

**METODOLOGÍA PARA LA PREDICCIÓN Y EXTENSIÓN DE LAS CURVAS DE
DESTILACIÓN DE LOS FONDOS DE VACÍO USANDO FUNCIONES DE
PROBABILIDAD**

PAOLA ANDREA RIAÑO NAVARRO

**UNIVERSIDAD INDUSTRIAL DE SANTANDER
FACULTAD DE INGENIERIAS FISICOQUÍMICAS
ESCUELA DE INGENIERÍA QUÍMICA
BUCARAMANGA**

2015

**METODOLOGÍA PARA LA PREDICCIÓN Y EXTENSIÓN DE LAS CURVAS DE
DESTILACIÓN DE LOS FONDOS DE VACÍO USANDO FUNCIONES DE
PROBABILIDAD**

PAOLA ANDREA RIAÑO NAVARRO

Trabajo de grado presentado como requisito para optar por el título de

INGENIERO QUIMICO

Director

ADAN YOVANI LEÓN BERMUDEZ, M. Sc.

Codirector

DIONISIO ANTONIO LAVERDE CATAÑO, Ph.D.

**UNIVERSIDAD INDUSTRIAL DE SANTANDER
FACULTAD DE INGENIERIAS FISICOQUÍMICAS**

ESCUELA DE INGENIERÍA QUIMICA

BUCARAMANGA

2015

DEDICATORIA

A Dios, por darme la sabiduría, la calma y oportunidad para culminar mis estudios con éxito.

A mis padres y mi hermana por todo su amor, paciencia y apoyo incondicional.

Paola Andrea Riaño Navarro

AGRADECIMIENTOS

A el M.Sc. Adán León por su continua colaboración y dirección en todo momento, y por brindarme el apoyo necesario para crecer tanto profesional como personalmente.

Agradezco al doctor Dionisio Laverde por su colaboración y paciencia durante el desarrollo de este trabajo.

Al GIC del Parque Tecnológico Guatiguará, por la colaboración en los estudios realizados.

A la Universidad Industrial de Santander, a la Escuela de Ingeniería Química y a su grupo de docentes responsables de mi formación integral como ingenieras químicas.

A todas las personas que de una u otra forma contribuyeron en la realización de este trabajo de investigación. Finalmente, a nuestro grupo de animalitos, por todas las experiencias y aventuras compartidas.

CONTENIDO

1. INTRODUCCIÓN	13
2. METODOLOGÍA EXPERIMENTAL.	18
2.1. EVALUACIÓN DE LAS FDP PARA LA SELECCIÓN Y AJUSTE DE LA CURVA TBP.	19
2.2 OBTENCIÓN DE LOS MODELOS PARA TEMPERATURAS DE EBULLICIÓN.	21
2.3 VALIDACIÓN DE LOS MODELOS.	21
2.4 EXTENSIÓN Y COMPARACIÓN DE CURVAS TBP	21
3. RESULTADOS Y ANÁLISIS.....	23
3.1 SELECCIÓN DE LA FUNCIÓN DE PROBABILIDAD.....	23
3.2 MODELOS OBTENIDOS PARA LAS TEMPERATURA DE EBULLICIÓN	24
3.3 VALIDACIÓN DE LOS MODELOS DE TEMPERATURA.	26
3.4 VALIDACIÓN DE LA EXTENSIÓN Y PREDICCIÓN DE LAS CURVAS DE DESTILACIÓN.....	27
3.4.1 COMPORTAMIENTO DESDE T_{50} HASTA FBP	28
3.4.2 EXTENSIÓN DE LA CURVA TBP HASTA EL FBP DE LOS MALTENOS	29
4. CONCLUSIONES.	33
RECOMENDACIONES.....	34
REFERENCIAS.....	35
BIBLIOGRAFIA.....	38
ANEXOS	41

LISTA DE FIGURAS

	Pág.
Fig. 1 Descripción global de las etapas del proceso.	18
Fig. 2 Comportamiento del AIC para muestras aleatorias.....	23
Fig. 3 Comportamiento del BIC para muestras aleatorias.....	24
Fig. 4 Coeficiente de correlación Muestra 2	27
Fig. 5 Comportamiento del modelo desde el T50 hasta el FBP Muestra 2	28
Fig. 6 Predicción y extensión de la curva de destilación de la muestra 2.....	30
Fig. 7 Extensión con maltenos de la muestra 2..	31
Fig. 8 Extensión de la muestra 2 y sus comparaciones.....	31
Fig. 7 Comportamiento del modelo desde el T50 hasta el FBP. Muestra 47.	42

