuos.

		Viscosidad ( ASTM D7042) reómetro	Viscosidad dinámica de los destilados y los residuos.
11.1.3.	Caracterización Química.	Azufre Total (%w) ( método de alta temperatura Horno tubular) ASTM D-1552	Construcción de perfil de azufre en intervalo 550-686 °AET.
		Residuo Carbón Micro (%w) ASTM D-4530.	Construcción de perfil de CCR en intervalo 550-686 °AET.

En Colombia se producen alrededor de 50 crudos, valor tomado del reporte anual de Assays de Ecopetrol (2012), los cuales son fraccionados a escala de laboratorio para el análisis particularizado de cada una de sus fracciones alcanzando temperaturas experimentales en promedio de hasta 520°C [ *Nuncira S et. al.*, (2013)], de modo que entre más información se tenga referente a las propiedades fisicoquímicas de interés de crudos y mezclas de los mismos, permitirá definir dietas óptimas para una refinería en términos de costo beneficio.

Consecuentemente, la caracterización fisicoquímica es información fundamental debido a que determina la línea base en la evaluación de tecnologías de refinación existentes, así como se redefinen tecnologías actuales; permitiendo de esta manera establecer limitaciones de procesamiento para determinadas cargas, tal como la definición de variables y condiciones operacionales en un esquema de refinación convencional es definido principalmente por la caracterización fisicoquímica de los crudos, que a su vez es propia para cada crudo. [ *Castañeda L et. al.*, (2013)].

Es importante aclarar que la caracterización fisicoquímica básica obtenida en esta sección (11) tiene como finalidad medir y evaluar la distribución de las propiedades fisicoquímicas definidas en la Tabla 62 que son de interés en refinación, con el fin de apreciar la significancia y el efecto que tienen los cortes de destilación molecular. Lo anterior teniendo en cuenta que se han estado realizando investigaciones paralelas concernientes al desarrollo de una caracterización mucho más detallada hacia las fracciones obtenidas del fraccionamiento de crudos colombianos con DMPD, empleando técnicas como Resonancia magnética Nuclear RMN <sup>1</sup>H en los estudios realizados por *Moreno D et. al.*,(2011) en donde se demostró en términos de la caracterización de fragmentos estructurales presentes en las fracciones del petróleo obtenidos, evidenciando que los FV colombianos tienen una estructura química completamente diferentes a los reportados en otras partes del mundo, lo que se atribuye a aspectos geoquímicos y de biosíntesis propios de los yacimientos de los crudos colombianos. También, la Distribución de peso molecular de fracciones de fondos de vacío colombianos, obtenidas por destilación molecular de crudos colombianos empleando la técnica MAD I TOF-TOF en los estudios desarrollados por *Palacio L et. al.*, (2013) y *Chacón M et. al.*, (2013).

## **11.2.-Caracterización Física de las fracciones obtenidas del procesamiento de F.V en DMPD.**

La viscosidad ha sido una propiedad de interés en la industria del petróleo, particularmente en la refinación de crudos esta propiedad física es empleada para establecer la calidad de una fracción del petróleo y monitorear las variables operacionales en las unidades de refinación. En las refinerías modernas es frecuente la medición de la viscosidad cinemática principalmente para la definición de la TBP de una corriente específica; esto es de mucha utilidad ya que permite evaluar en tiempo real las variables de proceso en términos de la variable respuesta viscosidad cinemática [Argirov et. al., (2012)].

*Riazi M.R* (2005) desarrolló un modelo de distribución de tres parámetros, el cual es ampliamente usado para la estimación de puntos de ebullición y otras propiedades como insolubles en heptano. Sin embargo, las correlaciones desarrolladas por *Riazi M.R* (2005) permiten establecer la TBP a partir de otras propiedades del crudo como el peso molecular, la densidad e índice de refracción; las cuales demandan un tiempo de respuesta del análisis superior al tiempo que se tiene para tomar decisiones sobre el proceso, para lo cual *Argirov et. al.*, (2012) planteó correlaciones con el fin de estimar la curva TBP en términos de la viscosidad cinemática de los cortes del petróleo incluyendo fondos de vacío de una base de datos conformada por 127 crudos, obteniendo resultados satisfactorios con desviaciones de hasta el 10 % del valor real.

En términos generales la propiedad física de viscosidad dinámica y/o cinemática es de clave para definir la naturaleza reológica de las fracciones del petróleo, por tanto es importante realizar la determinación de viscosidad cinemática para las fracciones obtenidas de Destilados y Residuos producto del fraccionamiento realizado en el DMPD modelo KD-06.

### **11.2.1.- Determinación de viscosidad dinámica de las fracciones obtenidas de Destilado y Residuos.**

La viscosidad es la propiedad de los fluidos definida como la resistencia al movimiento relativo de sus moléculas; es una propiedad de la materia que caracteriza la resistencia a la fluidez de determinado fluido, de esta manera la viscosidad puede ser expresada en términos de la viscosidad dinámica representada por el símbolo griego  $\mu$  y cuyas unidades en el sistema internacional son Pa\*s. La relación entre la viscosidad dinámica ( $\mu$ ) con la masa específica, representada por  $\nu = \mu / \rho$  con unidades en el sistema internacional de  $m^2/s$ , representa la viscosidad cinemática. La viscosidad es función de parámetros como el esfuerzo mecánico, el tiempo y la temperatura principalmente [Adao B et. al., (2005)].

La reología de los productos (destilados y residuos) obtenidos del fraccionamiento de fondos de vacío, permite analizar la deformación de los mismos sometidos a un

esfuerzo de corte determinado en función de la temperatura, determinando así el tipo de fluido al igual que la viscosidad dinámica de las fracciones analizadas.

De acuerdo a lo anterior, para el desarrollo de un análisis más detallado se realizaron las curvas de: Esfuerzo de corte (Shear stress (Pa) ) vs el Gradiente de velocidad (Shear rate (1/s)), y Viscosidad (Cp) vs el Gradiente de velocidad (Shear rate (1/s)) en función de la temperatura; permitiendo de esta manera establecer la naturaleza reológica de ambas corrientes de proceso obtenidas del procesamiento de fondos de vacío Alfa y crudo reducido Gamma en el destilador molecular KD-06, empleando un reómetro rotacional Brookfield modelo DVI con control de temperatura independiente.

La Figura 56 presenta el Reograma que ilustra la relación entre el esfuerzo cortante y la velocidad de deformación para determinar la naturaleza reológica de cada fluido.

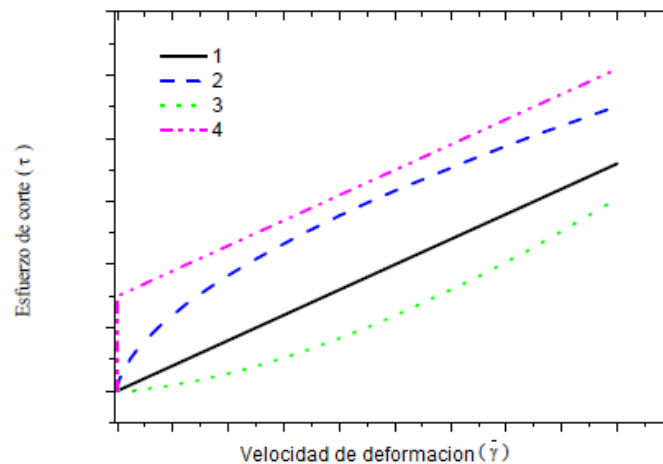


Figura 56.- Representación Reogramas para establecer la clasificación de la naturaleza de los fluidos.

Dónde:

- 1.- Fluido Newtoniano.
- 2.-Fluido Pseudoplástico.
- 3.-Fluido Plástico.
- 4.-Fluido de Bingham.

La Figura 56 ilustra el reograma de fluidos newtonianos y no newtonianos (Pseudoplástico, Plástico, Bingham), y a su vez la pendiente de las curvas descritas representa el comportamiento viscoso en función del gradiente de velocidad (Shear rate) (1/s). Los fluidos newtonianos se caracterizan por tener viscosidad constante e independiente del gradiente de velocidad (Shear rate)(1/s), sin embargo para los fluidos Pseudoplásticos la viscosidad disminuye al incrementarse la velocidad de deformación (1/s). El caso contrario se presenta en el fluido dilatante o Plástico, cuya viscosidad se incrementa al aumentar la velocidad de deformación (1/s). El fluido de Bingham, se considera no newtoniano por el hecho de necesitar un esfuerzo de corte

(Shear stress) (Pa) crítico para empezar a fluir, seguido de un comportamiento newtoniano.

Para la determinación de las propiedades reológicas de los productos Destilados y Residuos, existen diferentes configuraciones de reómetros y la selección de cada uno depende de la muestra misma. Las configuraciones más comunes de reómetros son: Sistemas Capilares y Sistemas rotacionales.

Debido a la naturaleza de las muestras teniendo presente que son fracciones de Fondo de vacío, fue seleccionado el sistema Rotacional – Reómetro Brookfield modelo DVI, perteneciente al laboratorio de Fenómenos Interfaciales - Reología del Centro de Innovación y Desarrollo de Ecopetrol S.A - (ICP). El equipo de medición utilizado es similar al ilustrado en la Figura 57.



**Figura 57. Reómetro Brookfield modelo DVI empleado para mediciones de viscosidad de fracciones Destilados y Residuos.**

Las mediciones de Viscosidad dinámica fueron realizadas siguiendo los estándares y preparación de la muestra como lo describe la norma ASTM D-7042. El reómetro empleado está diseñado para hacer mediciones a temperatura controlada hasta 200°C y velocidades de deformación (Shear rate (1/s)) hasta 300 (s<sup>-1</sup>).

#### **11.2.1.1.-Determinación de viscosidad dinámica de destilados.**

Las curvas reológicas y la determinación de la viscosidad Dinámica (cP) fueron realizadas para las fracciones de destilados obtenidas en los cortes 603, 645 y 687 °AET para el fraccionamiento del fondo Alfa y se presentan en las Figuras 58, 59 y 60. Los cortes 483, 516 y 535 efectuados para el Creed Epsilon se presentan en las Figuras 61, 62 y 63.

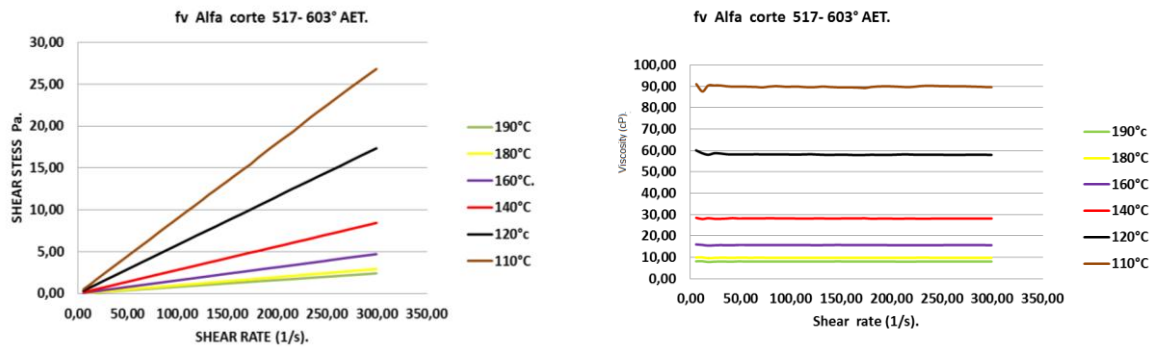


Figura 58. Curva reológica y determinación de viscosidad Dinámica (cP) para el destilado con corte 517-603° AET del F.V Alfa 517+°AET procesado en DMPD.

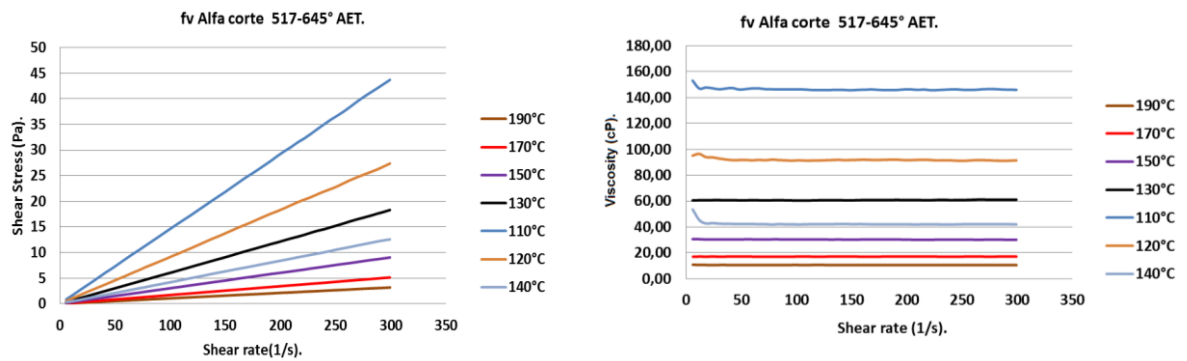


Figura 59. Curva reológica y determinación de viscosidad dinámica (cP) para el destilado con corte 517-645 °AET del F.V Alfa 517+°AET procesado en DMPD.

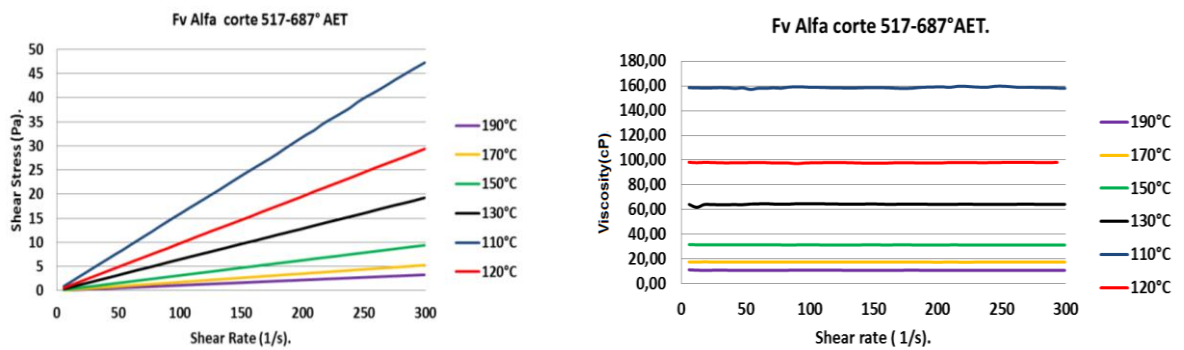


Figura 60. Curva reológica y determinación de viscosidad dinámica (cP) para el destilado con corte 517-687 °AET del F.V Alfa 517+°AET procesado en el DMPD.

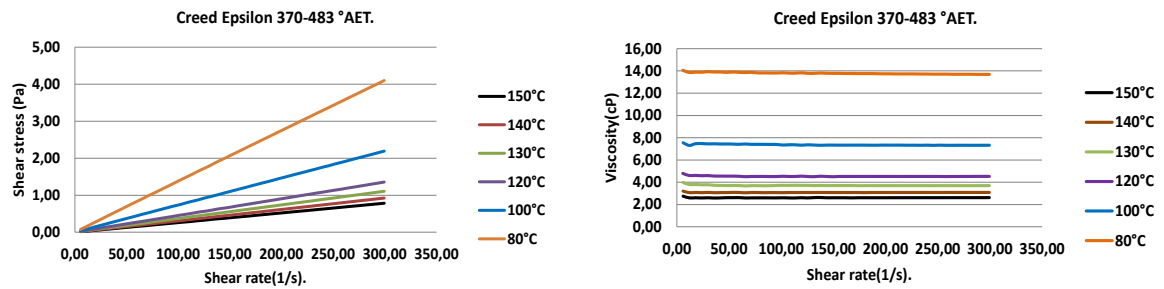


Figura 61. Curva reológica y determinación de viscosidad dinámica (cP) para el destilado con corte 370-483 °AET del Creed Épsilon 370°AET+ procesado en el DMPD.

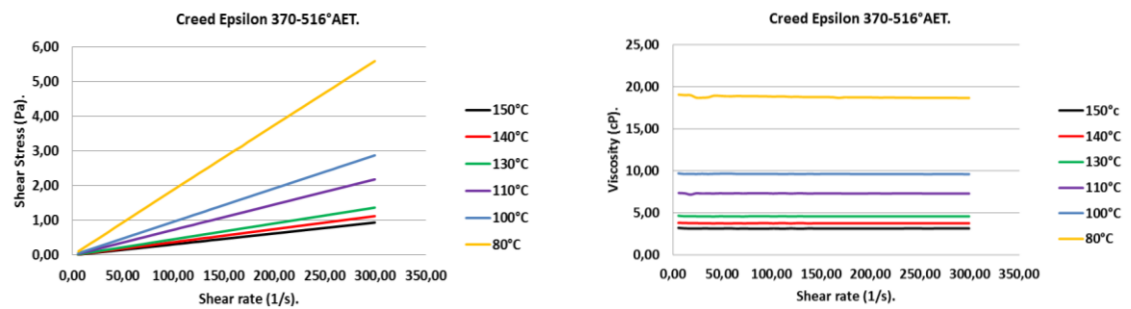


Figura 62. Curva reológica y determinación de viscosidad dinámica (cP) para el destilado con corte 370-516 °AET del Creed Épsilon 520+°AET procesado en DMPD.

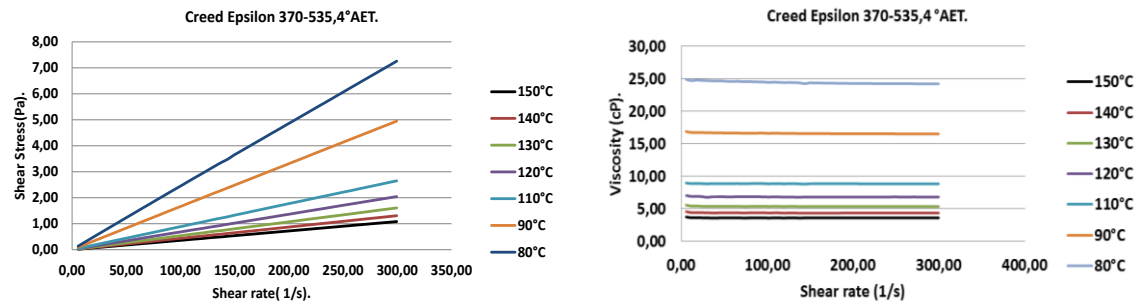


Figura 63. Curva reológica y determinación de viscosidad dinámica (cP) para el destilado con corte 370-535,4 °AET del Creed Épsilon 520+°AET procesado en DMPD.

De la experimentación realizada se puede establecer que los Destilados obtenidos del fraccionamiento de los F.V y los Creed procesados en esta investigación empleando DMPD (Tabla 47), muestran un comportamiento reológico definido para fluidos del tipo newtonianos teniendo en cuenta que la relación entre el esfuerzo de corte y el gradiente de velocidad (Shear rate)(1/s) es lineal para las temperaturas desde 80 hasta 200°C.

### 11.2.1.2.-Determinación de viscosidad dinámica de Residuos.

Las curvas reológicas y determinación de viscosidad Dinámica (cP) fueron realizadas para las fracciones de residuos obtenidas en los cortes 603+, 645+ y 687+ °AET en el fraccionamiento del fondo Alfa, las cuales se ilustran en las Figuras 64, 65 y 66. Los cortes 483+, 516+ y 535+ efectuados para el Creed Epsilon se presentan en las Figuras 67, 68 y 69.

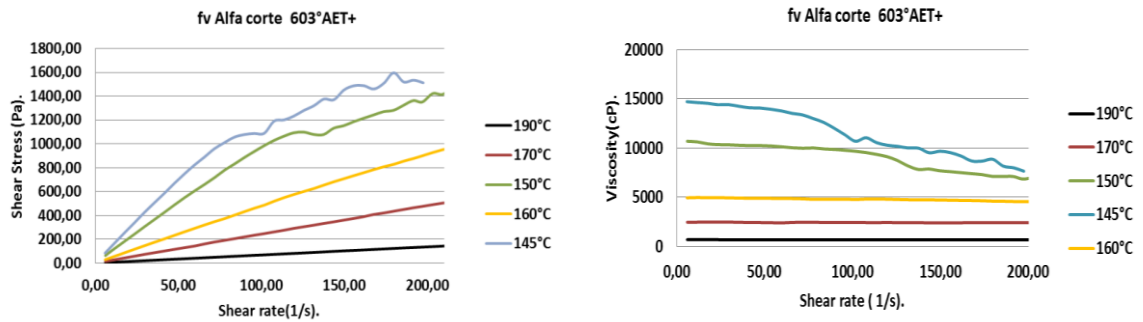


Figura 64. Curva reológica F.V Alfa residuo corte 603°AET+ obtenido en DMPD.