LISTA DE TABLAS

	Pág.
Tabla 1. Funciones de probabilidad a evaluar.....	19
Tabla 2. Modelos para calcular las temperaturas de ebullición.....	25
Tabla 3. Valores de %AAD y R2 para las curvas TBP de las diferentes zonas de validación.	29

LISTA DE ANEXOS

	Pág.
ANEXO A. ¿POR QUÉ LAS FUNCIONES DE PROBABILIDAD VAN DE 0 A 1?. 41	
ANEXO B. METODOLOGÍA PARA EXTENDER CURVA TBP FRACCIONES DE LAS FRACCIONES SAR..... 43	
ANEXO C. VALIDACIÓN DE LOS MODELOS DE TEMPERATURAS..... 45	
ANEXO D COMPORTAMIENTO DEL MODELOS DESDE EL T ₅ HASTA EL FBP DEL FONDO DE VACÍO..... 46	
ANEXO E. PREDICCIÓN Y EXTENSIÓN DE LA CURVA DE DESTILACIÓN CON LA FDP. 47	
ANEXO F. CURVAS TBP DE LAS FRACCIONES SAR..... 48	
ANEXO G. CURVA RECONSTRUIDA A PARTIR DE FRACCIONES SAR..... 49	

RESUMEN

TITULO: METODOLOGÍA PARA LA PREDICCIÓN Y EXTENSIÓN DE LAS CURVAS DE DESTILACIÓN DE LOS FONDOS DE VACÍO USANDO FUNCIONES DE PROBABILIDAD*

AUTOR: RIAÑO NAVARRO PAOLA ANDREA**¹

PALABRAS CLAVES: Fondos de vacío, funciones de probabilidad, Weibull Extreme, peso molecular.

DESCRIPCIÓN:

El uso de las funciones de probabilidad para la predicción de curvas de destilación de crudos ha sido implementado en diferentes estudios de caracterización para los procesos de refinación del petróleo. El estudio de cuatro funciones de probabilidad (Weibull Xtreme, Weibull, Kumaraswamy y Riazzi), fue analizado en este trabajo para analizar la capacidad de ajuste de las funciones a las curvas de destilación de los fondos de vacío. Luego de analizar los datos experimentales fue seleccionada la función de probabilidad Weibull Extreme como la mejor función de predicción considerando los parámetros estadísticos de estimación AIC (Akaike Information Criterion), BIC (Bayesian information criterion) y el coeficiente de correlación R^2 . Con el fin de cubrir un amplio intervalo de composiciones se seleccionaron cincuenta y cinco (55) muestras de fondos de vacío provenientes de mezclas de crudos. Los parámetros de la función de probabilidad Weibull Extreme fueron ajustados a partir de propiedades fisicoquímicas sencillas de medir como, carbón conradson y análisis composicional SARA (saturados, aromáticos, resinas y asfaltenos). Una vez encontrada la función de probabilidad con mayor capacidad de ajuste para los datos de las curvas TBP (True Boiling Point), se realizó la extensión de las curvas hasta el FBP (Final Boiling Point) de sus maltenos. El método propuesto es una herramienta adecuada para describir la tendencia de las curvas de destilación y ofrece un enfoque práctico en términos de clasificación de fondos de vacío.

*Proyecto de grado. Modalidad Investigación

** Facultad de Ingenierías Fisicoquímicas. Escuela de Ingeniería Química.

Director: Adan Yovani León Bermudez. Ingeniero Químico. M. Sc. Codirector: Dionisio Laverde Cataño. Ingeniero metalúrgico. Ph. D

ABSTRACT

TITLE: METHODOLOGY FOR THE PREDICTION AND EXTENSION OF CURVES OF DISTILLATION OF VACUUM RESIDUE USING PROBABILITY FUNCTIONS.*

AUTHOR: RIAÑO NAVARRO PAOLA ANDREA**

KEY WORDS: Crude oil residue, probability functions, Weibull Extreme, molecular weight.

DESCRIPTION:

The use of the probability functions for the prediction of crude distillation curves has been implemented in different characterization studies for refining processes. The study of four functions of probability (Weibull extreme, Weibull, Kumaraswamy and Riazi), was analyzed in this work for the fitting of curves of distillation of vacuum residue. After analyzing the experimental data was selected the Weibull extreme function as the best prediction function, the fitting capability of the best function was validated considering as criterions of estimation the AIC (Akaike Information Criterion), BIC (Bayesian information Criterion), and correlation coefficient R^2 . To cover a wide range of composition were selected fifty-five (55) vacuum residue derived from different hydrocarbon mixture of crudes. The parameters of the probability function Weibull Extreme were adjusted from simple measure properties such as Conradson Carbon ²Residue (CCR), and compositional analysis SARA (saturates, aromatics, resins and asphaltenes). Once you found the probability function with greater capacity for data adjustment for TBP(True Boiling Point) curves, it was performed extension curves to FBP (Final Boiling Point) of the maltenes. The proposed method is an appropriate tool to describe the tendency of distillation curves and offers a practical approach in terms of classification of vacuum residue.

*Thesis

**Physicochemical Engineering Department. Chemical Engineering School.

Advisor: Adan Yovani León Bermúdez. Chemical Engineer, M.Sc. Co-Advisor: Dionisio Laverde Cataño Ph. D

1. INTRODUCCIÓN

Una vez extraído el crudo y pasado por su etapa de desalación (lavado de agua con soda) con el fin de disminuir la corrosión ácida, es enviado a las refinerías donde se realiza su fraccionamiento utilizando torres de destilación. De manera general, las refinerías en el mundo llevan a cabo el proceso de destilación del petróleo en dos unidades, los cuales son comúnmente conocidos como la torre atmosférica y la torre de vacío. En la primera unidad donde ocurre el proceso de destilación atmosférica, el petróleo es separado en diferentes fracciones, algunas son comercializadas directamente y otras son sometidas a otros procesos dentro de la refinería. Posteriormente, los residuos que se obtienen de la destilación atmosférica, llamados residuos atmosféricos, son procesados en una unidad de destilación al vacío; en esta torre se separan otras fracciones de petróleo, aprovechando el hecho de que al disminuir la presión disminuye también el punto de ebullición de los líquidos, ya que si se le suministra mucho calor para intentar vaporizarlas estas pueden descomponerse^[1]; estas unidades están diseñadas para operar en condiciones termodinámicas adecuadas para destilar las fracciones pesadas del crudo sin que se produzca la descomposición térmica de los mismos. Para lograrlo se disminuye la presión de operación hasta alcanzar presiones absolutas de 20 mm Hg en la zona de carga de la columna de destilación^[2]. Los productos típicos de un sistema de destilación (destilación atmosférica y al vacío) son el Gas Licuado de Petróleo (GLP), Nafta Ligera, Media y Pesada, Queroseno, Diesel, Gasóleo, Gasóleo Ligero de Vacío, Gasóleo Pesado de Vacío y Residuo de Vacío^[3].

Los fondos de vacío, también conocidos como residuos de vacío, son el producto más pesado que se puede obtener en el proceso de destilación al vacío, estos fondos tienen como característica un punto de ebullición superior a los 525°C. La naturaleza del fondo de vacío depende del crudo de origen y su rendimiento puede alcanzar cifras superiores al 45% en volumen^[5]. Estas cargas son consideradas

como una mezcla compleja constituida por un gran número de componentes y su tratamiento está relacionado con la estructura química de sus especies. Por tanto, los fondos de vacío están constituidos por hidrocarburos parafínicos y naftenicos hasta hidrocarburos aromáticos policondensados que varían dentro de un amplio intervalo de pesos moleculares. Además, contienen altas cantidades de heteroátomos como azufre, nitrógeno y oxígeno que dan lugar a la formación de grupos funcionales como aldehídos, ácidos carboxílicos, tiofenos, bases nitrogenadas, entre otros ^[4].

La gran demanda de los productos obtenidos en el proceso de refinación de los crudos convencionales ha generado una escasez de los mismos, razón por la cual la industria petrolera ha tenido que implementar nuevas herramientas y tecnologías para el aprovechamiento de los crudos pesados. Anteriormente esto no había sido una opción debido al alto costo de refinación y producción que estos implican como consecuencia de su naturaleza, ya que poseen altas densidades ($^{\circ}\text{API} < 20$ ^[16]), alta viscosidad entre otras propiedades que exigen un mayor esfuerzo en el proceso de refinación generando más costos de energía y servicios industriales.

Hasta el momento los fondos de vacío han sido empleados como subproductos de poco valor agregado; sin embargo, debido a la disminución de crudos livianos, la industria petrolera se está enfocando en darle un mejor aprovechamiento, y poder implementarlos en la producción de combustibles ligeros entre otros productos de alto valor agregado ^[6]. Para dar un uso adecuado de cualquier crudo es fundamental su caracterización, ya que así las refinerías tienen el conocimiento previo de los rendimientos que se obtendrán mediante el proceso refinación.