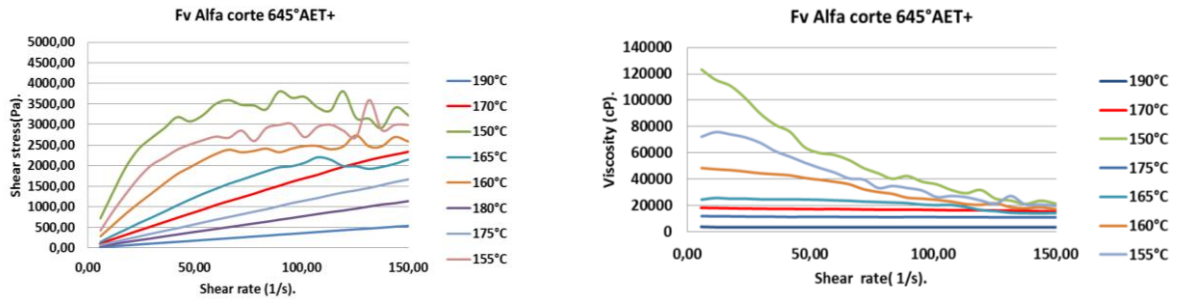


Figura 65. Curva reológica F.V Alfa para el residuo con corte 645°AET+ obtenido en DMPD.

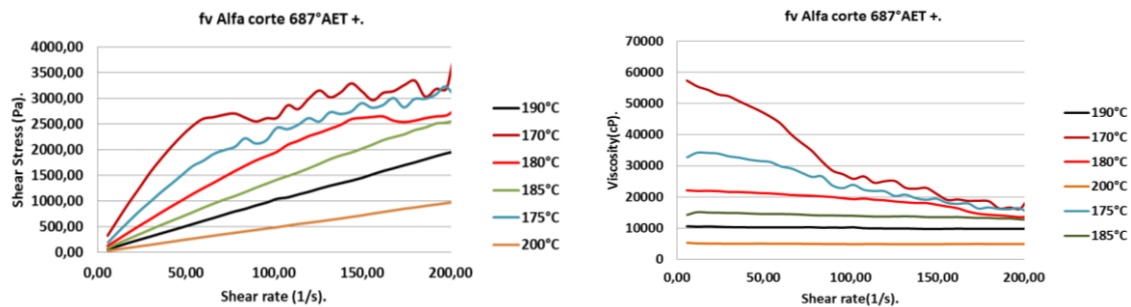


Figura 66. Curva reologica F.V Alfa para el residuo con corte 687°AET+ obtenido en DMPD.

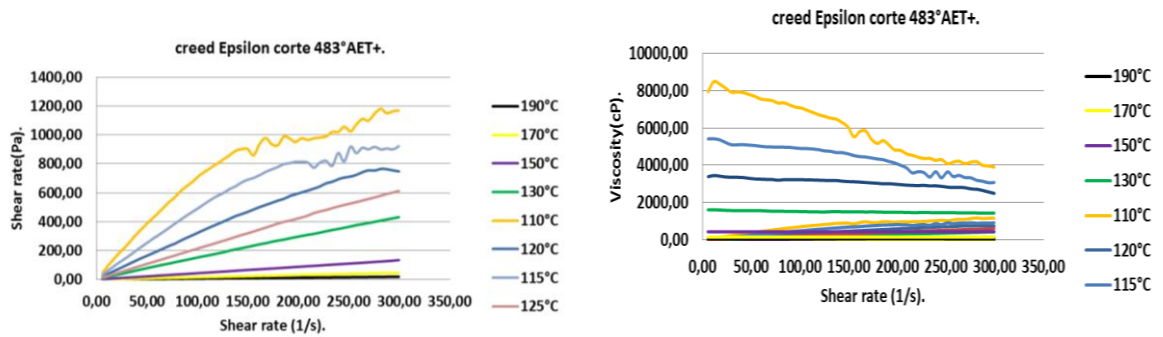


Figura 67. Curva reológica Creed Epsilon para el residuo con corte 483°AET+ obtenido en DMPD.

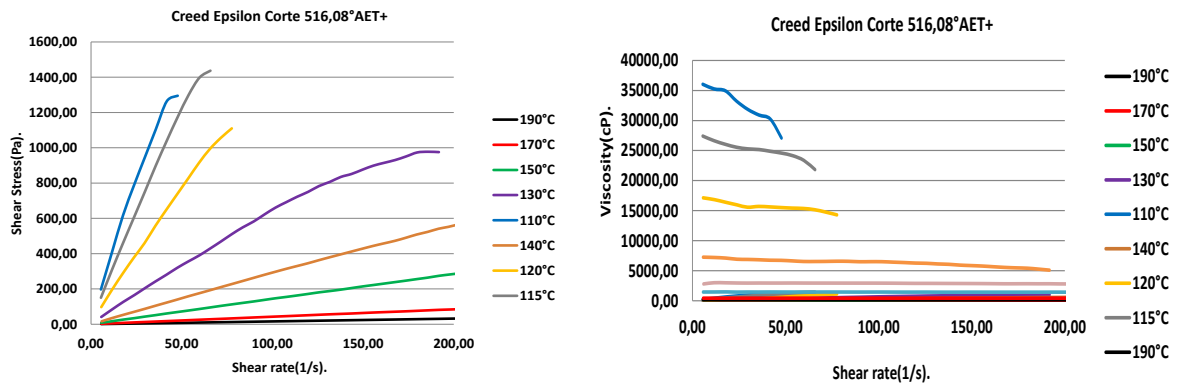


Figura 68. Curva reológica Creed Epsilon residuo corte 516°AET obtenido en DMPD.

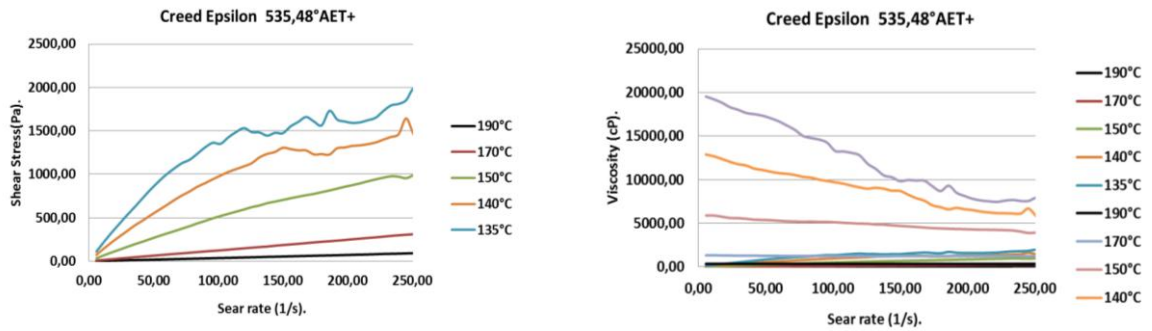


Figura 69. Curva reológica Creed Epsilon residuo corte 535°AET obtenido en DMPD.

Los reogramas representados en la Figuras 64 hasta la 69 para los productos definidos como residuos, representan las curvas de esfuerzo de corte en función del gradiente de velocidad (1/S), como también se puede apreciar la relación de viscosidad (cP) para el F.V Alfa y Creed Epsilon respectivamente; esta metodología fue empleada en general para las cargas relacionadas en la Tabla 47 para su

fraccionamiento en destilación molecular. De las curvas obtenidas en las figuras descritas para residuos, fue posible concluir que las fracciones de residuos en general obedecen a una reología que es característica de fluidos no newtonianos correspondientes a fluidos Pseudoplásticos, los cuales pueden ser representados por la Ecuación 44 para  $n < 1$  que corresponde al modelo de ley de potencia.

$$\tau \approx K * Y^n$$

**Ecuación 44. Ley de potencia para reología de fluidos Pseudoplásticos de fracciones residuos del procesamiento de fondos de vacío y crudos reducidos en destilación molecularKD6.**

Dónde:

$\tau$  : Esfuerzo de corte ( Shear Stress) (Pa).

$Y$  : Gradiente de velocidad ( Shear rate ) ( 1/s).

$K$  y  $n$  : Son constantes.

Cuando  $n < 1$  el modelo permite describir la reología de un fluido Pseudoplástico, mientras que si  $n > 1$  éste describe la reología de fluidos Plásticos. Al sustituir el modelo de ley de potencia en la definición de viscosidad, se obtiene que ésta depende explícitamente de la rapidez de deformación (Shear rate) ( 1/s) de acuerdo a la expresión definida por la Ecuación 45.

$$\eta \approx K \times Y^{n-1}.$$

**Ecuación 45. Viscosidad en términos de la ley de potencia para residuos de fondos de vacío y crudos reducidos obtenidos en destilación molecularKD6.**

También, a partir de los reogramas obtenidos para las fracciones de residuos procedentes del fraccionamiento de los fondos de vacío y de crudos reducidos en destilación molecular, se comprueba que la viscosidad aumenta en la fracción de residuos con el incremento del corte de la fracción (Figuras 64 a la 69), lo que confirma la migración de moléculas livianas hacia la corriente de destilados, haciendo de esta manera la corriente de residuos más pesada teniendo en cuenta que contiene moléculas que no fueron destiladas a las condiciones de proceso definidas. De esta manera, la relación de viscosidad dinámica para cortes de residuos 687°AET+ es hasta 5 veces mayor respecto a los valores de viscosidad dinámica obtenidos para la fracción de residuos de 603°AET+ y podría ser mayor dependiendo del crudo.

Sin embargo, la viscosidad disminuye siguiendo el comportamiento descrito por la ley de potencia (Ecuación 45) a medida que aumenta la velocidad de deformación (Shear rate (1/s)), por tanto se define un comportamiento reológico característico de fluidos Pseudoplásticos (ver Figura 56) para temperaturas inferiores a 180, 160 y 150 grados Celsius(°C) para los cortes 687, 645 y 603°AET+ respectivamente para residuos provenientes del fondo de vacío Alfa; mientras que para los residuos obtenidos del

fraccionamiento de crudos reducidos se evidencia comportamiento Pseudoplástico para temperaturas inferiores a 150, 130 y 120°C para los cortes 427, 482 y 510°AET.

En investigaciones referentes a el estudio de la reología de las fracciones del petróleo como las efectuadas por *Merdrignac E et. al.*, (2007), evidenció que los valores de alta viscosidad en fracciones del petróleo están relacionados a la presencia de macro estructuras propias de resinas y asfáltenos, lo que también es confirmado en los estudios de *Moreno D et. al.*,(2011) en donde se utilizaron las fracciones obtenidas en el transcurso de esta investigación para la realización de estudios de RMN, permitiendo identificar que los F.V colombianos tienen una composición química totalmente diferente a los modelos propuestos por la literatura; efecto que redundo en las estructuras químicas, enlaces y elementos que son asociados a los cuatro grandes grupos constituyentes que componen un crudo: Saturados, Aromáticos, Resinas y Asfaltenos; conocidos como (S.A.R.A).

En los estudios realizados por *Luo P et. al.*, (2007) se generaron fracciones sintéticas pesadas, las cuales fueron preparadas adicionando cantidades determinadas de asfáltenos (extraídos de 11 crudos caso estudio) a los crudos definidos por los autores para el estudio. Los crudos utilizados fueron desasfaltados para la remoción del contenido de asfaltenos. La viscosidad de las muestras fue determinada empleando un viscosímetro de plato y cono a seis valores constantes de temperatura. Para la estimación teórica de viscosidad fueron empleados modelos de sistemas de dispersión coloidal que permitieron estimar el mejor ajuste de los datos obtenidos experimentalmente, empleando regresión no lineal; y simultáneamente los parámetros de constante de solvatación, factor de forma, viscosidad intrínseca y máximo volumen de la fracción empleada fueron determinados para caracterizar las muestras pesadas preparadas de forma sintética, donde los resultados obtenidos demostraron que según el estado coloidal de las partículas adicionadas de asfaltenos a las temperaturas de experimentación definidas, se puede llegar a tener un menor efecto en la viscosidad, confirmándose así la influencia del estado coloidal de los asfaltenos sobre la viscosidad de los crudos.

Con base en los reogramas obtenidos durante esta investigación junto con los resultados, los análisis SARA y la caracterización química de los estudios referenciados; se puede inferir que el fraccionamiento de fondos de vacío empleando DMPD realizado por puntos de ebullición, permite separar moléculas de hidrocarburos correspondientes a los grupos de Saturados y Aromáticos en la parte liviana, confiriéndole a esta fracción el nombre de Destilados los cuales se caracterizan por tener un comportamiento reológico Newtoniano. Sin embargo, para la fracción de Residuos caracterizada principalmente por la presencia de las moléculas de hidrocarburo correspondientes a Resinas y Asfáltenos que le proporcionan el carácter pesado a la fracción, se evidencia que para temperaturas superiores a los 180°C tienen comportamiento newtoniano, mientras que para temperaturas inferiores a los 180°C tienen comportamiento Pseudoplástico.

### 11.2.2.- Determinación de densidad en las fracciones de destilados y residuos obtenidos en DMPD.

La densidad es una propiedad base que se emplea en la industria de la refinación para definir la calidad de una fracción del petróleo. Así mismo, la densidad es empleada para establecer otras propiedades físicas del petróleo y sus fracciones. Sin embargo, la determinación de densidades de fracciones extra pesadas generadas del fraccionamiento de fondos de vacío colombianos empleando DMPD no es una tarea fácil. La metodología de determinación de densidad ASTM-D-70 para fracciones pesadas del petróleo por gravimetría mediante picnómetro, presenta limitaciones para determinar densidades superiores a 1,0879 g/cm<sup>3</sup> en los productos obtenidos del fraccionamiento de F.V. Sin embargo, para hallar las densidades de estas fracciones se desarrolló un método que permitió estimar la densidad por dilución. La metodología propuesta generó resultados satisfactorios que pueden ser confirmados con los valores de desviación estándar obtenidos de la repetibilidad y reproducibilidad de la metodología desarrollada en el orden de 0.0031 y 0.0061 g/ml; valores que están dentro de la norma de referencia ASTM D-70.

La masa específica se define como masa por unidad de volumen de fluido. En los líquidos la masa específica disminuye con el aumento de la temperatura a presiones moderadas, mientras que el efecto de la presión sobre el valor de la gravedad específica puede llegar a ser considerado despreciable. La masa específica de hidrocarburos líquidos se reporta usualmente en términos de densidad definida a través de la siguiente ecuación [Riazi M.R (2005)]:

$$Dr = \frac{\text{Gravedad específica del líquido a temperatura } T}{\text{Gravedad específica del agua a temperatura } T}$$

Ecuación 46. Determinación de gravedad específica para líquidos.

En la industria del petróleo la gravedad específica se define a condición estándar a 15.5°C y a 1 atmósfera de presión para reportar la densidad de fracciones del petróleo. Por otro lado, la gravedad específica del agua líquida es 0.999 g/cm<sup>3</sup>, en consecuencia:

$$Dr = \frac{\text{Gravedad específica del líquido a } 15.5^{\circ}\text{C} \left( \frac{\text{g}}{\text{cm}^3} \right)}{0.999 \frac{\text{g}}{\text{cm}^3}}$$

Ecuación 47 . Determinación de Gravedad específica para fracciones líquidas del petróleo.

En la medición de la densidad de fracciones de hidrocarburos ligeros y pesados es común emplear los métodos estándar definidos por las normas ASTM D4052, D5002, D1298 y D70; para fracciones líquidas y sólidas respectivamente. Sin embargo, la selección del método depende del estado y de las propiedades fisicoquímicas de cada

fracción del petróleo. La densidad de las fracciones puede ser expresada en términos de la gravedad API, la cual corresponde a una escala normalizada creada por el Instituto Americano del Petróleo, la cual se define como una medida de densidad cuyo parámetro de referencia es la gravedad específica del agua a 15°C, de acuerdo a la Ecuación 48.

$$API^{\circ} = (141.5 / G.E) - 131.5$$

**Ecuación 48. Gravedad API.**

De esta manera, son definidas las fracciones pesadas y extra pesadas del petróleo en términos de la gravedad API, de modo que las fracciones obtenidas del procesamiento de fondos de vacío empleando destilación molecular, pueden llegar a tener incluso valores por debajo de los referenciados en el límite inferior de la escala API respecto al agua. Algunas de las fracciones de residuos se caracterizaron por tener densidades superiores a 1,0879 g/cm<sup>3</sup>, lo cual afectó la determinación experimental de la densidad a través de la norma estándar ASTM –D-70 para determinación de densidad de bitúmenes y fracciones pesadas del petróleo.

La densidad de los cortes de destilados y de los residuos fueron determinadas siguiendo el procedimiento estándar ASTM D-70, y la metodología de dilución desarrollada fue empleada para las muestras que presentaron dificultad en la medición por la metodología de gravimetría definida por el método en mención, para algunas de las fracciones obtenidas del procesamiento de los crudos caso estudio.

#### **11.2.2.1.- Determinación de densidad para los cortes de destilados.**

La gravedad específica para las corrientes de destilados fue hallada siguiendo los procedimientos de las normas ASTM D-4052 y ASTM D-70 las cuales contemplan la determinación de densidad y gravedad API<sup>o</sup> para fracciones pesadas del petróleo. El método ASTM D-4052 es empleado un analizador densímetro digital, el cual consiste en un sistema tubular de oscilación y un sistema electrónico de excitación, un conteo de frecuencia y un display, donde el analizador permite calcular la densidad a la temperatura deseada. Mientras que para el método ASTM D-70 se emplea como instrumento volumétrico un picnómetro con unas características referenciadas en detalle en la norma en mención; ambos requieren del uso de baños de inmersión para definir la temperatura de la prueba.

La metodología del ensayo para la determinación de la densidad de los productos obtenidos por destilación molecular usando la norma ASTM D-70, se describe a continuación:

## 1.-Preparación y calibración de material volumétrico.

La muestra se dispone dentro de un picnómetro calibrado. El picnómetro y la muestra son pesados y el volumen remanente es completado con agua. El picnómetro aforado se lleva a la temperatura de medición de la densidad para ser pesado. La densidad de la muestra es calculada de esta masa determinada y la masa de agua desplazada por la muestra al aforar el picnómetro.

## 2.- Procedimiento de cálculo.

En esta etapa son determinadas la densidad y la gravedad específica de la muestra a la temperatura de prueba, a través de las masas obtenidas durante el ensayo. Así la densidad de la muestra puede ser calculada empleando la ecuación:

$$Dr = \frac{(X - Y)}{((Z - Y) - (W - X))}$$

Ecuación 49 . Cálculo de densidad de fracciones de residuos obtenidos del fraccionamiento de fondos de vacío en destilación molecular

Dónde:

- Y : Masa del picnómetro vacío con la tapa.
- Z : Masa del picnómetro con agua destilada.
- X : Masa del picnómetro con la muestra de residuo (producto obtenido del fraccionamiento del fondo de vacío).
- W : Masa del picnómetro con la muestra de residuo y agua.

La gravedad específica de la muestra obtenida a través de la Ecuación 50:

$$\rho = Dr * Wt$$

Ecuación 50. Cálculo de gravedad específica.

Donde Wt corresponde a la gravedad específica del agua a la temperatura de ensayo. Los resultados obtenidos de las fracciones provenientes de cada crudo objeto de estudio, se presentan en las Tablas 63 hasta la 65.

Tabla 63 . Densidad experimental para los cortes obtenidos del fraccionamiento del F.V Gamma (IBP: 550°C+).

Fracción	Corte	Intervalo AET (°C)	TDM (Temperatura Evaporador)	Gravedad específica (g/cm <sup>3</sup> )	API	Metodología ASTM de la prueba
Destilados	1	550-607,19	292	0.9778	13.21	D-4052
	2	550-663,53	334	0.9828	12.47	D4052
	3	550-686.19	350	0.983	12.44	D4052
Residuos	1	607,19+	292	1.0649	1.37	D70
	2	663.53+	334	1.0885	-1.51	Metodología Dilución Desarrollada
	3	686.19+	350	1.0984	-2.68	

Tabla 64. Densidad Experimental para los cortes obtenidos del fraccionamiento del F.V Alfa (IBP: 517°C+).

Fracción	Corte	Intervalo AET (°C)	TDM (Temperatura Evaporador)	Gravedad específica (g/cm <sup>3</sup> )	API	Metodología ASTM de la prueba
Destilados	1	517-607.19	270	0.9918	11.16	D-4052
	2	517-649.67	305	0.9953	10.66	D-4052
	3	517-663.53	340	0.9968	10.45	D-4052
Residuos	1	607.19+	270	1.0656	1.27	D-70
	2	649.67+	305	1.0900	-1.68	<i>Metodología Dilución Desarrollada</i>
	3	663.53+	340	1.1062	-3.59	

**Tabla 65. Densidad Experimental para los cortes obtenidos del fraccionamiento de FV Beta (IBP: 520°C+)**

Fracción	Corte	Intervalo AET (°C)	TDM (Temperatura Evaporador)	Gravedad específica (g/cm <sup>3</sup> )	API	Metodología ASTM de la prueba
Destilados	1	520-607.19	292	0.9613	15.70	D-4052
	2	520-644.19	320	0.9640	15.28	D-4052
	3	520-686.19	350	0.9677	14.72	D-4052
Residuos	1	607.19+	292	1.0284	6.09	D-70
	2	644.19+	320	1.0406	4.48	D-70
	3	686.19+	350	1.0662	1.21	D-70

La masa específica es una propiedad de utilidad en la caracterización de fracciones del petróleo, ésta permite definir la composición de aromáticos polinucleares (PNA) (aromáticos con diversidad de anillos de benceno y naftenos unidos). La calidad de las fracciones del petróleo puede ser determinada según su densidad y contenido de azufre. También es posible calcular otras propiedades como conductividad térmica, coeficientes de difusión y propiedades críticas [Zúñiga et al., 2012].

En las Tablas 63, 64 y 65 se registraron los valores de densidad medidos, donde se observa una diferencia apreciable entre las gravedades específicas de los cortes de destilado y residuos para los tipos de petróleo usados durante el desarrollo del estudio, como producto de la separación realizada en los intervalos de AET descritos. La tendencia de los resultados obedecen a un leve aumento en el valor de esta propiedad para las fracciones de destilados y residuos a medida que aumenta el valor de la variable temperatura del evaporador (Tdm), esta diferencia es aún más apreciable cuando se comparan los valores de las gravedades específicas para temperaturas extremas en el destilador molecular (e.g., 292 a 350 °C).

Considerando que la propiedad de densidad permite definir el grado de aromaticidad, parafinicidad y naftenicidad de las fracciones; se puede establecer que éstas aumentan en las corrientes de destilado y disminuyen en las corrientes de residuos, lo que es atribuido a la eficiencia de la separación generada en el proceso de destilación. Por tanto, es predecible que los valores de gravedad específica en las fracciones de residuos registren incrementos con los aumentos de temperatura en la variable Tdm.

### **11.2.2.2- Determinación de densidad para los cortes de residuos.**

La gravedad específica para las corrientes de residuos fue medida siguiendo la metodología descrita en la sección anterior, en donde la norma ASTM D-70 contempla la determinación de densidad en materiales bituminosos y asfaltos empleando un picnómetro con unas características estandarizadas.

En las Tablas 63 a la 65 se describen los resultados de las densidades medidas y las respectivas metodologías empleadas. Se puede apreciar que existen fracciones de residuos con cortes del orden de 663 y 686 (°AET+), que no pudieron ser medidos con la metodología ASTM D-70 que posibilita la determinación experimental de la densidad en fracciones pesadas y bituminosas. De hecho, los valores obtenidos de densidad utilizando la metodología de dilución desarrollada corresponden a fracciones cuyos puntos de fluidez son superiores a 250°C, lo que dificultó la medición a través de los métodos experimentales referenciados en las Tablas 63-65. En consecuencia, se obtuvieron valores de densidad de hasta 1.1062 g/ml, que si se empleara la escala de Gravedad API (Ecuación 47) para estas fracciones se tendrían valores de -3.59.

Como solución a esta particularidad, en esta investigación se desarrolló una metodología que permitió determinar la densidad de las fracciones extra pesadas de las corrientes de residuos resultantes del fraccionamiento de fondos de vacío caso estudio, usando la destilación molecular. Por lo anterior, fue desarrollada una metodología aplicando el criterio de dilución con base en tres diluciones realizadas y usando extrapolación lineal al 100 % en peso de la muestra. Para la realización de esta prueba se tuvieron en cuenta la naturaleza de cada una de las fracciones y sus propiedades de solubilidad; y para garantizar una completa disolución se seleccionó el tolueno como solvente preferencial (densidad a 15 °C = 0.8716 gr/ml).

La presente metodología se divide en dos secciones, una de calibración y otra de validación. En la sección de calibración se seleccionaron 4 fracciones de residuos con densidades conocidas obtenidas del fraccionamiento de fondos de vacío en la unidad de destilación molecular. Para definir el rango de dilución se tuvieron en cuenta las etapas mencionadas a continuación:

- 1.- Rectificar el dato de densidad del solvente con respecto al valor experimental, con base en las tres (3) concentraciones preparadas para cada muestra y la extrapolación al 0 % en peso.
- 2.- Encontrar las concentraciones óptimas de tal forma que al realizar la extrapolación al 100 % en peso sobre la curva de concentración versus densidad de cada solución, se obtenga la densidad de la muestra con la menor diferencia posible respecto al valor medido.

Para el desarrollo de la metodología propuesta en esta investigación fueron empleadas 70 fracciones de residuos resultantes del procesamiento por destilación molecular de los fondos de vacío referenciados en la Tabla 47.

Las concentraciones de referencia para realizar las diluciones se definieron como 5, 15 y 30% (en peso). Con la extrapolación lineal hasta el 100% en peso, fue posible determinar el valor de densidad por dilución. A continuación se describe la metodología desarrollada para las diluciones de las fracciones:

- 1.- Se empleó una balanza analítica calibrada de 5 cifras decimales, en condiciones meteorológicas controladas de 15°C y humedad relativa <45%.
- 2.- La cantidad de solvente adicionado (Tolueno) fue calculado por diferencia de peso entre la muestra de soluto y solvente adicionado.
- 3.- La homogenización de cada solución preparada fue efectuada por 2 horas empleando agitación magnética a condiciones ambientales controladas (15°C) y los Erlenmeyer empleados fueron tapados para evitar pérdidas de peso.
- 4.- Una vez realizadas las 3 diluciones con las concentraciones establecidas como referencia del 5, 15 y 30% en peso para las fracciones de residuos obtenidas del proceso DMPD, se evaluaron las densidades de las diluciones usando la metodología estándar ASTM D-4052.

Finalmente, la densidad calculada de cada fracción de residuos fue realizada por extrapolación lineal al 100% en peso, tomando como referencia las 3 diluciones preparadas bajo el procedimiento descrito. Se evaluó el rango de concentraciones para determinar la densidad de fracciones pesadas, obtenidas a partir de fondos de vacío por el método de dilución, teniendo en cuenta dos rangos de concentraciones comprendidos entre 5 a 60 y 5 a 30 en porcentaje en peso. En la Figura 70, se ilustra la estimación de la densidad del tolueno por extrapolación al 0 % en peso, para tres (3) fracciones de los fondos caso estudio.

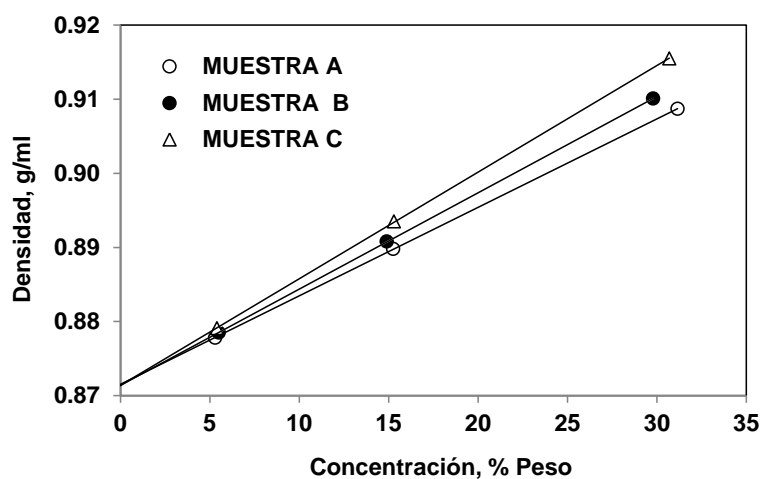


Figura 70. Estimación de la densidad del tolueno usando extrapolación lineal.

La densidad del tolueno extrapolada al 0% en peso, con el uso de concentraciones entre 5 a 60 % en peso, permitió encontrar diferencias cercanas de 0.0016 g/ml con respecto al valor medido experimentalmente. Para el desarrollo de esta metodología se ha seleccionado el rango de concentraciones entre 5 a 30 % en peso, dado que se han obtenido diferencias cercanas a 0.0007 g/ml entre la densidad extrapolada y la densidad experimental del tolueno.

En la Figura 71, se presentan los valores de densidad obtenidos por extrapolación al 100 (%w). Para las muestras A, B y C son 0.9915, 1.0064 y 1.0184 g/ml, respectivamente.

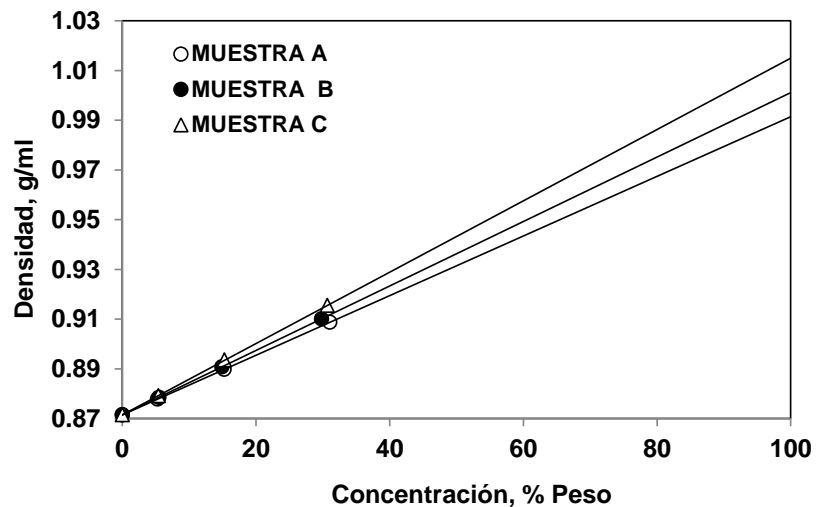


Figura 71. Estimación de la densidad de fracciones pesadas usando extrapolación lineal.

La comparación de los resultados de densidad medidos con la norma ASTM D70 para las muestras A, B y C, frente a los valores extrapolados al 100 % en peso, permiten establecer diferencias de 0.005, 0.004 y 0.006 g/ml. Adicionalmente, los resultados por triplicado sobre la medición de las densidades de las muestras de calibración permitieron evidenciar que la desviación estándar de repetibilidad y reproducibilidad de la metodología estudiada es de 0.0031 y 0.0061 g/ml. Por tanto, se puede deducir que la metodología desarrollada tiene valores inferiores a los valores definidos por la norma ASTM D70 de 0.0037 y 0.0068 g/ml, respectivamente. Confirmando de esta manera resultados satisfactorios para el intervalo de concentración definido entre 5-30(%w).

En la Figura 72, se ilustran 60 fracciones de residuos empleados como muestras de validación de la metodología desarrollada obtenidas del fraccionamiento de los fondos de vacío colombianos referenciados en la Tabla 47, donde se relacionan las densidades obtenidas por la metodología de dilución propuesta, especificadas como densidades calculadas y las densidades medidas experimentalmente que pudieron ser determinadas usando el procedimiento establecido para densidad en bitúmenes y fracciones pesadas del petróleo ASTM D-70.

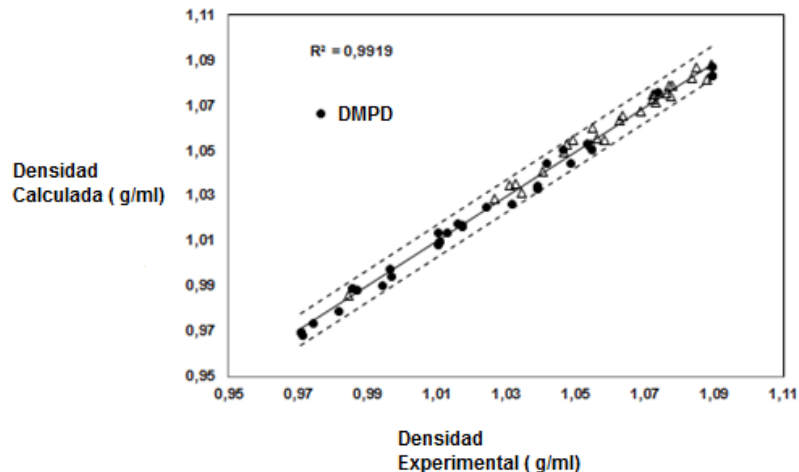


Figura 72 Validación de densidades de fracciones pesadas usando extrapolación lineal.

Para el conjunto de las 60 muestras obtenidas (ver Figura 72) se obtuvo una desviación estándar de los valores de densidad hallados de acuerdo a la metodología de dilución desarrollada con respecto a los valores experimentales (ASTM D-70) de 0.00445 g/ml. Los resultados permiten demostrar que la metodología propuesta para la determinación de la densidad por dilución de fracciones extra pesadas ofrece resultados satisfactorios.

Empleando DMPD para el fraccionamiento de fondos de vacío de crudos típicos colombianos, es posible obtener fracciones de Residuos con valores de densidad de hasta 1.1062 a 15 °C; de modo que si estos valores de densidad fueran comparados con la densidad de referencia del Agua a 15°C (igual a 10 en la escala API), se tendrían valores incluso “negativos” de API de hasta “-10”, si fuera posible aplicar la escala de °API como referencia para fracciones de residuos.

En consecuencia, los resultados de la metodología propuesta son aceptables ya que se puede considerar como una herramienta gravimétrica valiosa para determinar la densidad de residuos, así como los obtenidos para los F.V Gamma y Alfa a AET para valores de la variable  $T_{dm} \geq 305^{\circ}\text{C}$  equivalentes a 663 y 686 °AET, tal como se puede constatar en la Tabla 63 y 64.

### **11.3.-Caracterización química de las fracciones destilados y residuos obtenidos del procesamiento de F.V en DMPD.**

Debido a la demanda de combustibles fósiles en el mundo, ha sido necesario desarrollar procesos que permitan convertir fracciones como el fondo de vacío en fracciones de alto valor agregado [Gary J et. al., (2007)]. Para elevar el valor comercial de las fracciones más pesadas del crudo se hace necesario la remoción de impurezas tales como azufre y metales principalmente, teniendo en cuenta que el azufre es el heteroátomo más abundante del petróleo y está presente en diferentes tipos de estructuras como sulfoxidos y tiofenos [Mitra S et. al.,(1999)]. Uno de los procesos de refinación para retirar parte del contenido de impurezas como azufre y metales es el hidrotratamiento de los Creed y F.V en multi reactores de lecho fijo, donde se usan determinadas presiones de hidrógeno mostrando buenos resultados; como también, el uso de catalizadores industriales optimizados [Rana M et. al.,(2007)][ Liu Y et. al.,(2009)]. El proceso de hidrotratamiento es esquematizado principalmente en dos secciones, la primera denominada Hidrodesmetalizacion y subsecuentemente hidrodesulfurizacion, donde cada sección requiere de un catalizador particular [Kressmann S et. al.,(1998)].

Entonces, para definir las variables significativas de proceso y las condiciones operativas para el procesamiento de cargas como los Creed y F.V en los procesos de refinación mencionados, se han realizado estudios que evalúan caracterización y reactividad en procesos de hidrodesulfurizacion y hidrodesmetalizacion, tal como se explica en los estudios desarrollados por *Ferrira C et. al.*, (2012).

La distribución del contenido de azufre en las fracciones del petróleo permite relacionar la cantidad de azufre presente en un corte específico con relación a los puntos de ebullición de cada uno de éstos. En refinación, esta información es valiosa ya que permite la evaluación económica y técnica para concretar la ruta de procesamiento de determinada corriente, teniendo como parámetro de evaluación el porcentaje de azufre asociado a la fracción. Las distribuciones del contenido de azufre se construyen experimentalmente en promedio hasta 530°AET y para la estimación de temperaturas mayores a ésta, son empleados métodos de extensión aproximados como el uso de funciones de probabilidad. Sin embargo, con los valores medidos de azufre elemental (según el procedimiento estándar ASTM-D-1552) en los cortes efectuados en esta investigación empleando destilación molecular, se pretendió evaluar la distribución y extensión del azufre hasta 686°AET con los valores de contenido determinados.

La caracterización fisicoquímica del azufre elemental en fracciones del petróleo, particularmente el fondo de vacío, es de importancia para la refinación de fracciones pesadas. El azufre elemental puede ser cuantificado de acuerdo a la metodología descrita en el método estándar ASTM-1552, la cual permite realizar estimaciones de azufre con desviaciones estándar de repetibilidad desde 0,05 hasta 0,24 dependiendo del rango de porcentaje en peso de azufre presente en la fracción y que puede oscilar

entre 0,5 hasta 5(%w). El método estándar ASTM-1552 se describe en la sección 11.3.1

### 11.3.1.- Determinación del contenido de azufre en las fracciones obtenidas del fraccionamiento de F.V empleando DMPD.

En los crudos colombianos, específicamente en los crudos definidos como caso estudio para el desarrollo de esta investigación se puede apreciar que el el perfil de contenido de azufre denominado como “Azufre total” (%w)), aumenta considerablemente en las fracciones más pesadas debido principalmente a que los grupos estructurales correspondientes a diferentes con figuraciones de azufre como: tiofenos, benzotiofenos, sulfoxidos [Mitra S et. al.,(1999); los cuales hacen parte de las moléculas de hidrocarburo con puntos de ebullición >200°C y se incrementan notablemente en las fracciones más pesadas del crudo como lo son los fondos de vacío, tal como se puede observar en la Figura 73 para los crudos de interés.

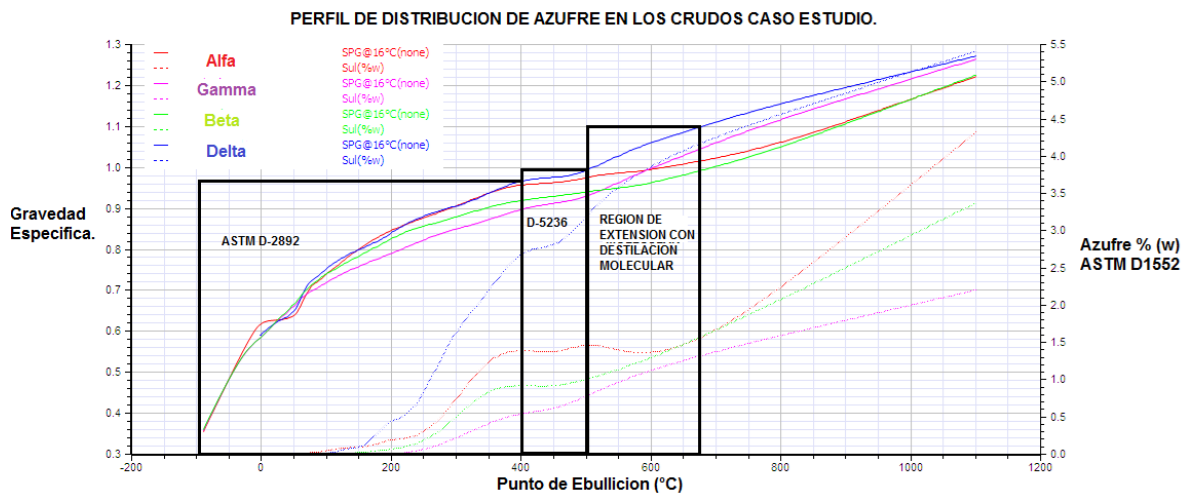


Figura 73 PERFIL DE DISTRIBUCION DE AZUFRE EN LOS CRUDOS CASO ESTUDIO. [ Crude Manager V10®]

En la Figura 73 se aprecian 2 grupos de funciones que se describen a continuación:

- En el primer grupo definido por las funciones graficadas en líneas continuas y de colores más intensos, éstas hacen referencia a las curvas TBP de los crudos escogidos como caso estudio y la abscisa corresponde a la variable independiente de la distribución de puntos de ebullición en grados Celsius.
- En el segundo grupo conformado por las funciones graficadas con líneas punteadas y en colores claros hacen referencia al perfil del contenido de azufre

definida en el eje secundario de las Ordenadas al igual que la gravedad específica de las fracciones, es relacionada en el eje principal de las ordenadas.

La Figura 73 fue generada con la ayuda del simulador Crude Manager<sup>®</sup> by Spiral con licencia para Ecopetrol S.A, empleando los valores obtenidos producto de las mediciones realizadas de acuerdo a las dos metodologías estándar existentes para la determinación de azufre Total (%w) como se relaciona a continuación:

- La primera metodología estándar ASTM D-5453 describe la determinación de azufre total en hidrocarburos líquidos aplicado para fracciones del petróleo de hasta 400°C y viscosidades de 0.2 hasta 20 cSt (mm<sup>2</sup>/s) a temperatura ambiente. Al referenciar 400°C como punto de ebullición se deduce que corresponde a las fracciones del petróleo que pueden ser obtenidas a partir de la destilación atmosférica realizada bajo el procedimiento ASTM D-2892 correspondientes a las corrientes A, B, D y F ilustradas en la Figura 6 y descritas en la Tabla 6. A su vez, en la Figura 74 se designa este intervalo por un recuadro negro.
- La segunda metodología estándar ASTM D-1552 describe la determinación de azufre total (%W) para alta temperatura aplicable a fracciones sólidas, las cuales corresponden a las fracciones objeto del estudio de esta investigación definidas por las corrientes H e I del esquema de fraccionamiento de la Figura 6 descritas en la Tabla 6; correspondientes a las fracciones Creed y F.V de los crudos caso estudio. La obtención de estas fracciones fue realizada bajo el fraccionamiento a condición de vacío descrito por la norma ASTM –D5236 y resaltada en recuadro negro en la Figura 73.