Uno de los métodos de caracterización es la curva de destilación TBP (*True Boiling Point*); que proporciona información de la composición de materias primas y productos relacionados a procesos de refinación del petróleo ^[7], para crudos pesados la curva TBP se realiza mediante estándares regidos por la ASTM

(*American Society for Testing and Materials*), y se emplean los métodos ASTM D1160 y ASTM D7169 ^[17]. El método ASTM D1160 explica el mecanismo detallado para trabajar en columnas de baja presión como lo son las columnas de destilación al vacío que operan entre 1 y 50 mm de Hg.

A nivel de laboratorio es utilizada la cromatografía de gases (SimDist); que caracteriza los productos y fracciones del petróleo, permitiendo así la rápida determinación de su distribución en el intervalo de ebullición. Las muestras son analizadas en una columna cromatográfica, la cual separa los hidrocarburos en orden a sus puntos de ebullición. Estos son correlacionados con los tiempos de retención a través de una curva de calibración obtenida por una corrida bajo las mismas condiciones de una mezcla conocida de hidrocarburos, usualmente n-alcenos, cubriendo así el rango esperado de la muestra. Los resultados son reportados como una correlación entre los puntos de ebullición y los porcentajes de muestra eluidos desde la columna ^[8].

Existen métodos ASTM basados en esta técnica: ASTM D2887-97, la cual aplica a las fracciones de petróleo cuyo punto final de ebullición (*FBP*, por sus siglas en inglés *Final Boiling Point*) es de 538°C ^[9]. Para el caso de los fondos de vacío que poseen un punto de ebullición superior a los 525°C se emplea el método ASTM D7169, que determina la distribución del intervalo de ebullición de muestras con residuos atmosféricos y al vacío del petróleo crudo ^[10].

En los procesos de refinación de petróleo es importante conocer los datos de las curvas de destilación, ya que son un parámetro clave en la caracterización de las corrientes del petróleo y la mejora en los márgenes de beneficio de las refinerías ^[2]. Los fondos de vacío con altas concentraciones de resinas y asfaltenos tienen la limitación sobre el rendimiento destilado, en donde algunos de los fondos de vacío que poseen estas composiciones tienen curvas TBP con puntos finales de ebullición cerca del 50% en volumen destilado, razón por la cual no se pueden obtener los valores para el 70 y 90% de destilado para la sintonización de las

condiciones de operación. Para tales fracciones es importante que los valores de las temperaturas en estos puntos porcentuales de destilación, puedan estimarse a partir de los datos disponibles ^[11]. Para este fin, se pueden emplear funciones de probabilidad que ayuden a predecir tales puntos a partir de las propiedades conocidas.

El objetivo principal de este trabajo consistió en predecir la curva de destilación de los fondos de vacío utilizando funciones de probabilidad. Con el propósito de encontrar una función con la capacidad de mejor ajuste aceptable para la predicción de la curva de destilación de los fondos de vacío, se evaluaron 4 funciones de probabilidad; Weibull extreme, Weibull, Kumaraswamy y Riazi, en estudios previos de comparaciones de funciones de distribución de probabilidad para ajuste de curvas de destilación de crudos ^[12], estas funciones han sido las que han representado con mayor exactitud las tendencias de las curvas de destilación. Para cubrir un amplio rango de composiciones se seleccionaron 55 fondos de vacío provenientes de mezclas de crudos.

Cuando se trata de trabajar con modelación estadística es fundamental la elección del modelo, es decir, seleccionar dentro de un conjunto de modelos alternativos el más apropiado para el conjunto disponible de datos ^[13]. Por medio de criterios estadísticos se evaluó la capacidad predictiva de las funciones de probabilidad que permitieron desarrollar un modelo de predicción para las curvas TBP. Los criterios a utilizar para evaluar la capacidad predictiva de las funciones y escoger la mejor función fueron: AIC (*Akaike Information Criterion*) y BIC (*Bayesian Information Criterion*); siendo de uso frecuente para la selección de modelos, es válido agregar que han sido utilizados en estudios previos para la comparación de capacidad ajuste de curvas de destilación ^[12, 14,15].