Experimentalmente es posible construir el perfil del contenido de azufre en el crudo con las mediciones realizadas de este elemento en las fracciones obtenidas empleando las dos metodologías anteriormente descritas. Sin embargo, en la actualidad experimentalmente es posible llegar hasta temperaturas promedio de corte de hasta 530°C, de modo que solo se tiene certeza de la distribución de azufre con base en las mediciones efectuadas hasta esta temperatura.

Para temperaturas desde 530 -686 °C con la ayuda del software Crude Manager<sup>®</sup> es posible realizar la extensión de curvas TBP al igual que la extensión de perfiles de propiedades de interés. Como se vio en la sección 10, la estimación de curvas TBP realizadas utilizando los cortes efectuados por destilación molecular empleando funciones de probabilidad; tiene un aporte significativo en la definición real de la curva TBP de los crudos caso estudio, de igual manera es de interés definir las distribuciones de la propiedad azufre en el intervalo 530-686°AET con las mediciones efectuadas, para lo cual es necesario determinar experimentalmente la distribución de azufre con los cortes efectuados en DMPD, tal como se ilustra en la región descrita de la Figura 73.

En lo que respecta al análisis de azufre realizado para las fracciones de destilados y residuos obtenidas del fraccionamiento de los FV de crudos caso estudio, éste fue hecho según la metodología estándar ASTM D-1552, que se describe brevemente a continuación:

Los métodos de determinación de azufre en hidrocarburos se basan en la descomposición de la muestra empleando bombas de combustión ASTM D-129 donde el crudo o las fracciones, se exponen a combustión y el azufre presente es absorbido en una solución de  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  para ser determinado por una titulación con  $\text{BaSO}_4$ . Mediante la combustión en hornos con geometrías tubulares ASTM D-1552 es posible determinar el contenido de azufre total de las fracciones correspondientes. La mezcla combustiona con oxígeno en exceso a temperaturas del orden de  $1370^\circ\text{C}$  con el fin de convertir el 97% del azufre existente en dióxido de azufre. Para la obtención de resultados precisos se emplea un factor de estandarización, así los productos de la combustión son pasados a través de una solución de absorción con adición de una solución estándar de yodato de potasio y a medida que la combustión ocurre se presenta una coloración azul, de modo que debe ser adicionado más yodato para ser contrarrestado. En consecuencia, la cantidad adicionada de yodato durante la combustión es una medida del contenido de azufre en la muestra. Este método reporta el azufre total de la muestra en porcentaje en peso (%w).

Existen estudios que han desarrollado metodologías alternas a las empleadas por el método de referencia ASTM D-1552 para determinación de Azufre, como los realizados por Morales E. et. al., (2012) donde determina el azufre presente en fondos atmosféricos y de vacío de crudos brasileros en 60 muestras, para lo cual se utilizó la técnica FT-IR/ATR, donde se desarrollaron algoritmos iPLS de los cuales el mejor espectro fue dividido en 20 intervalos y combinaciones de 3 intervalos ( $911\text{-}824$ ,  $823\text{-}736$  y  $737\text{-}650\text{ cm}^{-1}$ ) generando resultados favorables respaldados por parámetros estadísticos, calculados en el desarrollo de esta investigación.

Sin embargo, para el desarrollo de esta investigación fue empleado el método para determinación de Azufre a alta temperatura descrito en la norma estándar ASTM – D1552, en el cual se utiliza un horno tubular como el ilustrado en la Figura 74 y aplica el procedimiento anteriormente descrito de manera general.

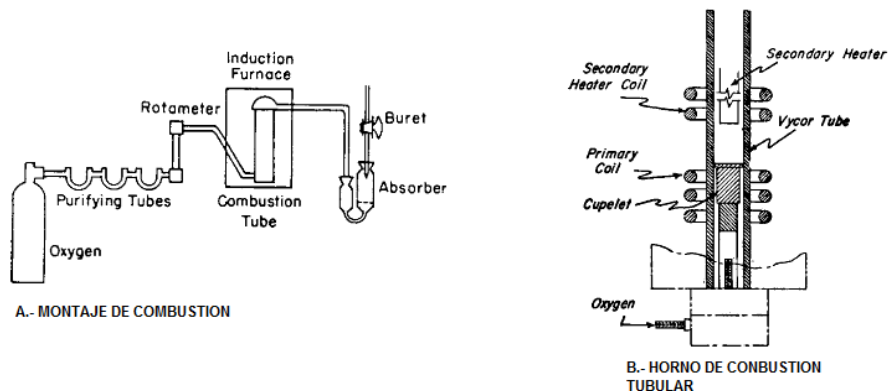


Figura 74 . Montaje de combustión y horno tubular empleado para determinación de azufre total (%w) definido por la norma estándar ASTM D-1552.

En las Tablas 66-68 se relacionan las mediciones de azufre total (%w) realizadas según el procedimiento anteriormente descrito para la norma estándar ASTM D-1552. De igual manera para cada crudo caso estudio fue generada la curva de distribución del contenido de azufre de modo experimental hasta 530°AET. Para temperaturas mayores a este valor fue empleando el simulador Crude Manager® by Spiral con licencia para Ecopetrol S.A, el cual generalmente es empleado para extensión, evaluación y predicción de propiedades, al igual que curvas TBP de crudos y fracciones. La curva de distribución del contenido de azufre finalmente generada, fue empleada como línea base para evaluar el efecto de la propiedad azufre del contenido de azufre medido en los cortes realizados en destilación molecular; información que es descrita en las Figuras 75- 77.

### 11.3.1.1.- Evaluación del contenido de azufre elemental para el F.V Alfa.

En la Tabla 66 se especifican los tres cortes realizados para el crudo Alfa a las condiciones operativas que permiten un fraccionamiento estándar y están definidas en la sección 8, así como también los valores de temperatura empleados en la variable significativa Tdm y el valor del FBP\* que determina el corte realizado en términos del punto de ebullición; el cual fue medido por HT-Simdis-GC y corresponde a la AET calculada por AET-ICP.MOLDIST. De igual modo, se reporta el valor del contenido de azufre elemental total (%w), el cual fue medido empleando el procedimiento ASTM D-1552 descrito en la sección 11.3.1. El azufre elemental total fue calculado por medio del simulador Crude Manager® by Spiral Software.

Tabla 66 . Determinación de azufre para los cortes obtenidos del procesamiento del F.V Alfa\* en DMPD.

Corte	Tdm	AET-ICP.MOLDIST	Azufre total medido (%w) (ASTM-D1552)	Azufre total calculado(%w) Crude Manager®
1	270	579,96	1,58	1,3
2	305	624,07	1,61	1,4
3	340	671,96	1,64	1,55

\*F.V con IBP 517°AET+

En la Figura 75 se ilustra la distribución del contenido de azufre elemental en función de los puntos de ebullición que definen cada fracción para el crudo Alfa. Los cortes realizados en destilación molecular para el F.V del crudo en mención, son diferenciados e incluidos en la función de distribución generada por líneas verticales denominadas 1, 2 y 3; igual a como aparecen en la Tabla 66.

Así mismo en la figura anterior, puede ser visualizado que sin los cortes de destilación molecular se estimaban valores menores a los realmente calculados, los cuales son cuantificados y referenciados en la Tabla 66. En efecto, con la inclusión de los cortes efectuados referenciados en la Figura 76 por puntos de color rojo, es posible apreciar

la verdadera distribución que llevaría el contenido de azufre en las fracciones del crudo Alfa.

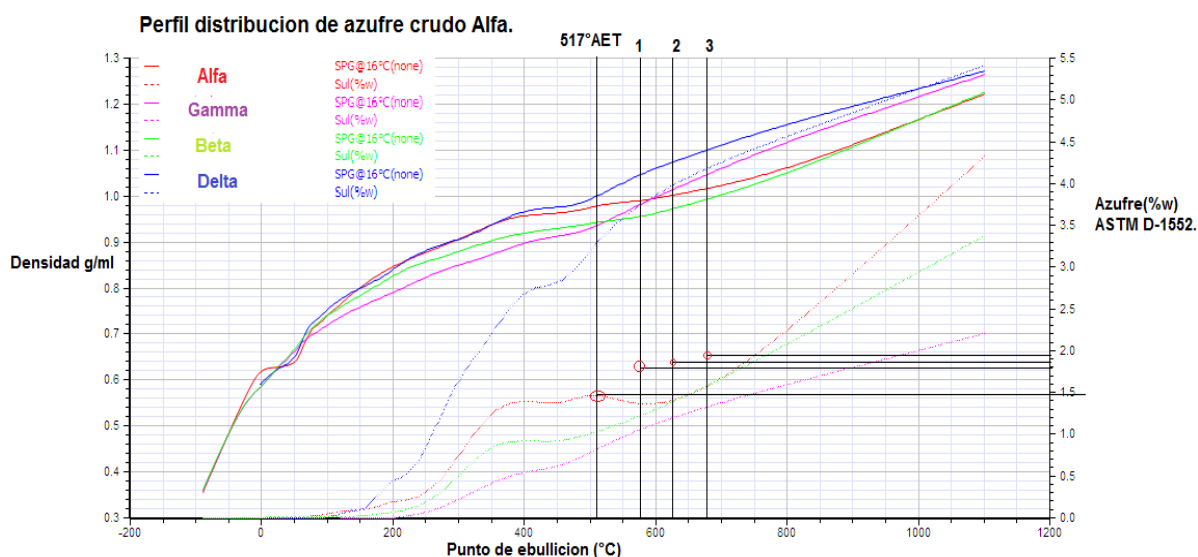


Figura 75. Perfil de azufre para el crudo Alfa calculado por C.M y comparado con los cortes obtenidos en DMPD.

### 11.3.1.2.- Evaluación del contenido de azufre elemental para el F.V Beta.

En la Tabla 67 se definen tres cortes realizados para el crudo Alfa a las condiciones operativas que permiten un fraccionamiento estándar que fueron definidas en la sección 8, y los valores de temperatura empleados en la variable significativa Tdm, que al igual que el FBP\*, define el corte realizado en términos del punto de ebullición, el cual fue medido por HT-Simdis-GC y que corresponde a la AET calculada por AET-ICP.MOLDIST. También es reportado el valor del contenido de azufre elemental medido según el procedimiento ASTM D-1552 descrito en la sección 11.3.1. El azufre elemental total fue calculado empleando el simulador Crude Manager® by Spiral Software.

Tabla 67. Determinación de azufre para los cortes obtenidos del procesamiento del FV\* Beta en DMPD.

Corte	Tdm	AET-ICP.MOLDIST	Azufre total medido (%w) (ASTM-D1552)	Azufre total calculado(%w) Crude Manager®
1	292	607,19	1,25	1,32
2	320	644,19	1,27	1,45
3	350	686,19	1,3	1,6

\* F.V con IBP 520° AET+.

En la Figura 76 es representada la distribución del contenido de azufre en función de la distribución de los puntos de ebullición hasta 1100°C para el crudo Beta sin los cortes de destilación molecular. Es posible apreciar los valores medidos del contenido del elemento en estudio para los cortes realizados en destilación molecular representados por líneas verticales enumeradas como 1, 2 y 3. De la figura en mención, es posible identificar y cuantificar las diferencias entre la función de distribución del contenido de azufre calculado (denotado por la función continua graficada en línea punteada) y medido (identificada por los puntos que representan los valores medidos), donde estos últimos son menores en valores de hasta 3000 ppm respecto a los calculados para el intervalo de puntos de ebullición entre 520° AET y 686° AET.

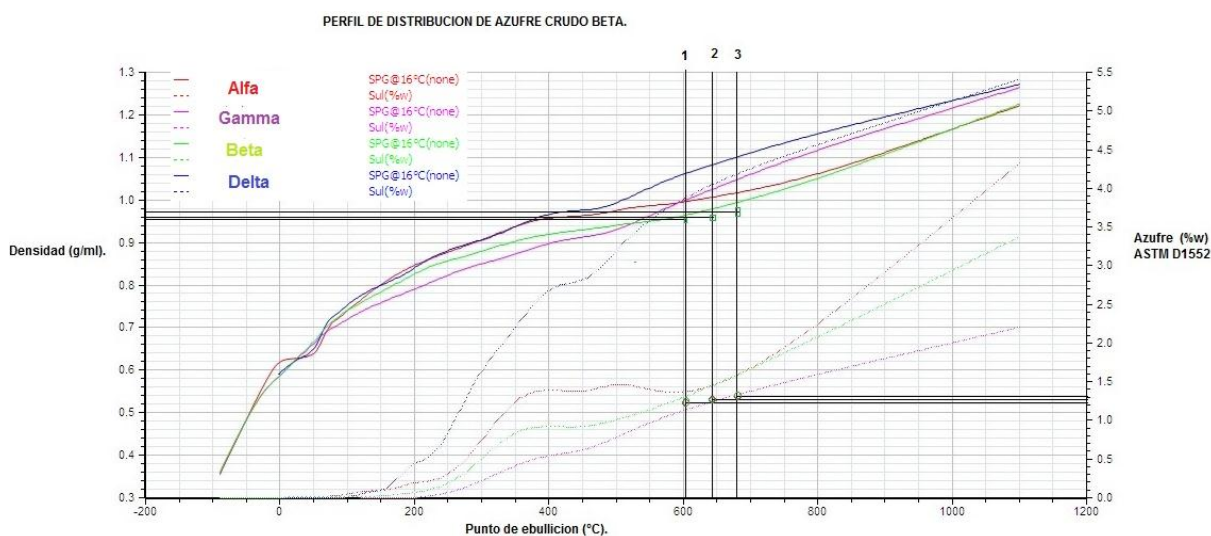


Figura 76. Perfil de azufre para el crudo Beta calculado por CM y comparado con los cortes obtenidos en DMPD.

### 11.3.1.3.- Evaluación del contenido de azufre elemental para el F.V Gamma.

En la tabla 68 se relacionan los valores medidos y calculados de azufre elemental para los cortes referenciados a las Tdm realizadas en el procesamiento del F.V Gamma en destilación molecular.

Tabla 68. Determinación de azufre para los cortes obtenidos del procesamiento del FV\* Gamma en DMPD.

Corte	Tdm	AET-ICP.MOLDIST	Azufre total medido (%w) (ASTM-D1552)	Azufre total calculado(%w) Crude Manager®
1	292	607,19	1,04	1,23
2	334	663,53	1,05	1,31
3	350	686,19	1,06	1,38

\*F.V con IBP 550°C+.

En la Figura 77 se ilustra el perfil del contenido de azufre en el crudo Gamma el cual fue elaborado de manera experimental usando los métodos de determinación de azufre elemental total referenciados en la sección 11.1.3 hasta el corte 550°AET, temperatura correspondiente a al punto de ebullición inicial de la fracción F.V.

De igual manera, es posible identificar las mediciones efectuadas de azufre (representadas por los tres puntos rojos) para los tres cortes realizados identificados por las líneas verticales 1, 2 y 3. Es posible apreciar el efecto en la distribución de azufre calculada en el intervalo 550-686°AET cuando se incluyen los valores medidos de azufre( ASTM-1552) de los tres cortes obtenidos, confirmando que son menores los valores medidos respecto a los calculados (valores que están discriminados en la Tabla 68).

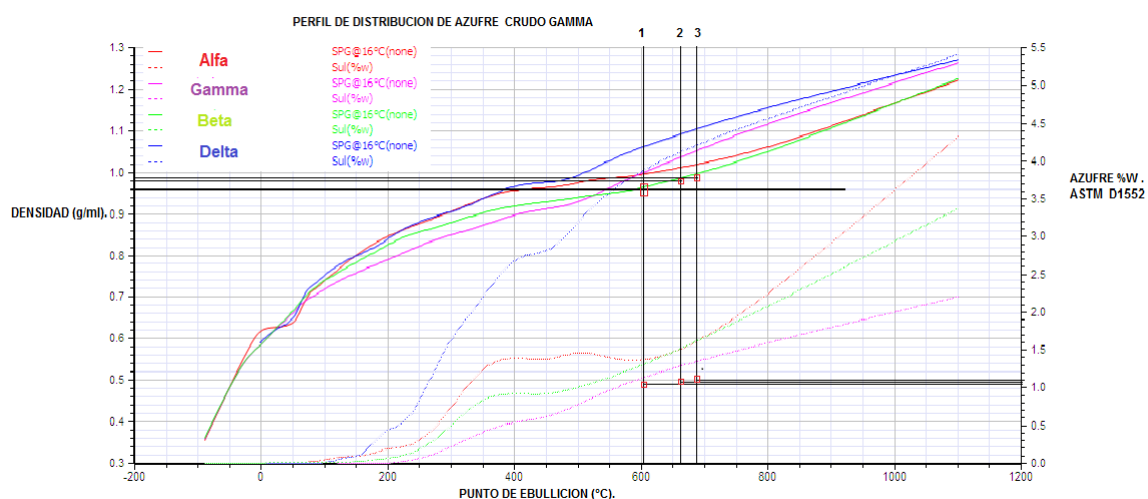


Figura 77. Perfil de azufre para el crudo GAMMA calculado por CM y comparado con los cortes obtenidos en DMPD.

En términos generales, se puede evidenciar el aporte de los cortes realizados en el destilador molecular sobre la definición de la distribución real de azufre elemental para los crudos caso estudio Alfa, Beta y Gamma desde el IBP del F.V hasta 686°AET.

A modo de ejercicio de comparación para evaluar el efecto en el contenido de azufre de los cortes efectuados en DMPD, fueron empleados los perfiles de contenido de este elemento generados actualmente para la estimación del perfil de propiedades a temperaturas en promedio  $\geq 530^{\circ}$ AET por el software Crude Manager (C.M)<sup>®</sup> desarrollado por Spiral Software<sup>®</sup> con licencia para Ecopetrol S.A; en donde se corrobora que en los crudos caso estudio Beta y Gamma, se estimaba actualmente empleando C.M<sup>®</sup>, un contenido de azufre elemental total (%w) superior al determinado experimentalmente el cual varía dependiendo del corte realizado y puede llegar hasta 4000 ppm. Sin embargo, para el crudo caso estudio Alfa se estimaba menor cantidad de azufre para el intervalo 517°AET- 686°AET, con los cálculos realizados por C.M

para las AET referenciadas en la Tabla 66 donde para este fondo se presentan contenidos superiores de hasta 2800 ppm como sucedió para el corte 1.

Esta información obtenida concerniente a la distribución del contenido de azufre es de utilidad en refinación, teniendo en cuenta que se hace necesario conocer con el menor grado de incertidumbre, la cantidad real de azufre en las fracciones del petróleo que ingresan a posteriores procesos, teniendo en cuenta que los valores estimados de este elemento definen la posibilidad de procesamiento de una fracción y las limitaciones evaluadas en términos de las variables de proceso para la refinación de fracciones pesadas, tal como se describe en los estudios desarrollados por *Castañeda L.C et. al.*, (2012) donde se evalúan las posibles combinaciones y procesos de Upgrading para refinación y hidrogenación de F.V patentadas [*Rana M et. al.*,(2007)] y [*Liu Y et. al.*,(2009)], en función de las restricciones de procesamiento para determinados contenidos de azufre, carbón micro, metales y contenido de asfaltenos principalmente.

En vista de la necesidad de cuantificar el contenido de azufre para los cortes superiores a 530°AET realizados sobre la fracción del fondo de vacío, con el fin de tener los valores reales medidos de las fracciones obtenidas para lograr una estimación con la menor incertidumbre; teniendo en cuenta que se pueden llegar a tener diferencias entre el azufre calculado y el real de hasta 4800 ppm, lo que implica que al tener menor cantidad de azufre al igual que otros elementos como metales, carbón micro y nitrógeno principalmente, en la fracción de interés a procesar; se puede llegar a aumentar la capacidad de procesamiento en refinación de crudos o mezclas de los mismos.

Lo anterior se demostró en los estudios realizados por *Nuncira S et. al.*, (2013) donde la dieta de crudos de la refinería de Barrancabermeja junto con el assay tradicional (empleando un recorte de hasta 537,7°C) permitieron el cargue en la unidad Topping U200 de la refinería de Barrancabermeja hasta 176.409 barriles en promedio para los meses de julio, agosto y septiembre de 2013; pero realizando el cargue de acuerdo al assay extendido, la cantidad de carga de crudo de la refinería sería de 181.885 barriles para el mismo periodo de tiempo. De modo que el aumento de carga a procesar se ve reflejado en la diferencia entre al assay tradicional y el extendido en 5476 barriles.

### 11.3.2.- Evaluación del contenido de Carbón Conradson (CCR) en F.V empleando DMPD.

En un esquema convencional de refinación, el procesamiento de la fracción más pesada del crudo (cuyas densidades medidas son superiores al agua a condiciones estándar) obtenida denominada fondo de vacío (F.V), es procesada térmica y catalíticamente en primera instancia, para la obtención de combustibles comerciables de valor agregado. Sin embargo, los procesos térmicos y catalíticos tienen como limitante en la producción de fracciones de valor agregado, la formación inherente de un producto sólido denominado "Coque".

En investigaciones como las desarrolladas por *Wiehe I et. al.*, (1994) en las que se buscaba explicar mecanismos de formación de Coque empleando termólisis para poder reducir tiempos de formación del mismo, e identificar y establecer mecanismos de formación. En este estudio se define que el Coque se puede conformar por fragmentos de variedades de anillos aromáticos de baja volatilidad que tienden a acumularse y químicamente se combinan cuando los fragmentos más livianos se volatilizan en las múltiples reacciones que se llevan a cabo.

En consecuencia, se ha propuesto una diversidad de modelos de conversión de F.V para varios crudos a nivel mundial. Como ejemplo, los modelos realizados por *Radmanesh R et. al.*, (2007) y *Karimi A et. al.*, (2011) para procesos térmicos y catalíticos, tomando como base los mecanismos definidos por *Wiehe I et. al.*, (1994), donde en uno de ellos se define el término de residuo de carbón conradson (CCR) como el residuo que es formado por evaporación y degradación térmica del carbón contenido en determinada muestra, de modo que con la pirolisis de esta fracción es posible estimar el porcentaje en peso (%w) de Coque formado. El desarrollo de esta permitió la actualización la norma estándar ASTM D-4530, la cual es empleada en la actualidad para la determinación de CCR en las fracciones pesadas del petróleo. Sin embargo, ha sido materia de investigación dar una explicación a los mecanismos de formación de Coque en los procesos catalíticos y térmicos a partir de modelos matemáticos, alimentados con estructuras químicas aproximadas que permiten el cálculo de propiedades de interés, con el fin de buscar un mejor entendimiento a este proceso.

En los estudios *realizados* por *Khorashed et. al.*, (1998) se proponen unas estructuras moleculares que buscan generalizar las composiciones de crudos en términos de las moléculas más representativas definidas en este entonces por RMN <sup>1</sup>H, RMN <sup>13</sup>C, cada molécula creada fue asignada una matriz con vectores Booleanos que buscan caracterizar la naturaleza química de cada átomo en la molécula.

Esta información fue empleada en estudios posteriores como imput de la realización de modelos matemáticos que buscan explicar la transferencia de masa y el mecanismo de craqueo térmico en el proceso de rejeat carbón coking de residuos para la arena bituminosa Atabasca, como se explica en detalle en las investigaciones desarrolladas por *Radmanesh R et. al.*, (2007); al igual que los estudios de *Karimi A et. al.*, (2011)

donde se desarrolló un modelo cinético que buscaba explicar la coquización de bitúmenes empleando termo gravimetría, catalizadores comerciales con y sin hidrógeno.

### 11.3.2.1.- Metodología para la determinación de residuo de carbón Conradson (CCR) en las fracciones obtenidas.

La metodología para la determinación de CCR se realizó siguiendo el procedimiento estándar descrito en la norma ASTM D-4530, en el cual las fracciones de Destilados y Residuos obtenidas del fraccionamiento de fondos de vacío empleando DMPD; fueron pesadas, adicionadas a viales de vidrio estandarizados (ver Figura 78) y calentadas hasta 500°C en un horno con características estándar definidas en la Figura 78, bajo una corriente de nitrógeno con unas especificaciones dadas. Transcurridos 15 minutos de calentamiento el vial es enfriado, y el porcentaje de la muestra remanente que no se volatilizó fuera del vial durante la prueba, es denominada como Residuo de Carbón Conradson (CCR). Este método, es aplicable a fracciones del petróleo que pueden llegar a ser descompuestas parcialmente durante el proceso de destilación. Usualmente la determinación de esta propiedad es definida para intervalos desde 0.1 hasta 30 (%w).

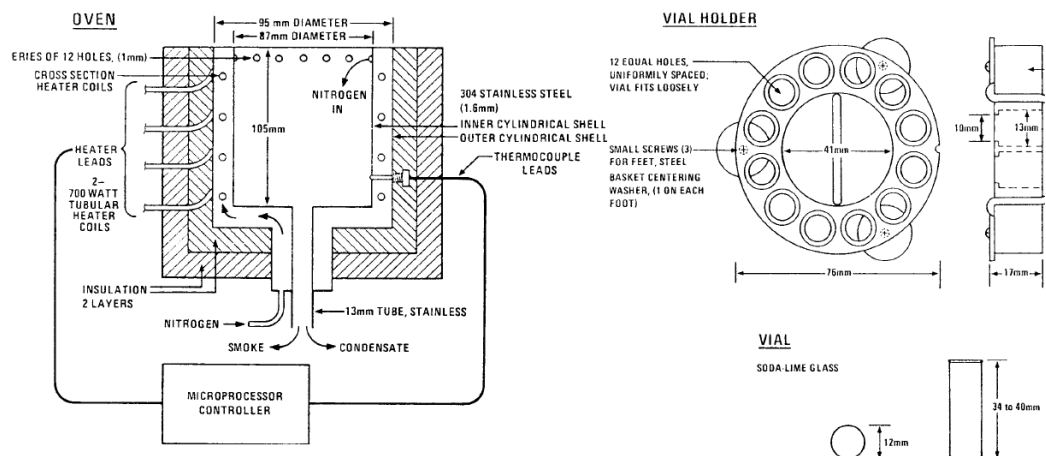


Figura 78. Horno y Vial empleados en la experimentación realizada definida en la ASTM D-4530 para determinación de CCR.

En términos prácticos en la industria de refinación, el valor determinado de CCR en las fracciones de petróleo que han sido objeto de estudio en esta investigación, sirve como una aproximación de la tendencia que presenta una determinada fracción a formar depósitos de carbono convertidos en Coque a las condiciones operacionales de una unidad de refinación, similares a las consideradas en el procedimiento descrito de la norma estándar en mención; de modo tal que puede en términos generales, ser una medida para determinar el % de carbono en la fracción que puede llegar a ser convertido a Coque. De allí el interés de definir los perfiles de distribución del

contenido de residuo de carbón conradson (CCR) en los crudos caso estudio en la zona de fraccionamiento de destilación molecular, donde hasta ahora no se cuenta con información real de esta región y es estimada por extensiones realizadas con el uso de funciones de distribución con simuladores como el Crude Manager (C.M)<sup>®</sup> desarrollado por Spiral Software<sup>®</sup> con licencia para Ecopetrol S.A., como se muestra en la Figura 79.

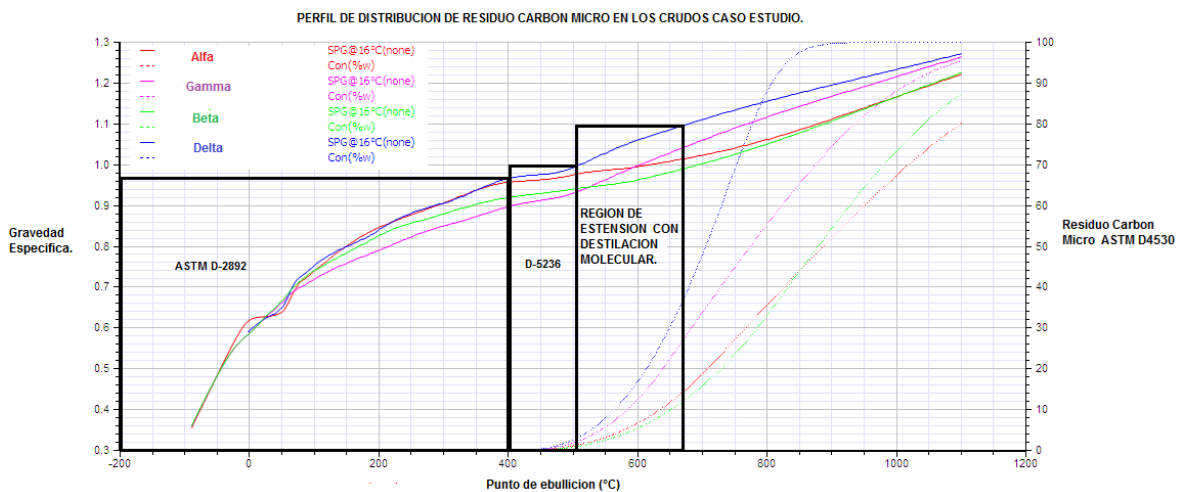


Figura 79. Perfil de distribución de CCR en los crudos caso estudio.

En la Figura 79 se ilustra la distribución del contenido de CCR para los crudos caso estudio Alfa, Beta y Gamma definidos para el desarrollo de esta investigación. Se puede apreciar que el perfil de esta propiedad inicia en fracciones con temperaturas de ebullición aproximadas a un valor de 470°C+, por lo que realmente solo se cuenta con la información experimental concerniente hasta los cortes de 517, 520 y 550°AET para cada crudo caso estudio respectivamente.

Para la estimación y extensión del contenido de CCR, se emplea actualmente el software comercial Crude Manager (C.M)<sup>®</sup> desarrollado por Spiral Software<sup>®</sup> con licencia para Ecopetrol S.A. Por esta razón es de interés evaluar el contenido de CCR en los cortes realizados en DMPD, para que puedan ser comparadas con las extensiones de esta propiedad actualmente efectuadas con FDP, y que son usados por C.M<sup>®</sup>.

En este orden de ideas fueron realizadas las mediciones del contenido de CCR, a tres fracciones obtenidas de cada F.V de los crudos caso estudio según el procedimiento descrito en la sección 11.3.2.1, referenciado en la norma estándar ASTM D-4530. Los resultados son representados en las Tablas 69, 70 y 71. De manera simultánea, para la contextualización y visualización de los efectos en la función de distribución calculada por CM<sup>®</sup> al incluir las mediciones realizadas del contenido de CCR para los cortes obtenidos en DMPD, fueron realizadas las Figuras 80, 81 y 82.

### 11.3.2.2.-Estimación contenido de residuo carbón conradson para F.V Alfa.

En la Tabla 69 se relacionan los valores calculados (C.M) y medidos (ASTM D-4530) para el contenido de CCR en los cortes obtenidos del procesamiento del crudo Alfa en destilación molecular.

Tabla 69. Determinación de CCR para los cortes obtenidos del procesamiento del F.V Alfa en DMPD.

Corte	Intervalo (°C)	TDM	AET-ICP MOLDIST	CCR medido. ASTM D-4530 (%w).	CCR calculado. ASTM D-4530(%w).
1	517-579,96	270	579,96	6,4	8,5
2	517-624,07	305	624,07	8,5	9,5
3	517-671,96	340	671,96	9,8	15,7

En la Figura 80 se ilustra el la función de distribución del contenido de CCR (%w) en el crudo Alfa, las mediciones realizadas de CCR (%w) son incluidas para los cortes realizados representados por las líneas verticales 1, 2, 3. Las mediciones realizadas son representadas con los puntos rojos definidos en la figura en mención.

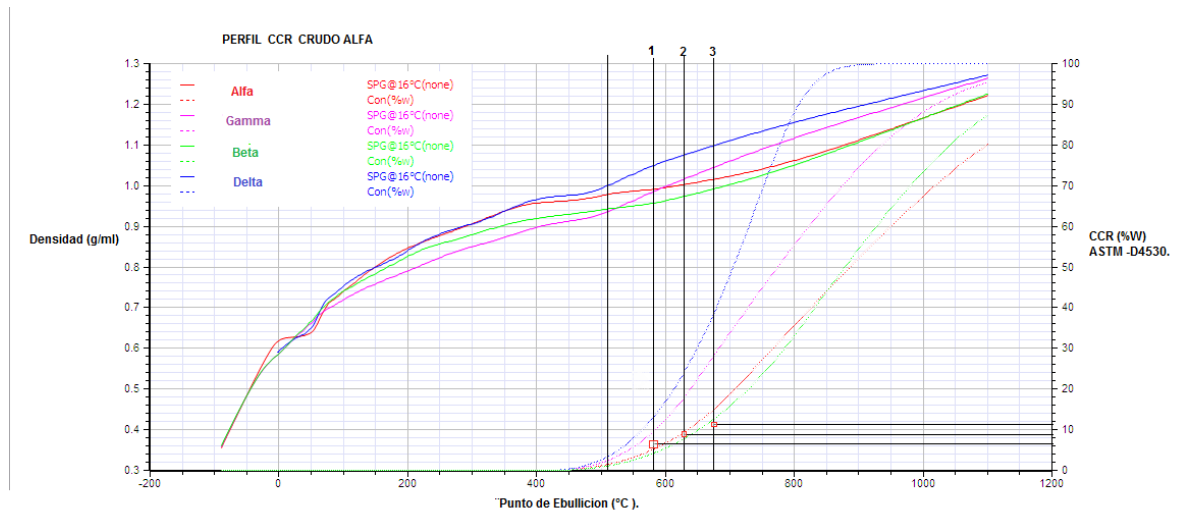


Figura 80. Perfil de CCR para el crudo Alfa calculado por CM y comparado con los cortes obtenidos en DMPD.

### 11.3.2.3.-Estimación Contenido de residuo carbón conradson en el F.V Beta.

En la Tabla 70 se relacionan los valores medidos (ASTM D-4530) y calculados (C.M) para los tres cortes obtenidos del fraccionamiento del F.V Beta a las respectivas Tdm referenciadas.

Tabla 70.- Determinación de CCR para los cortes obtenidos del procesamiento del FV Beta en DMPD.

Corte	Intervalo (°C)	TDM	AET-ICP MOLDIST	CCR medido. ASTM D-4530 (%w).	CCR calculado. ASTM D-4530(%w).
1	520-607.19	292	607,19	5,9	6,2
2	520-644.19	320	644,19	7,5	9,2
3	520-686.19	350	686,19	9	14,5

En la Figura 81 es ilustrada la función de distribución del contenido de carbón micro del crudo Beta la cual fue construida de manera experimental hasta el intervalo 520°AET, de igual modo para el intervalo 520-1100°AET fue construida con CM. Los valores experimentales obtenidos de las mediciones realizadas de CCR (ASTM D-4530) son incluidos en la figura en mención, y son representados por los puntos en color verde para los tres cortes realizados en el fraccionamiento del F.V Beta los cuales son representados por las líneas verticales 1, 2 y 3.

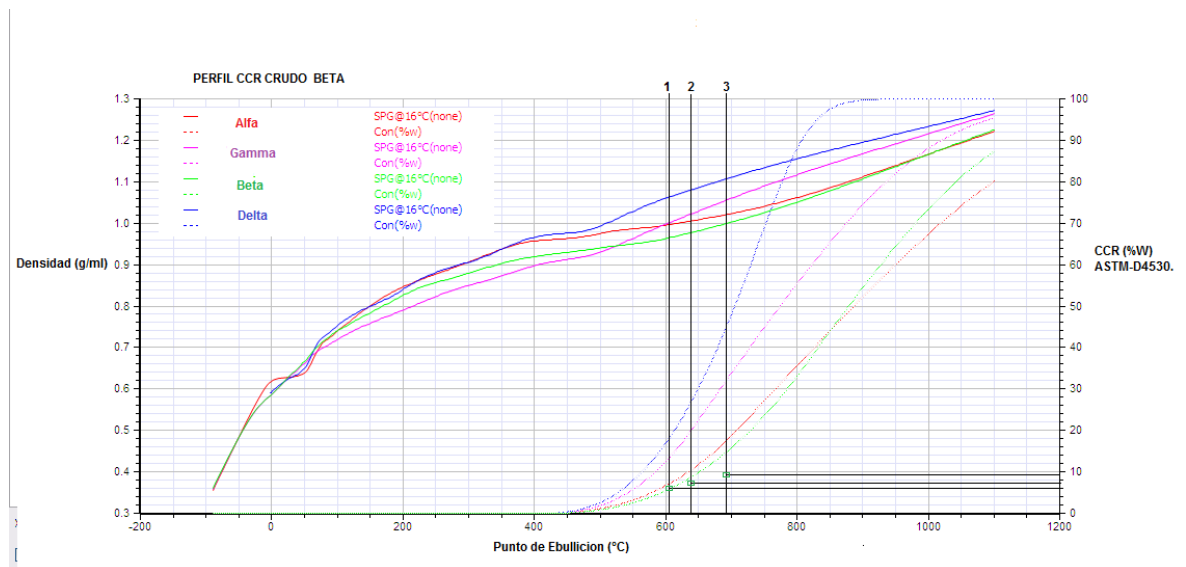


Figura 81.- Perfil de CCR para el crudo BETA calculado por CM y comparado con los cortes obtenidos en DMPD.

### 11.3.2.4.-Estimación del contenido de residuo carbón micro en el F.V Gamma.

En la Tabla 71 son relacionados los valores medidos (ASTM D-4530) y calculados (C.M) para los tres cortes obtenidos del fraccionamiento del F.V Gamma.

Tabla 71. Determinación de CCR para los cortes obtenidos del procesamiento del FV Gamma en DMPD.

Corte	Intervalo (°C)	TDM	AET-ICP MOLDIST	CCR medido. ASTM D-4530 (%w).	CCR calculado. ASTM D-4530(%w).
1	550-607.19	292	607,19	7.65	13
2	550-663.53	334	663,53	9.8	26
3	550-656.19	350	686,19	11.1	32

En la Figura 82 se ilustra la función de función de distribución para el contenido de CCR en el Crudo Gamma la cual fue realizada de manera experimental en las fracciones obtenidas hasta 550°C, la estimación de CCR en el intervalo 550-1100°AET fue realizada por el Software C.M® con licencia para Ecopetrol S.A. Los valores medidos (ASTM D-4530) de CCR son incluidos en la Figura en mención y son identificados por puntos de color morado, a su vez los cortes realizados son referenciados en la figura en mención por líneas verticales definidas como 1, 2 y 3 respectivamente.

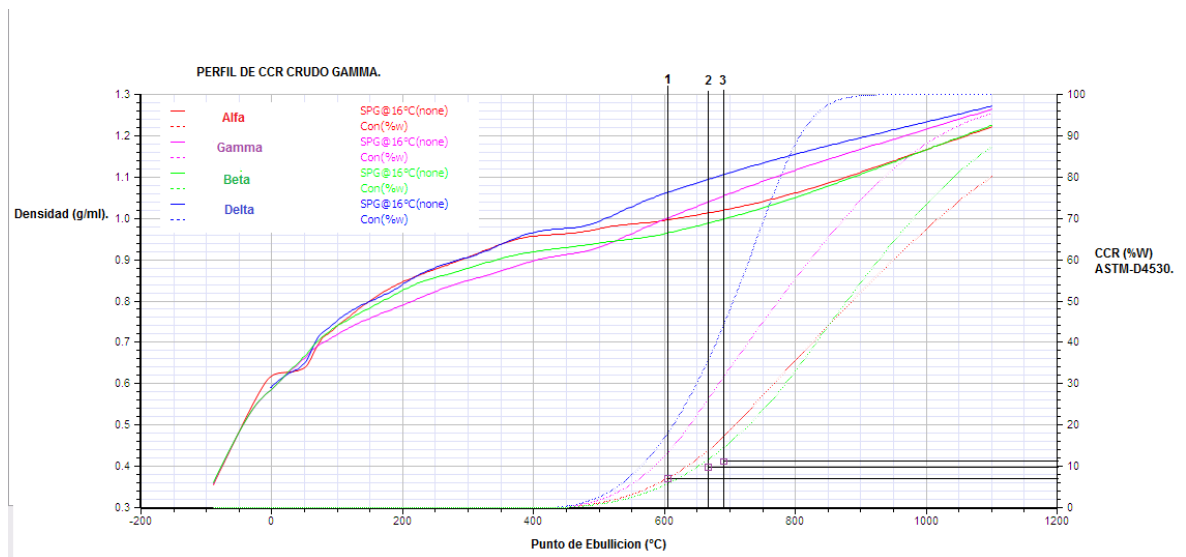


Figura 82.- Perfil de CCR para el crudo Gamma calculado por CM y comparado con los cortes obtenidos en DMPD.

De los resultados obtenidos referentes al contenido de CCR en los crudos caso estudio se puede evidenciar:

- Para el F.V Alfa se aprecian diferencias significativas entre el valor de CCR calculado y medido para el tercer corte realizado a un valor de Tdm correspondiente a 350°C cuantificado en 5,9(%w). Resultado que confirma un menor contenido medido de CCR respecto al calculado.

- Para el F.V Beta se aprecian diferencias significativas entre el valor de CCR calculado y medido para el segundo y tercer corte realizados a valores de Tdm correspondientes a 320 y 350°C cuantificadas en 1,7 y 5,5 (%w) respectivamente. Resultados que confirman el contenido de CCR menor que el calculado, cuantificado en los valores descritos.
- Para el F.V Gamma se aprecian diferencias significativas entre el valor de CCR calculado y medido en los tres cortes realizados a valores de Tdm correspondientes a 292, 334 ,350°C y cuantificadas en 5,35, 16,2, 20,9(%w) Respectivamente. Resultado que confirman el contenido de CCR menor que el calculado, cuantificado en los valores descritos.

Los resultados permiten evidenciar que el contenido de carbón micro es menor que el calculado, lo cual es importante teniendo en cuenta que valores altos de CCR indican baja calidad de la fracción y por ende menor contenido de hidrogeno, lo que dificulta el procesamiento en unidades de refinación que procesaran cargas con estas características [Riazi M. (2005)]. La transformación química del fondo de vacío a fracciones de valor agregado como lo son destilados medios y gasóleos, es realizado en un esquema de refinación convencional empleando procesos térmicos o catalíticos, donde la formación de Coque es un proceso limitante, motivo por el que diversos autores han incluido en sus modelos determinísticos la formación de coque, el cual puede ser asociado con el contenido de CCR en F.V. Teniendo en cuenta que el CCR es una medida de la cantidad de carbón que puede llegar a ser convertido en coque a determinadas condiciones experimentales, se han desarrollado modelos matemáticos que buscan explicar cómo la formación de coque puede afectar la transferencia de masa y cracking térmico durante el proceso de refinación de coking para el fondo y fracciones de Atabasca [Radmanesh R et. al., (2007)].

En este orden de ideas, teniendo en cuenta que el contenido de CCR medido en las fracciones obtenidas en los cortes referenciados en las tablas 69,71,71 para los fondos caso estudio es menor que el actualmente estimado por el software Crude Manager® desarrollado por Spiral Software® con licencia para Ecopetrol S.A. Permite analizar, que para el caso particular de menor contenido de CCR en las fracciones obtenidas al ser empleadas en procesos térmicos o catalíticos, sería posible obtener mayores rendimientos de destilados o fracciones de interés, al existir menor contenido de CCR (%w) que podría llegar a ser convertido a Coque a determinadas condiciones operacionales como se mostró en los estudios realizados por Radmanesh R. et. al., (2007) donde se analizó la influencia de la formación de coque en los rendimientos de las fracciones de interés para el proceso térmico Coking. Lo anterior permite dimensionar la importancia que representa el tener valores reales y un contenido menor en hasta un 20,9%w en el contenido de CCR como fue el caso para el F.V Gamma en el tercer corte, al igual que las demás fracciones obtenidas en DMPD para un esquema de refinación en el que las fracciones del fondo de vacío son la carga para procesos térmicos y catalíticos.

De igual manera, el contenido de CCR es definida como una función directa de compuestos asfálticos con elevados puntos de ebullición, una de las principales características de los F.V es su contenido asfáltico [Riazi M. (2005)]. Los asfaltenos son insolubles en n-alcanos de bajo peso molecular, como es el caso del n-pentano; el conocimiento de insolubles en n-pentano es de importancia para procesos de refinación como Viscorreduccion, Desasfaltado, hidrodesulfuración para estimación y evaluación de rendimientos al igual que la calidad de las fracciones de interés que puedan ser obtenidas en los procesos mencionados.

En lo que respecta a caracterización química, se evidenció en cuanto al contenido de azufre elemental total(%w) y residuo de carbón conradson(%w) disminuciones significativas en cuanto a su contenido se refiere lo que se refleja en aumento en la capacidad de procesamiento en procesos físicos de refinación, sin tener en cuenta la distribución de otra propiedad de interés como lo son la distribución de metales que afectan directamente los procesos de conversión catalítica, se podría pensar en que se generarían beneficios en cuando a procesamiento de estas cargas bajo las condiciones consideradas anteriormente a condiciones más severas lo que significa tener una mayor capacidad de procesamiento y conversión a destilados de interés lo que redundaría en el costo beneficio para este tipo de fracciones como se mostró en los estudios realizados por Nuncira S et. al., (2013) donde la dieta de crudos de la refinería de Barrancabermeja junto con el assay tradicional (empleando un recorte de hasta 537,7°C) permitieron el cargue en la unidad Topping U200 de la refinería de Barrancabermeja hasta 176.409 barriles en promedio para los meses de julio, agosto y septiembre de 2013; pero realizando el cargue de acuerdo al assay extendido, la cantidad de carga de crudo de la refinería sería de 181.885 barriles para el mismo periodo de tiempo en la misma unidad. De modo que el aumento de carga a procesar se ve reflejado en la diferencia entre al assay tradicional y el extendido en 5476 barriles.

## **12.- Recomendaciones.**

En el transcurso del desarrollo de esta investigación fue modelado, diseñado y construido el primer prototipo nacional de destilador molecular de configuración película descendente, con el financiamiento del Centro de Investigación e Innovación de Ecopetrol S.A -Instituto Colombiano del Petróleo (ICP), en el marco de los proyectos: Nuevos esquemas de refinación & Upgrading –Tecnologías emergentes para crudos pesados.

El prototipo desarrollado se realizó con la motivación hacia el desarrollo de un sistema que superara las limitaciones y mejorara notoriamente el destilador importado existente modelo KD-06 fabricado por Chemtech Services de USA y UIC GmbH.

Teniendo en cuenta que el DMPD modelo KD-06 imposibilita el procesamiento de fracciones Extra pesadas (fondos de vacío) de particulares crudos pesados Colombianos.

En el sistema construido se contemplaron factores como: diseño, geometría, capacidad de procesamiento, autonomía asociada al sistema de control concebido, eficiencia de separación, aumento en temperaturas de corte, construcción y redimensionamiento para ampliación de capacidad del sistema de vacío, variabilidad en modos de operación entre otros. Por lo tanto, se lograron superar con este prototipo las limitaciones evidenciadas en los aspectos mencionados, generando durante el desarrollo de esta investigación una herramienta competitiva, estratégica y valiosa en el ámbito del procesamiento de FV colombianos para el posterior desarrollo de una caracterización fisicoquímica detallada de crudos colombianos.

Lo anteriormente mencionado fue realizado teniendo en cuenta que se requiere una planta piloto particular para las necesidades del centro de innovación y desarrollo de Ecopetrol S.A, teniendo en cuenta que actualmente no se ofrece comercialmente una unidad con las especificaciones técnicas que se requieren para el procesamiento de fondos de vacío de crudos extra pesados colombianos. En la Figura 84 se ilustra a modo comparativo la unidad piloto empleada para el desarrollo de esta investigación al igual que el prototipo diseñado y construido para el desarrollo de posteriores estudios.



**Figura 83 . Prototipo importado empleado para el desarrollo de esta investigación Modelo KD-06 ( izquierda ) , Prototipo Nacional diseñado , desarrollado y construido ( Derecha).**

### 13. Conclusiones.

1. Se desarrolló una metodología para el fraccionamiento de F.V colombianos en DMPD, con base en diseños experimentales realizados para dos configuraciones Screening y Compuesto Central, tomando como variable de respuesta el porcentaje de destilado (%w). Lo anterior permitió, evaluar de manera objetiva en el proceso multivariado que define a DMPD la significancia de variables al igual que valores operacionales propios para el procesamiento de F.V. colombianos. Con el fin de garantizar un fraccionamiento estándar se redujo el proceso a una sola variable (Tdm), para lo cual se establecieron valores constantes a las variables del proceso que mostraron una significancia menor a la obtenida para la variable Tdm.
2. Al realizar el ajuste de los resultados experimentales al modelo lineal (Screening) y al modelo cuadrático (Compuesto central), se encontró una adecuada relación entre los resultados experimentales y los previstos por los modelos estadísticos planteados para cada F.V colombiano analizado. Así mismo, con los análisis de varianza realizados, fue posible verificar que los modelos lineales que relacionan las variables Tdm y Flujo obtenidos para los F.V caso estudio, fueron altamente significativos; teniendo en cuenta que la relación ( $MQR/MQr$ ) fue superior a 10 veces el valor de  $F_{2,8}$  tabulado para un 95% del nivel de confianza. Sin embargo, el diseño experimental Compuesto Central permitió evaluar la significancia absoluta entre los términos Tdm y Flujo para un modelo cuadrático, los análisis de varianza realizados para los tres F.V caso estudio permitieron reducir el sistema a una sola variable Tdm garantizando valores de la relación  $MQR/MQr$  superiores a 10 veces el valor de  $F_{2,8}$  tabulado para un 95% del nivel de confianza.
3. Con el fraccionamiento de los F.V de los crudos colombianos analizados se obtuvo una ganancia en el porcentaje de destilado para Alfa de 53, Beta 52 y Gamma de 43%(w) respectivamente. Lo que significa que es posible llegar a destilar cerca del 85%(w) de los crudos analizados empleando DMPD, donde con los métodos de destilación convencional de equilibrio líquido-vapor se tenían valores de hasta 40-50%(w), teniendo en cuenta que no era posible destilar el F.V. En consecuencia, el fraccionamiento del F.V además de extender la curva TBP, permitió la obtención de cortes representativos de interés que son objeto de estudios de caracterización. De igual manera los gasóleos generados y definidos como destilados pueden tener un valor agregado debido al efecto de la separación de las fracciones de residuos, logrando así la mayor cantidad de concentración de contenido de azufre, CCR y metales principalmente.
4. Se desarrolló una metodología para definir cada corte realizado en términos de su distribución de puntos de ebullición, para lo cual se estableció la AET que definen el FBP\* de cada corte efectuado en función de la variable significativa

de proceso Temperatura del Evaporador (Tdm). Como resultado fue propuesta la correlación AET-ICP.MOLDIST, la cual fue realizada empleando HT-Simdis-GC para la definición de los FPB de acuerdo a cada fracción. La desviación estándar de la repetibilidad del FBP\* se calculó empleando AET-ICP.MOLDIST obteniendo como resultado 15 °C, lo cual evidenció una respuesta satisfactoria teniendo en cuenta que los resultados de validación para la correlación propuesta fueron inferiores al valor de desviación estándar de repetibilidad calculado

5. La investigación desarrollada confirmó la no aplicabilidad de las correlaciones existentes en la literatura FRAMOL y DESTMOL para estimación de AET en DMPD modelo KD-06 en el fraccionamiento de F.V colombianos, al igual de la necesidad del planteamiento de la correlación AET-ICP.MOLDIST. Lo anterior teniendo en cuenta que cada correlación referenciada fue elaborada según las geometrías y condiciones operacionales propias de los DMPD empleados para el fraccionamiento de F.V de crudos brasileros.
6. Se desarrolló una metodología que permitió evaluar las funciones de probabilidad (FDP) que mejor se ajustaban a las curvas TBP de fondos de vacío, dando como resultado que la función de Weibull Extreme (W.E) podía representar un 90% de la totalidad de los datos de las 75 curvas TBP de fondos de vacío empleadas. La evaluación fue objetiva empleando coeficientes de regresión ( $R^2$ ), desviación estándar (SD) y menor suma de errores cuadrados (RMSE). Posterior a esto fueron realizadas las extensiones de las curvas TBP para los crudos caso estudio en el intervalo de 517- 686°AET empleando la FDP W.E y los cortes obtenidos en destilación molecular. Lo anterior permitió definir una tendencia real de la curva TBP para los puntos de extensión.
7. La caracterización física de la propiedad viscosidad dinámica (cP) obtenida experimentalmente en un reómetro rotacional con control de temperatura, permitió identificar un comportamiento reológico característico de los fluidos Pseudoplasticos en las fracciones de residuos tanto para fondos de vacío (F.V), como para Crudos reducidos (Creed). Este comportamiento reológico puede ser asociado a macro estructuras químicas propias de Resinas y Asfaltenos identificadas en los estudios realizados por Moreno et. al., (2011).
8. Con respecto a la propiedad física densidad, fue necesario desarrollar una metodología por dilución debido a que varias de las fracciones de residuos tienen un punto de fluidez superiores a 250°C. Los resultados obtenidos fueron satisfactorios logrando valores de repetibilidad y reproducibilidad de 0.0031 y 0.0061 g/ml respectivamente; valores que están incluso por debajo de los definidos en el estándar ASTM D-70. Los resultados de densidad muestran leves aumentos con variaciones en la variable Tdm; por lo cual considerando que la propiedad de densidad define el grado de aromaticidad, naftenicidad y

parafinidad de las muestras, se puede afirmar que la presencia de estas especies químicas aumentan en las corrientes de destilado y disminuyen en las corrientes de residuos como resultado del proceso de separación realizado en DMPD.

9. Se realizó una Caracterización Química que permitió cuantificar el contenido de azufre elemental (%w) y Residuo de carbón conradson (CCR) a las fracciones obtenidas del fraccionamiento de los F.V definidos como caso estudio. Se compararon las distribuciones de dichas propiedades en el intervalo 550°C - 686°C con y sin los cortes de destilación molecular, generados actualmente por el software C.M<sup>®</sup> con licencia para Ecopetrol S.A, permitiendo concluir que en términos generales las proyecciones efectuadas hasta el momento para el intervalo en mención donde no se tenían datos hasta ahora, fueron superiores dependiendo del corte respecto a aquellas realmente encontradas en valores de hasta 4000ppm y 20(%w) para el azufre y CCR respectivamente. En consecuencia, la información generada será de utilidad para los modelos de recortes de crudos en las refinerías colombianas en evaluaciones de procesamiento de cargas y de costo-beneficio.
  
10. La investigación desarrollada muestra que para el fraccionamiento de crudos y sus fracciones existen metodologías estándar ASTM definidas para el proceso de destilación, las cuales definen protocolos que posibilitan comparaciones entre laboratorios para la misma prueba y por ende una construcción acertada de curvas TBP. Sin embargo, para el fraccionamiento de F.V no se tiene un protocolo estándar establecido, el cual se hace necesario teniendo en cuenta que los resultados en la estimación de AET y el fraccionamiento de cada F.V varían dependiendo de las geometrías de construcción de los destiladores empleados al igual que los valores y variables operacionales empleados que definen la procesabilidad de determinadas cargas. Lo anterior permite poner en consideración las metodologías de fraccionamiento desarrollada, al igual que la estimación de AET en función de las condiciones de proceso, con el fin de evaluar una propuesta de metodología estándar para el fraccionamiento de fondos de vacío utilizando la destilación molecular configuración película descendente.
  
11. La experimentación realizada durante el desarrollo de esta investigación en el prototipo importado de DMPD modelo KD-06, permitió evidenciar limitaciones en la planta piloto para el procesamiento de particulares F.V, razón por la cual se diseñó y construyó el primer prototipo nacional de DMPD, el cual se constituirá como una herramienta valiosa para el fraccionamiento de cargas extrapesadas colombianas.

## **Bibliografía.**

ALTGELT, K.H. y BODUSZYNSKI, M.M. "Composition and Analysis of Heavy Petroleum Fractions". New York: Marcel Dekker, 1994. 495 p.

ADAO, B., DIAS, J.C.M., Silva, P.F.R. y Faro, M.S. "Método alternativo para ensayo de viscosidad dinámica en petróleo y derivados". EQUALAB 2005. Encuentro para evaluación de calidad de laboratorios. Memorias. Sao Paulo. 2005.

ARGIROV, G., IVANOV, S. y CHOLAKOV, G. "Estimation of crude oil TBP from crude viscosity". En: Fuel Volume 97, July 2012, Pages 358–365.

ANCHEYTA, J., SÁNCHEZ, S. y RODRÍGUEZ, M.A. "Kinetic modeling of hydrocracking of heavy oil fractions: A review". En: Catalysis Today Volume 109, Issues 1–4, 30 November 2005, Pages 76–92.

ALBOUDWAREJ, H., FELIX J. y TAYLOR, S. "Importance and origins of heavy oils". Schlumberger Magazine Oilfield Review. Fall, 2006.

BARROS, N.B, SCARMINO, I.S y BRUNKS, R.E. "Cómo realizar experimentos: Investigaciones y desarrollos de la ciencia en la industria". Campinas: Editora Unicamp, 2007. 480 p.

BATISTELLA, C.B, MORAES E.B. y WOLF MACIEL M.R. "Comparing centrifugal and falling film molecular stills using reflux and cascade for fine chemical separations" En: Computers & Chemical Engineering Volume 23, Supplement, 1 June 1999, Pages S767–S770.

BATISTELLA, C.B. "Tecnología de destilación molecular: Modelamiento matemático y obtención de datos experimentales aplicado a productos de química fina". Tesis Doctoral Campinas-Brasil. UNICAMP Facultad de Ingeniería Química, 1999. Pág 236-256.

BATISTELLA, C.B., SBAITE, P., WOLF, M., WINTER, A., GOMEZ, A., MEDINA, L. y KUNERT, R. "Heavy petroleum fractions Characterization: A new approach through molecular distillation". ENPROMER. 2005. Memorias. Costa Verde, RJ -Brazil.

BATISTELLA, C.B., W. MACIEL M.R. y MACIEL F., R. "Rigorous modeling and simulation of molecular distillators: Development of a simulator on condition of non ideality of the vapor phase". En: Computer and Chemical Engineering Volume 24, Issues 2–7, 15 July 2000, Pages 1309–1315.

BEHRENBRUCH, P. y DEDIGAMA, T. "Classification and characterization of crude oils based on distillation properties". En: Journal of Petroleum Science & Engineering Volume 57, Issues 1–2, May 2007, Pages 166–180.

CASTAÑEDA, L., MUÑOZ, J. y ANCHEYTA, J. "Current Situation of emerging technologies for upgrading of heavy oils". En: *Catalysis Today Volumes 220–222*, March 2014, Pages 248–273.

CASTAÑEDA, L.C., MUÑOZ, J.A. y ANCHEYTA, J. "Combined process schemes for upgrading of heavy petroleum". En: *Fuel Volume 100*, October 2012, Pages 110–127.

CALADO, M. et al. "Diseño de experimentos usando Statistica<sup>®</sup> Software by Statsoft". Rio de Janeiro - Brasil. *Epapers Servicios Editoriales*. 2003.

CUADROS, J., MACIEL F., RILHO, MACIEL M.R.W., BATISTELLA, C.B. y MEDINA, L. "Evaluation and Application of the Extended TBP Curves in Processing and Refining of Heavy Oil Fractions". En: *Computer Aided Chemical Engineering Volume 26*, 2009, Pages 195–200.

CHACÓN, M., BLANCO, C. y COMBARIZA, Y. "Asphaltene analysis by TLC MALDI-TOF-MS". 61 st Conference on Mass Spectrometry and Allied Topics. Tesis de Doctorado en Química – UIS. Minneapolis, Minnesota, USA. 2013.

CHEN, F., CAI, T., ZHAO, G., LIAO, X., GUO, L. y HU, X. "Optimizing conditions for the purification of crude octacosanol extract from rice bran wax by molecular distillation analyzed using response surface methodology". En: *Journal of Food Engineering Volume 70*, Issue 1, September 2005, Pages 47–53

CURTIS H., W. y BRULE, M.R. "Phase Behavior". Monograph Volume 20. SPE. Society of Petroleum Engineers Inc, Texas. 2000. pp 67-87, 195-120

CVENGROŠ, J., LUTIŠAN, J. y MICOV, M. "Feed temperature influence on the efficiency of a molecular evaporator". *Chemical Engineering Journal Volume 78*, Issue 1, 1 July 2000, Pages 61–67

EVANS, M., HASTINGS, N. y PEACOCK, B. *Statistical distributions*. Second edition. New York: John Wiley, 1993. Pág 75-85

FERREIRA, C., TAYAKOUT, M., GUIBARD, I., LEMOS, F., TOULHOAT, H. y RAMÔA R., F. "Hydrodesulfurization and hydrodemetallization of different origin vacuum residues: Characterization and reactivity". En: *Fuel Volume 98*, August 2012, Pages 218–228.

FREGORENTE, L.V., MORALES, E. B., MARTINS, P. F., BATISTELLA, C. B. y WOLF MACIEL, M.R. "Enrichment of natural products using an integrated solvent-free process: Molecular Distillation". 8th *Distillation & Absortion*. Londres, 2006. 684 p.

GARY, J.H., HANDEWERK, G.E. y KAISER, M.J. "Petroleum Refining: Technology and economics" Fifth ed. Boca Ratón, FL: CRC Press, Taylor & Francis Group; 2007. .

HECKERT, N. A. y FILLIBEN, J. NIST Handbook 148; NIST: Gaithersburg, MD, 2003.

HERMES M., A.L, PICOLOTO, R.S., DE AZEVEDO M., P., FLORES F., M., PEREIRA D.S., M, LOURENÇO G., R.C., MÜLLER, E.I. y MORAES F., E.M. "Total sulfur determination in residues of crude oil distillation using FT-IR/ATR and variable selection methods". En: Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy Volume 89, April 2012, Pages 82–87.

HSU, C.S. y Robinson P.R. "Practical Advances in petroleum Processing" Volume 1 and 2. New York, NY: Springer Science; 2006. .

KARIMI, A., SEMAGINA, N. y GRAY, M. "Kinetics of catalytic steam gasification of bitumen coke". En: Fuel Volume 90, Issue 3, March 2011, Pages 1285–1291.

KHORASHEH, F., KHALEDI, R. y GRAY, M. "Computer generation of representative molecules for heavy hydrocarbon mixtures" En: Fuel Volume 77, Issue 4, March 1998, Pages 247–253.

KRESSMAN, S., MOREL, F., HARLOE, V. y KASZTELAN, S. "Recent developments in fixed-bed catalytic residue upgrading". En: Catalysis Today Volume 43, Issues 3–4, 27 August 1998, Pages 203–215.

LABABIDI, H.M.S., CHEDAHEH, D., RIAZI, M.R., AL-QATTAN, A. y AL-ADWANI, H.A. "Prediction of product quality for catalytic hydrocracking of vacuum gas oil". En: Volume 90, Issue 2, February 2011, Pages 719–727.

LI, H., HU, C. y YOU, W. "Optimization of Process Parameters for Molecular Distillation Based on NN and GA". Energy Procedia Volume 17, Part A, 2012, Pages 770–775.

LUTIŠAN, J. y CVENGROŠ, J. "Mean free path of molecules on molecular distillation". En: The Chemical Engineering Journal and the Biochemical Engineering Journal Volume 56, Issue 2, January 1995, Pages 39–50.

LOPES, M.S., MACIEL F., R., WOLF MACIEL M. R. y MEDINA, L.C. "Extension of the TBP curve of petroleum Using the correlation DESTMOL". En: Procedia Engineering Volume 42, 2012, Pages 726–732.

LEÓN, A., PARRA, M. y GROSSO J. "Estimation of critical properties of typically colombian vacuum residue SARA fractions" En: Ciencia Tecnología & Futuro Vol 3, 2008, 13 p.

LEÓN, A., GUZMÁN, A. y LAVERDE, D. "Estudio de la reactividad de fondos de vacío y las fracciones obtenidas por las técnicas de destilación molecular y extracción supercrítica en los procesos de craking térmico y de adición de hidrógeno, usando espectrometría de ultra alta resolución FT-ICR-MS y otras técnicas complementarias".

Propuesta de Tesis Doctoral, Universidad Industrial de Santander, Escuela de Ingeniería Química. Bucaramanga-Colombia, 2013.

LIU, Y., GAO, L., WEN, L. y ZONG, B. "Recent advances in heavy oil hydroprocessing technologies". En: Recent Patents on Chemical Engineering Volume 2, 2009, Pages 22-36.

MACIEL F., R., BATISTELLA, C.B., SBAITE, P., WINTER, A., VASCONCELOS, J.G., WOLF MACIEL M. R., GOMES, A., MEDINA, L. y KUNERT, R. "Evaluation of atmospheric and vacuum residues using molecular distillation and optimization". En: Petroleum Science and Technology Volume 24, Issue 3-4, 2006, Pages 275-283.

MADHUSAN, K.R. "High-temperature simulated distillation cg analysis of petroleum residues and their products from catalytic upgrading over Co/Mo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>". En: Catalysis Today Volume 43, Issues 3–4, 27 August 1998, Pages 187–202.

MAXWELL & BONELL Correlation. "Experimental distillation determination to estimate AET at vacuum conditions for petroleum fractions. En: ASTM D-5236, ASTM International, 2012, pag 3.

Mc LAUGHLIN, M.P. "Compendium of Common Probability Distributions". Second Edition, V2.7. April, 2013. Disponible en: [http://www.causascientia.org/math\\_stat/Dists/Compendium.pdf](http://www.causascientia.org/math_stat/Dists/Compendium.pdf)

MONTGOMERY, D.C. "Design and analysis of experimentals" Fourth Edition. Arizona State University. Jhon Wiley & Sons Inc.1997. Pág 115-135.

MORALES, E., WOLF MACIEL, M.R. "Evaluación del proceso de destilación molecular para obtención de productos de alto valor agregado". Tesis de Maestría en Ingeniería Química, Unicamp, Sao Paulo. 2000.

MORENO, Diego., FIERRO, R. y GUZMÁN, A. "Estudio sobre la composición y la estructura de las fracciones obtenidas del fraccionamiento de fondos de vacío empleando destilación molecular por medio de RMN<sup>1</sup>H y <sup>13</sup>C". Tesis de Maestría en Ciencias Químicas, Universidad Nacional Bogotá (UNAL), Colombia. 2011.

MERDTRINAC, I. y ESPINAT, D. "Physicochemical characterization of petroleum Fractions: the state of the art". En: Oil & Gas Science and Technology. Volume 62, n. 1, 2007, p. 7–32.

NUNCIRA, S., GÓMEZ, J.M. y GUZMÁN, A. "Extensión predictiva de propiedades fisicoquímicas de assays de crudos colombianos" Tesis de Maestría Ingeniería Industrial, Universidad de los Andes, Bogotá-Colombia. 2013.

De BARROS NETO, B., SCARMINIO, I. S. y BRUNS, R. E. "*Como Fazer Experimentos - Pesquisae Desenvolvimento na Ciência e na Indústria*". 2nd. ed. Campinas - SP: Editora UNICAMP, 2003.

PALACIO, L., BLANCO, C. y COMBARIZA, Y. "Chemical Characterization and Molecular Weight Distribution from Distillation Products of Colombian Crude Oils By MALDI TOF-TOFI" 61 st Conference on Mass Spectrometry and Allied Topics, Minneapolis, Minnesota, USA. Tesis de Doctorado en Química - UIS. 2013.

PEREIRA, C. y PICÓN, H. "Desarrollo de un modelo para la evaluación de estabilidad de mezclas de crudos basado en el cálculo de parámetros de solubilidad por pseudo-componentes" Tesis de Maestría en Ingeniería Química, UIS. 2011.

RADMANESH, R., CHAN, E. y GRAY, M. "Modeling of mass transfer and thermal cracking during the coking of Athabasca Residues". En: Chemical Engineering Science Volume 63, Issue 6, March 2008, Pages 1683–1691.

RANA, M.S., SÁMANO, V., ANCHEYTA, J. y DIAZ, J. "A review of recent advances on process technologies for upgrading of heavy oils and residua". En: Fuel Volume 86, Issue 9, June 2007, Pages 1216–1231.

ROCHA, E. "Determinación experimental de Corrientes de proceso de destilación molecular en residuos de petróleo y extensión de curva PEV". Tesis de Maestría en Ingeniería Química, Unicamp. 2008.

RIAZI, M.R. "Characterization and properties of petroleum fractions" 1<sup>st</sup> ed. ASTM Manual Series, American Society of Testing and Materials. Kuwait University. Philadelphia, PA, 2005.

ROUSSIS, S.G. y FITZGERALD, W.P. "Gas chromatographic simulated distillation-mass spectrometry for the determination of the boiling point distributions of crude oils". En: Anal. Chem., 2000, 72 (7), pp 1400–1409.

SATOU, M., ITOH, D., HATTORI, H. y YOSHIDA, T. "Evaluation of ring size distribution in a heavy oil based on boiling point and molecular weight distributions". En: Fuel Volume 79, Issues 3–4, February 2000, Pages 339–348.

SAYTRO, M.A. y YARRANTON, H. "Oil characterization from simulation of experimental distillation data". En: Energy Fuels, 2009, 23 (8), pp 3960–3970.

SANTOS, P. "Extensión de curva de punto de ebullición verdadero para petróleos pesados nacionales a través del proceso de destilación molecular". Tesis de doctorado en Ingeniería Química. Unicamp. 2005.

SANCHEZ, S., ANCEYTA, J. y Mc CAFFEY, W. "Comparison of probably distributions for fitting Distillation Curves of Petroleum". En: Energy Fuels, 2007, 21 (5), pp 2955–2963.

SBAITE, P., BATISTELLA, C.B., WINTER, A., VASCONCELOS, C.J.G., WOLF MACIEL, M.R., MACIEL F., R., GOMES, A., MEDINA, L. y KUNERT, R. "True boiling

point extended curve of vacuum residue through molecular distillation” En: Petroleum Science and Technology Volume 24, Issue 3-4, 2006, pages 265-274.

SPEIGHT, J. “The chemistry and technology of petroleum”. Fourth Edition. New York: Marcel Dekker, 2007.

SPEIGHT, J. Chapter 7- Heavy feedstock refining –The future. “Heavy and Extra-Heavy Oil Upgrading Technologies”. Edition 1. The Boulevard, Langford Lane, Kidlington, Oxford, OX5 1GB, UK. Elsevier, 2013. Pages 149-162.

SPEIGHT, J. “Heavy and Extra-heavy Oil Upgrading Technologies”. The Boulevard, Langford Lane, Kidlington, Oxford, OX5 1GB, UK. First edition. Elsevier, 2013.

SPEIGHT, J. “The refinery of the future”. Edition 1. The Boulevard, Langford Lane, Kidlington, Oxford, OX5 1GB, UK. Elsevier, Gulf Professional Publishing, 2011.

SPEIGHT, J.G. y OZUM, B. “Petroleum Refining Processes”. New York, NY: Marcel Dekker, 2002.

SPEIGHT, J.G. “Handbook of Petroleum Analysis”. New York: John Wiley & Sons Inc., 2001. Page 43.

SCHIMIDT, V. “Defining heavy oil”. World oil. FindArticle.com. Disponible en: [http://findarticles.com/p/articles/mi\\_m3159/ai\\_n15979981/>:2010](http://findarticles.com/p/articles/mi_m3159/ai_n15979981/>:2010)

TARIFA, E. E., ERDMANN, E., HUMANA, D., FRANCO, S. y FUENTES, L. “Determinación de la curva de destilación Flash para cortes de petróleo utilizando simuladores comerciales”. En: Revista Ingeniería e Investigación. Volumen 28 No. 1, Abril 2008. Pag. 50 – 56.

TWU, C. H., CONN, J. y CUNNINGHAM J.R. “A generalized Vapor Pressure equation for heavy hydrocarbons”. En: Fluid Phase Equilibria Volume 96, 10 May 1994, Pages 19–31

VARTIVARIAN, D., y ANDRAWIS, H. “Delayed coking schemes are most economical for heavy-oil upgrading”. En: Oil and Gas Journal Volume 6, February 2006. Pages 52-56.

WANG, R.A., BAI, S., FAN, Y.H., HU, Y.X., LI, H. y ZHOU, M.L. “A method for separating petroleum heavy oil”. En: Chinese Patent, ZL 93117577.1. 2004.

WATSON, K.M., NELSON, E.F. y MURPHY G.B. “Characterization of petroleum fractions” En: Industrial and Engineering Chemistry Volume 27, 1935, pp.1460-1464.

WIEHE, I.A. “The pendant core building block model of petroleum residua”. En: Energy Fuels Volume 8, 1994, pp 536–544.

WINTER, A. y MACIEL WOLF, M.R. "Caracterización de fracciones ultrapesadas del petróleo nacional por medio del proceso de destilación molecular". Tesis de Maestría en Ingeniería Química. Unicamp, Sao Paulo, 2007.

ZHAO, S., XU, Z., XU, C. y CHUNG, K.H. "Feedstock characteristic index and critical properties of heavy crudes and petroleum residua". En: Journal of Petroleum Science and Engineering Volume 41, Issues 1–3, January 2004, Pages 233–242

ZÚÑIGA LINAN, L. "Modelamiento y simulación del proceso de destilación molecular y determinación experimental aplicada a residuos de petróleos brasileiros". Tesis de doctorado en Ingeniería Química. Unicamp, Sao Paulo, 2009.

ZHENGZHEN, Z., ZHANFEI, L. y LAODONG, G. "Chemical evolution of Macondo crude oil during laboratory degradation as characterized by fluorescence EEMs and hydrocarbon composition" Marine Pollution Bulletin, Volume 66, Issues 1–2, 15 January 2013, pages 164-175.

ZUÑIGA LIÑAN, L., NASCIMENTO LIMA, N.M., MANENTI, F., WOLF MACIEL, M.R. y MACIEL FILHO, R. y MEDINA, L.C. "Experimental campaign, modeling, and sensitivity analysis for the molecular distillation of petroleum residues 673.15 K+" En: Chemical Engineering Research and Design, Volume 90, 2012. Pages 243-258L.

## **15.- Referencias de procedimientos estándar (ASTM) Empleados.**

American Society For Testing And Materials ASTM D-4530 – "Standard test method for Determination of Carbon residue (Micro Method)". ASTM international, 2011, 2P.

American Society For Testing And Materials ASTM D-129, "Standard Test Method for Sulfur in Petroleum Products (General Bomb Method)", ASTM , West Conshohocken: ASTM international, 2005, 3P.

American Society For Testing And Materials ASTM D-1552, "Standard Test Method for Sulfur in Petroleum Products (High-Temperature Method)", West Conshohocken, 2007, 2P.

American Society for Testing and Materials ASTM D-70, "Standard Test Method for Density of Semi-Solid Bituminous Material (Pycnometer Method)". ASTM international, 2009, 3P.

American Society for Testing and Materials ASTM D-4052, "Standard Test Method for Density , Relative Density , and API Gravity of liquids by digital Density Meter. ASTM international, 2011, 3P.

American Society for Testing and Materials ASTM D-2892, "Standard Test Method for Distillation for crude Petroleum ( 15 Theoretical Plate Column )". ASTM international, 2012, 3P.

American Society for Testing and Materials ASTM D-5236, "Standard Test Method for Distillation of Heavy Hydrocarbon Mixtures (Vacuum Postill Method)". ASTM international, 2012, 3P.

American Society for Testing and Materials ASTM D-7169, "Standard Test Method for boiling point distribution of samples with residues such as crude oils and atmospheric and vacuum residues by high temperature gas chromatography". ASTM international, 2011, 3P.

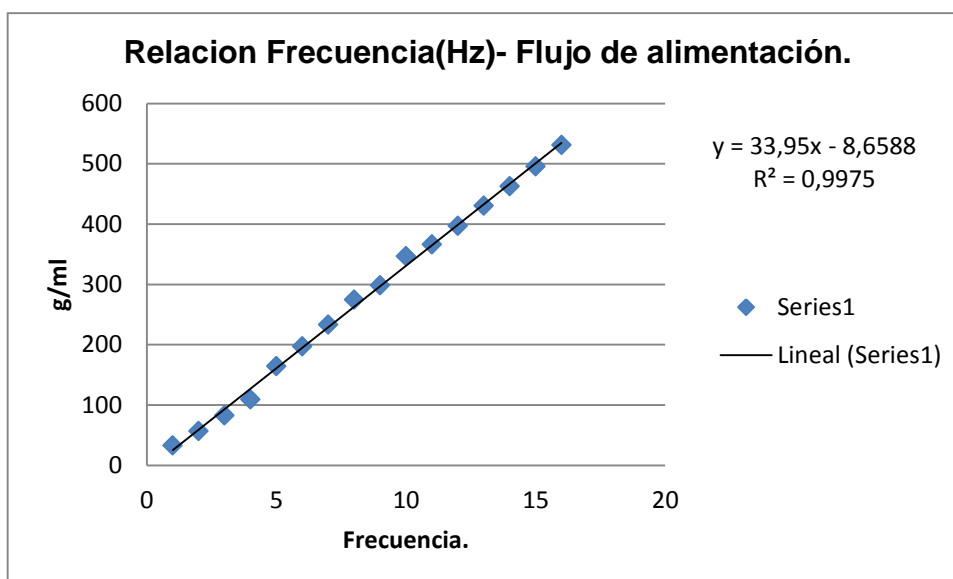
American Society for Testing and Materials ASTM D-7042, "Standard Test Method for Dynamic viscosity and Density of liquids by Stabinger Viscosimeter",ASTM international, 2013, 2-3P.

American Society for Testing and Materials ASTM D-1160,"Standard Test Method for Distillation of Petroleum Products at Reduced Pressure". ASTM international , 2013 pag 3-5.

## Anexos.

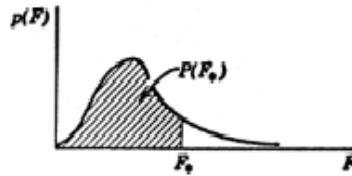
### 16.1.-Anexo A: Curva de calibración de la bomba de alimento relación Frecuencia (Hz) y Flujo másico.

Ensayos	Frecuencia (HZ)	flujo de alimentacion (g/min)	Flujo de alimentacion ml/min
1	1	32,86	37,34090909
2	2	56,66678378	64,39407248
3	3	82,95574586	94,26789303
4	4	109,1003953	123,9777219
5	5	164,3	186,7045455
6	6	197,16	224,0454545
7	7	233,02	264,7954545
8	8	274,63	312,0795455
9	9	298,49	339,1931818
10	10	346,6	393,8636364
11	11	366,46	416,4318182
12	12	396,82	450,9318182
13	13	430,18	488,8409091
14	14	462,79	525,8977273
15	15	495,4	562,9545455
16	16	531,26	603,7045455



16.2. Anexo B: Tablas de tabulación de test F para un nivel de confianza del 95%.

$$P(F \leq F_*) = P(F_*) = \int_0^{F_*} p(F) dF$$

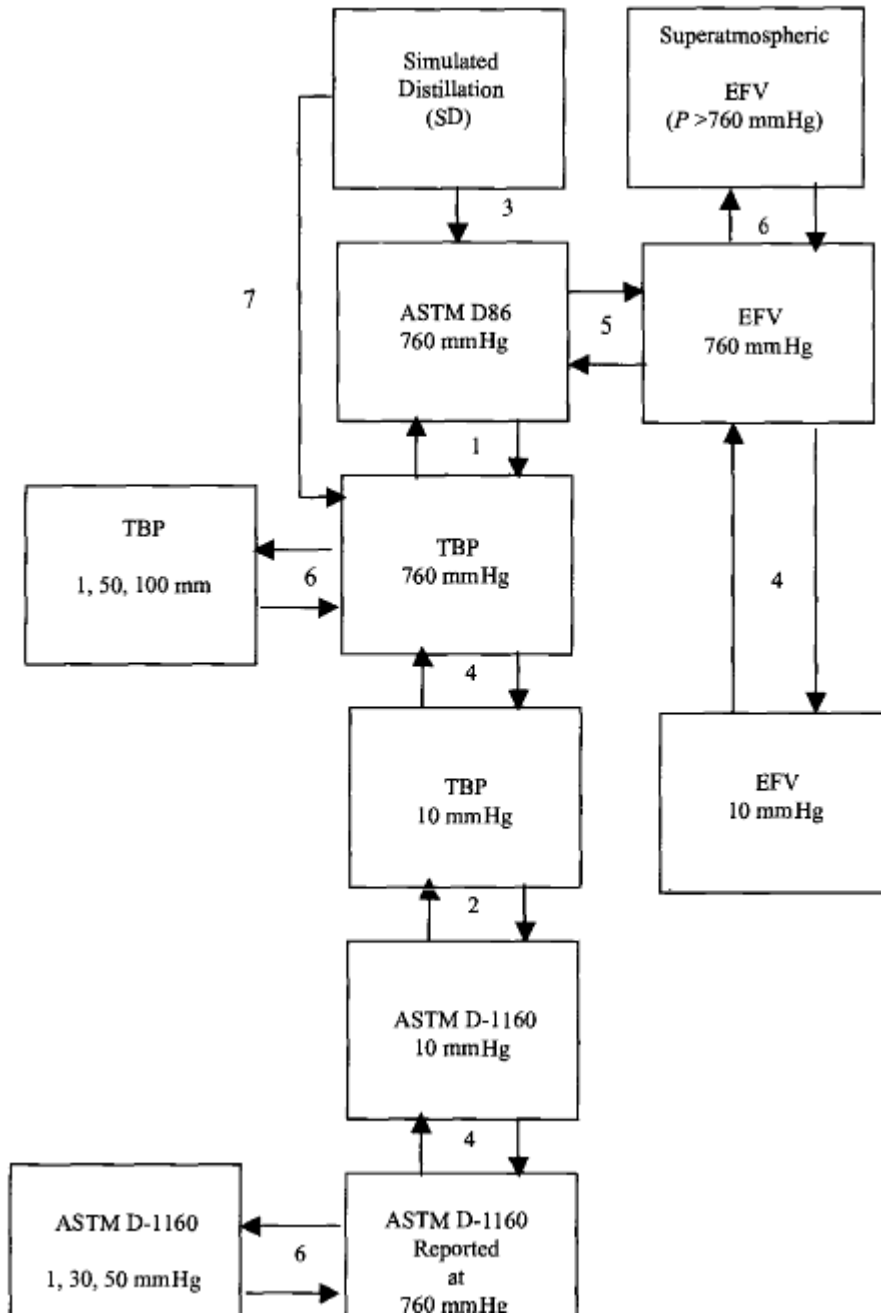


$P(F_*) = 0.95$

$\nu_2 \backslash \nu_1$	1	2	3	4	5	6	7	8	9
1	161.45	199.50	215.71	224.58	230.16	233.99	236.77	238.88	240.54
2	18.513	19.000	19.164	19.247	19.296	19.330	19.353	19.371	19.385
3	10.128	9.5521	9.2766	9.1172	9.0135	8.9406	8.8868	8.8452	8.8123
4	7.7086	6.9443	6.5914	6.3883	6.2560	6.1631	6.0942	6.0410	5.9988
5	6.6079	5.7861	5.4095	5.1922	5.0503	4.9503	4.8759	4.8183	4.7725
6	5.9874	5.1433	4.7571	4.5337	4.3874	4.2839	4.2066	4.1468	4.0990
7	5.5914	4.7374	4.3468	4.1203	3.9715	3.8660	3.7870	3.7257	3.6767
8	5.3177	4.4590	4.0662	3.8378	3.6875	3.5806	3.5005	3.4381	3.3881
9	5.1174	4.2565	3.8626	3.6331	3.4817	3.3738	3.2927	3.2296	3.1789
10	4.9646	4.1028	3.7083	3.4780	3.3258	3.2172	3.1355	3.0717	3.0204
11	4.8443	3.9823	3.5874	3.3567	3.2039	3.0946	3.0123	2.9480	2.8962
12	4.7472	3.8853	3.4903	3.2592	3.1059	2.9961	2.9134	2.8486	2.7964
13	4.6672	3.8056	3.4105	3.1791	3.0254	2.9153	2.8321	2.7669	2.7144
14	4.6001	3.7389	3.3439	3.1122	2.9582	2.8477	2.7642	2.6987	2.6458
15	4.5431	3.6823	3.2874	3.0556	2.9013	2.7905	2.7066	2.6408	2.5876
16	4.4940	3.6337	3.2389	3.0069	2.8524	2.7413	2.6572	2.5911	2.5377
17	4.4513	3.5915	3.1968	2.9647	2.8100	2.6987	2.6143	2.5480	2.4943
18	4.4139	3.5546	3.1599	2.9277	2.7729	2.6613	2.5767	2.5102	2.4563
19	4.3808	3.5219	3.1274	2.8951	2.7401	2.6283	2.5435	2.4768	2.4227
20	4.3513	3.4928	3.0984	2.8661	2.7109	2.5990	2.5140	2.4471	2.3928
21	4.3248	3.4668	3.0725	2.8401	2.6848	2.5727	2.4876	2.4205	2.3661
22	4.3009	3.4434	3.0491	2.8167	2.6613	2.5491	2.4638	2.3965	2.3419
23	4.2793	3.4221	3.0280	2.7955	2.6400	2.5277	2.4422	2.3748	2.3201
24	4.2597	3.4028	3.0088	2.7763	2.6207	2.5082	2.4226	2.3551	2.3002
25	4.2417	3.3852	2.9912	2.7587	2.6030	2.4904	2.4047	2.3371	2.2821
26	4.2252	3.3690	2.9751	2.7426	2.5868	2.4741	2.3883	2.3205	2.2655
27	4.2100	3.3541	2.9604	2.7278	2.5719	2.4591	2.3732	2.3053	2.2601
28	4.1960	3.3404	2.9467	2.7141	2.5581	2.4453	2.3593	2.2913	2.2360
29	4.1830	3.3277	2.9340	2.7014	2.5454	2.4324	2.3463	2.2782	2.2229

Calado M et. al.,(2003) pag 249.

16.3 Anexo C: Secuencia de interconversion para ASTM D-1160 a TBP a 760mmHg y Destilación simulada a TBP a 760mmHg.



Para convertir de ASTM D-1160 a TBP 760mmHg se debe realizar la secuencia de cálculos referenciados en Riazi M (2005):

Step 6. Conversión de ASTM D-1160 obtenida a presiones reducidas de 1, 30 y 50 mm Hg a ASTM D-1160.

$$T'_b = \frac{748.1QT}{1 + T(0.3861Q - 0.00051606)}$$

Donde dependiendo de la presión de operación (P) empleada es calculado el parámetro Q para calcular el reporte de ASTM D-1160 a 760mmHg.

$$Q = \frac{6.761560 - 0.987672 \log_{10} P}{3000.538 - 43 \log_{10} P} \quad (P < 2 \text{ mmHg})$$

$$Q = \frac{5.994296 - 0.972546 \log_{10} P}{2663.129 - 95.76 \log_{10} P} \quad (2 \leq P \leq 760 \text{ mmHg})$$

$$Q = \frac{6.412631 - 0.989679 \log_{10} P}{2770.085 - 36 \log_{10} P} \quad (P > 760 \text{ mmHg})$$

Step 4. Conversión de ASTM D-1160 a 760mmhg –ASTM D-1160 a 10 mmHg.

$$T(10 \text{ mmHg}) = \frac{0.683398T'_b}{1 - 1.63434 \times 10^{-4}T'_b}$$

Step 2. Conversión ASTM D-1160 a 10 mmHg - TBP 10 mmHg

$$\begin{aligned} \text{TBP}(100\%) &= \text{ASTM D 1160}(100\%) \\ \text{TBP}(90\%) &= \text{ASTM D 1160}(90\%) \\ \text{TBP}(70\%) &= \text{ASTM D 1160}(70\%) \\ (3.34) \quad \text{TBP}(50\%) &= \text{ASTM D 1160}(50\%) \\ \text{TBP}(30\%) &= \text{ASTM D 1160}(50\%) - F_1 \\ \text{TBP}(10\%) &= \text{ASTM D 1160}(30\%) - F_2 \\ \text{TBP}(0\%) &= \text{ASTM D 1160}(10\%) - F_3 \end{aligned}$$

Donde F1, F2 y F3 está dado por la diferencia de temperatura en la ASTMD-1160

$$F_1 = 0.3 + 1.2775(\Delta T_1) - 5.539 \times 10^{-3}(\Delta T_1)^2 + 2.7486 \times 10^{-5}(\Delta T_1)^3$$

$$F_2 = 0.3 + 1.2775(\Delta T_2) - 5.539 \times 10^{-3}(\Delta T_2)^2 + 2.7486 \times 10^{-5}(\Delta T_2)^3$$

$$F_3 = 2.2566(\Delta T_3) - 266.2 \times 10^{-4}(\Delta T_3)^2 + 1.4093 \times 10^{-4}(\Delta T_3)^3$$

$$\Delta T_1 = \text{ASTM D 1160}(50\%) - \text{ASTM D 1160}(30\%)$$

$$\Delta T_2 = \text{ASTM D 1160}(30\%) - \text{ASTM D 1160}(10\%)$$

$$\Delta T_3 = \text{ASTM D 1160}(10\%) - \text{ASTM D 1160}(0\%)$$

#### Step 4. Conversión de TBP a 10mmHg – TBP a 760mmHg.

$$T(10 \text{ mm Hg}) = \frac{0.683398T'_b}{1 - 1.63434 \times 10^{-4}T'_b}$$

#### Step 7. Conversión de Destilación Simulada a TBP 760mmHg

Teniendo presente que las TPB (50 Vol%) = SD (50 w%) [ Riazi MR (2005)]

Es posible estimar las TBP a partir de :

$$V_i = C * W_i^D$$

Dónde:

$V_i$  : Corresponde a la diferencia en temperatura TBP entre dos cortes.(°C o °K)

$W_i$  : Diferencias observadas en temperaturas SD entre dos coretes (°C o °K)

$C, D$  : Constantes de variación para cada punto de corte dadas en la tabla inferior

$i$	Cut point range, %	$C$	$D$	Maximum allowable $W_i$ , °C
1	100-95	0.03849	1.9733	15
2	95-90	0.90427	0.8723	20
3	90-70	0.37475	1.2938	40
4	70-50	0.25088	1.3975	40
5	50-30	0.08055	1.6988	40
6	30-10	0.02175	2.0253	40
7	10-0	0.20312	1.4296	20

**16.4.-Anexo D: Tabla de validación experimental para correlación AET-ICP.MOLDIST.**

	A1.1	A1.2	A1.3	A2.1	A2.2	A2.3	A3.1	A3.2	A3.3	A4.1	A4.2	A4.3
	<b>TDM</b>											
<b>% DE RECUPERACION EN PESO.</b>	305	305	340	305	340	334	350	292	324	320	320	314
<b>0,5</b>	481,6	482,9	496,7	489,9	492,4	460	452,9	409,6	414,6	490,8	430	439,8
<b>1</b>	499,1	499,2	507,5	498,5	501,2	475,7	477	428,5	433,9	499,1	448,4	458,8
<b>2</b>	508,1	508,3	516,8	506,4	509,5	497	498,9	447,7	454,3	507,1	468,3	477,1
<b>3</b>	513,2	513,5	522,5	511,2	514,7	507,5	509,8	459,3	466,7	512,3	479,8	487
<b>4</b>	516,9	517,3	526,5	514,8	518,6	515,5	518,1	467,8	475,5	516,4	488	493,3
<b>5</b>	519,8	520,4	529,9	517,7	521,8	521,7	524,3	474,4	482,5	519,8	494,5	497,6
<b>6</b>	522,4	522,9	532,8	520,2	524,6	526,5	529,1	479,8	488,4	522,7	499,5	500,6
<b>7</b>	524,5	525,1	535,4	522,4	527,1	530,6	533,2	484,6	493,6	525,3	503,7	503,1
<b>8</b>	526,5	527,1	537,8	524,5	529,4	534,1	536,8	488,8	497,9	527,6	507,4	505,2
<b>9</b>	528,3	528,8	539,9	526,3	531,6	537,3	540	492,6	501,7	529,8	510,9	507
<b>10</b>	529,9	530,5	542	528,1	533,6	540,1	542,9	496	505,1	531,8	514,1	508,7
<b>11</b>	531,4	532	543,9	529,7	535,5	542,7	545,6	498,9	508,3	533,7	517,1	510,3
<b>12</b>	532,9	533,5	545,8	531,3	537,3	545,1	548,3	501,6	511,4	535,5	519,9	511,8
<b>13</b>	534,2	534,9	547,6	532,8	539	547,5	550,7	504,2	514,3	537,2	522,4	513,3
<b>14</b>	535,5	536,2	549,4	534,2	540,7	549,8	553	506,5	517,1	538,9	524,8	514,7
<b>15</b>	536,8	537,4	551,1	535,6	542,4	551,9	555,2	508,8	519,8	540,5	527	516
<b>16</b>	537,9	538,6	552,8	536,9	544	554	557,2	511,1	522,3	542	529,1	517,4
<b>17</b>	539,1	539,8	554,4	538,2	545,6	555,9	558,9	513,2	524,6	543,6	531,2	518,7
<b>18</b>	540,2	540,9	556	539,5	547,2	557,6	560,7	515,3	526,9	545	533,1	520
<b>19</b>	541,2	542	557,5	540,7	548,8	559,2	562,3	517,3	529	546,6	534,9	521,3
<b>20</b>	542,3	543,1	558,9	541,9	550,4	560,7	563,9	519,3	531,1	548	536,7	522,6
<b>21</b>	543,3	544,1	560,2	543,1	551,9	562,2	565,4	521,1	533,1	549,5	538,4	523,8
<b>22</b>	544,3	545,2	561,6	544,3	553,4	563,6	566,9	522,9	535	551	540,1	525
<b>23</b>	545,3	546,2	562,9	545,4	554,9	565	568,2	524,6	536,9	552,4	541,7	526,3
<b>24</b>	546,2	547,2	564,3	546,6	556,4	566,4	569,6	526,2	538,7	553,8	543,2	527,6
<b>25</b>	547,2	548,2	565,6	547,8	557,7	567,6	570,9	527,8	540,4	555,2	544,8	528,8
<b>26</b>	548,2	549,2	566,8	548,9	559,1	568,8	572,1	529,3	542,2	556,5	546,4	530,1
<b>27</b>	549,1	550,2	568	550,1	560,4	570	573,4	530,8	543,8	557,8	547,9	531,4
<b>28</b>	550,1	551,1	569,2	551,2	561,7	571,2	574,6	532,3	545,5	559,1	549,4	532,6

29	551	552,1	570,4	552,3	563	572,4	575,8	533,7	547,2	560,4	551	533,9
30	551,9	553	571,5	553,4	564,3	573,5	577,1	535,1	548,9	561,6	552,4	535,2
31	552,8	553,9	572,7	554,5	565,6	574,6	578,4	536,5	550,6	562,9	553,9	536,4
32	553,7	554,8	573,9	555,6	566,8	575,7	579,6	537,8	552,2	564,1	555,3	537,7
33	554,5	555,7	575	556,7	568	576,9	580,8	539,1	553,8	565,4	556,7	539
34	555,4	556,6	576,2	557,6	569,2	578	582	540,4	555,4	566,6	558	540,3
35	556,2	557,4	577,4	558,6	570,4	579,1	583,2	541,6	557	567,7	559,3	541,6
36	557	558,2	578,6	559,6	571,6	580,2	584,3	542,8	558,4	568,9	560,6	542,9
37	557,8	559	579,7	560,5	572,8	581,3	585,5	544,1	559,9	570	561,9	544,2
38	558,6	559,8	580,9	561,5	574	582,4	586,7	545,3	561,3	571,1	563,2	545,5
39	559,3	560,6	582,1	562,4	575,2	583,5	587,8	546,5	562,7	572,3	564,4	546,9
40	560,1	561,4	583,2	563,4	576,5	584,6	589	547,8	564,1	573,4	565,7	548,3
41	560,9	562,2	584,4	564,3	577,8	585,6	590,1	549	565,6	574,5	566,9	549,7
42	561,6	563	585,6	565,3	579,1	586,7	591,3	550,2	566,9	575,7	568,1	551,1
43	562,4	563,8	586,7	566,2	580,4	587,8	592,4	551,4	568,2	576,9	569,2	552,5
44	563,1	564,6	587,9	567,1	581,7	588,8	593,5	552,7	569,5	578,1	570,4	554
45	563,9	565,4	589,1	568	582,9	589,9	594,6	553,8	570,8	579,2	571,6	555,4
46	564,6	566,2	590,3	568,9	584,2	590,9	595,7	555	572,1	580,4	572,7	556,8
47	565,4	566,9	591,4	569,7	585,5	592	596,8	556,2	573,4	581,6	573,9	558,2
48	566,1	567,6	592,6	570,6	586,7	593	597,9	557,3	574,7	582,8	575	559,6
49	566,8	568,4	593,7	571,5	588	594	599	558,3	576	584,1	576,2	561
50	567,5	569,1	594,9	572,4	589,2	595	600	559,4	577,3	585,3	577,4	562,4
51	568,2	569,9	596	573,3	590,5	596	601,1	560,5	578,6	586,5	578,6	563,8
52	568,9	570,6	597,2	574,2	591,7	597	602,2	561,6	579,9	587,7	579,8	565,2
53	569,6	571,4	598,3	575	593	598,1	603,3	562,6	581,2	588,9	581	566,6
54	570,3	572,1	599,5	576	594,2	599,1	604,4	563,7	582,5	590,2	582,2	567,9
55	571	572,9	600,7	577	595,5	600,1	605,5	564,8	583,8	591,4	583,4	569,3
56	571,7	573,6	601,9	577,9	596,7	601,1	606,6	565,8	585,1	592,6	584,5	570,6
57	572,4	574,4	603,2	578,9	598	602,1	607,8	566,8	586,3	593,8	585,7	571,9
58	573,1	575,2	604,5	579,9	599,2	603,1	608,9	567,8	587,6	595	586,8	573,3
59	573,9	576	605,7	580,8	600,5	604,2	610	568,8	588,8	596,2	588	574,6
60	574,6	576,8	607	581,8	601,8	605,2	611,2	569,8	590,1	597,3	589,1	576
61	575,3	577,6	608,3	582,8	603,1	606,2	612,3	570,8	591,4	598,5	590,3	577,5
62	576,1	578,4	609,5	583,8	604,5	607,3	613,5	571,8	592,6	599,8	591,5	579
63	576,9	579,2	610,7	584,7	605,8	608,3	614,7	572,9	593,9	601	592,7	580,5
64	577,7	580	612	585,7	607,1	609,4	615,8	573,9	595,1	602,3	593,8	582
65	578,6	580,9	613,3	586,6	608,5	610,5	617	574,9	596,3	603,6	595	583,5
66	579,4	581,7	614,6	587,6	609,8	611,6	618,2	575,9	597,6	604,9	596,1	585
67	580,2	582,6	615,9	588,6	611,1	612,7	619,4	577	598,9	606,2	597,3	586,5
68	581,1	583,5	617,2	589,6	612,4	613,8	620,6	578	600,2	607,5	598,5	588,1

69	581,9	584,4	618,6	590,6	613,8	614,9	621,8	579,1	601,5	608,8	599,7	589,6
70	582,8	585,3	620	591,6	615,1	616,1	623	580,2	602,9	610,1	600,9	591,2
71	583,7	586,2	621,4	592,6	616,7	617,2	624,2	581,2	604,3	611,4	602,2	592,8
72	584,6	587,2	622,8	593,6	618,3	618,4	625,4	582,3	605,7	612,8	603,6	594,4
73	585,5	588,1	624,2	594,6	619,9	619,5	626,6	583,4	607,2	614,1	604,9	596
74	586,4	589,1	625,7	595,6	621,5	620,7	627,8	584,5	608,6	615,5	606,2	597,6
75	587,3	590,2	627,1	596,7	623	621,9	629,1	585,9	610	617	607,6	599,2
76	588,3	591,2	628,6	597,7	624,5	623,1	630,3	586,7	611,5	618,4	609	600,9
77	589,3	592,3	630,1	598,8	626	624,3	631,6	587,8	613	620	610,3	602,5
78	590,3	593,3	631,6	599,9	627,5	625,5	632,9	589	614,5	621,5	611,7	604,2
79	591,4	594,4	633,1	601,1	629	626,8	634,2	590,1	616	623	613,2	606
80	592,5	595,5	634,6	602,2	630,5	628	635,6	591,3	617,6	624,6	614,6	607,7
81	593,6	596,7	636,2	603,4	632,1	629,3	637	592,5	619,3	626,3	616,1	609,5
82	594,7	597,9	637,7	604,7	633,6	630,6	638,4	593,8	621	628	617,7	611,3
83	595,9	599,2	639,4	605,9	635,3	632	639,9	595	622,6	629,6	619,3	613,2
84	597,2	600,6	641,1	607,2	637	633,4	641,5	596,3	624,3	631,1	620,9	615,1
85	598,6	602,1	643	608,5	638,8	634,8	643,2	597,6	626	632,7	622,6	617,1
86	600,1	603,7	645	609,9	640,6	636,3	644,9	599	627,8	634,3	624,2	619,2
87	601,7	605,3	647,1	611,3	642,6	637,9	646,8	600,5	629,6	636,2	626	621,4
88	603,5	607,2	649,1	612,8	644,6	639,6	648,6	602,2	631,4	638,2	627,8	623,5
89	605,5	609	651,2	614,3	646,7	641,4	650,4	603,9	633,4	640,3	629,6	625,7
90	607,8	611,1	653,4	616,1	649	643,3	652,4	605,7	635,4	642,6	631,6	627,9
91	610,3	613,3	655,6	618,2	651,4	645,5	654,3	607,7	637,7	644,9	633,7	630,2
92	613,3	615,9	657,9	620,3	653,8	647,7	656,3	609,8	640,1	647,5	635,9	632,6
93	617	618,8	661,1	622,7	656,2	650	658,8	612,2	642,7	650,2	638,4	635,2
94	621,9	622,4	664,7	625,1	659,3	652,6	662,1	614,8	645,6	653,3	641,3	638,1
95	629,1	626,6	668,7	627,9	663,6	655,2	665,8	617,9	648,8	656,5	644,5	641,4
96	642,7	631,9	672,9	631,2	668,8	658,5	670,1	621,6	652,7	661,1	648,3	645,3
97	701,1	639,1	678,9	635,4	675,2	663,5	674,8	626	657	667,3	653,1	649,8
98	708,9	651,3	686,4	641,5	686,5	669,9	682,5	632,1	663,7	674,9	659,5	655,2
99	718,2	675,5	697	652,8	714,8	679,5	693,4	642,9	674,3	686,2	672,2	665,2
99,5	720,1	698,5	701,1	665,1	715,2	687,3	703	655,2	683,9	692,7	683,3	674,3
<b>AET ICP MOLDIST (2013).</b>	<b>624.0</b>	<b>624.0</b>	<b>671.9</b>	<b>624.0</b>	<b>671.9</b>	<b>663.5</b>	<b>686.1</b>	<b>607.1</b>	<b>649.6</b>	<b>644.1</b>	<b>644.1</b>	<b>636.0</b>
	<b>7</b>	<b>7</b>	<b>6</b>	<b>7</b>	<b>6</b>	<b>3</b>	<b>9</b>	<b>9</b>	<b>7</b>	<b>9</b>	<b>9</b>	<b>7</b>
<b>FRAMOL ( SANTOS et Al 2005)</b>	<b>639.9</b>	<b>639.9</b>	<b>694.7</b>	<b>639.9</b>	<b>694.7</b>	<b>684.5</b>	<b>712.2</b>	<b>622.1</b>	<b>668.4</b>	<b>662.1</b>	<b>662.1</b>	<b>653.0</b>
	<b>8</b>	<b>8</b>	<b>0</b>	<b>8</b>	<b>0</b>	<b>8</b>	<b>5</b>	<b>7</b>	<b>2</b>	<b>8</b>	<b>8</b>	<b>8</b>
<b>DESMOL ( LOPEZ et Al 2011)</b>	<b>710.3</b>	<b>710.3</b>	<b>761.2</b>	<b>710.3</b>	<b>761.2</b>	<b>752.8</b>	<b>774.9</b>	<b>690.5</b>	<b>738.4</b>	<b>732.6</b>	<b>732.6</b>	<b>723.7</b>

**DISTRIBUCION DE PUNTOS DE EBULLICION PARA FRACCIONES DE DESTILADOS DE LOS FONDOS DE VALIDACION PARA LA CORRELACION AET-ICP-MOLDIST.**