De manera general este proyecto se desarrolló en tres etapas principales: en la primera etapa, se seleccionó un grupo de muestras para la calibración del modelo y otro grupo para la validación del mismo, se compararon los resultados de

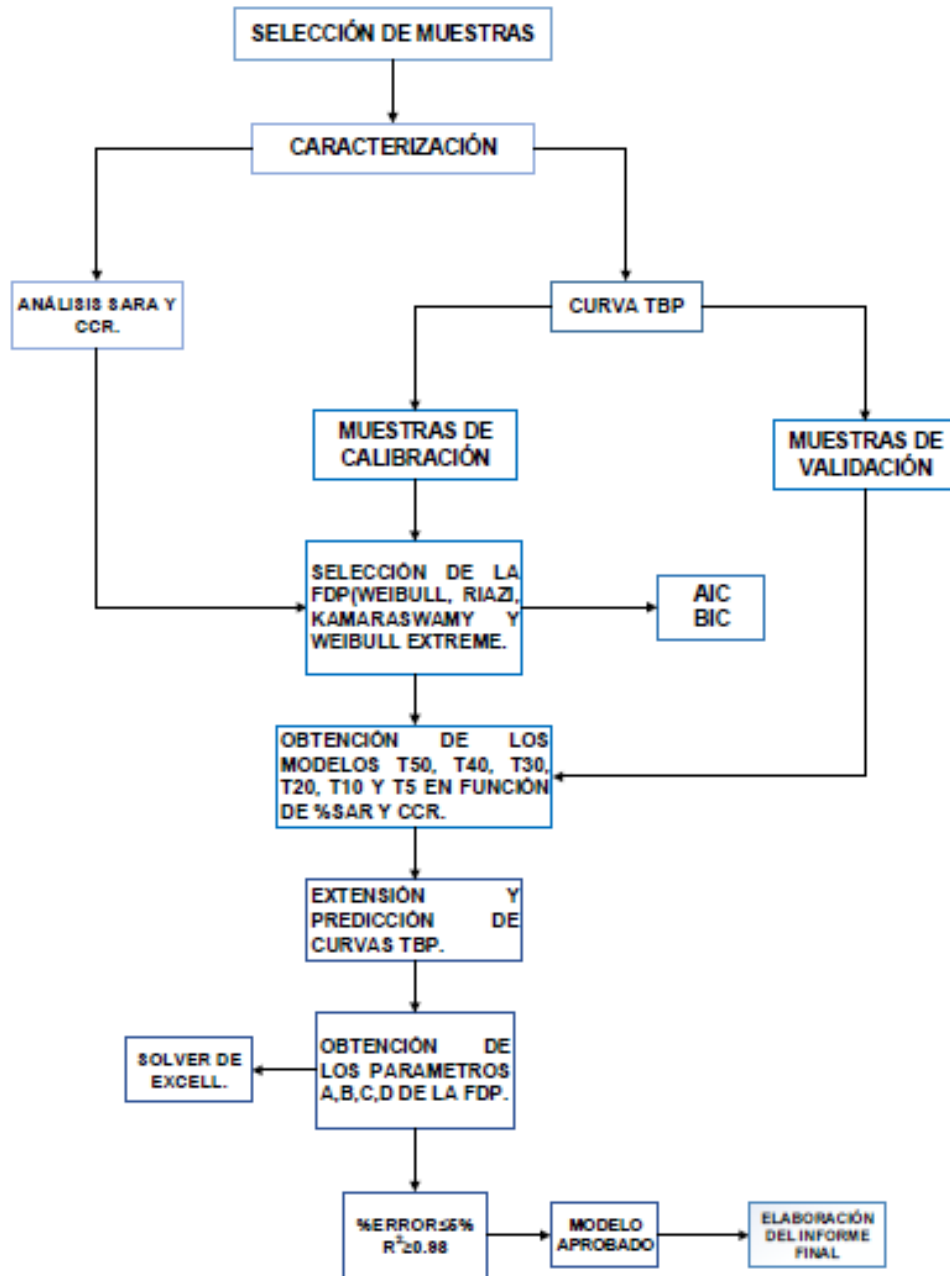
extensión de curvas TBP para un set de fondos de vacío y sus fracciones obtenidas usando funciones de probabilidad y análisis estadístico. En la segunda etapa se obtuvieron los modelos para la predicción de temperaturas al 5, 10, 20, 30, 40 y 50% de destilado a partir de las propiedades SAR y CCR.

Una vez obtenidos los modelos de temperatura se inició la tercera etapa; en esta se ajustaron los parámetros de la función de probabilidad seleccionada por medio de la herramienta Solver de Excel. Finalmente, se validaron los modelos desarrollados para el set de muestras seleccionadas a partir de sus propiedades fisicoquímicas. Posteriormente, se realizó la correspondiente extensión de la curva de destilación hasta el 90% de destilado de las muestras de validación. En estudios previos se ha demostrado que hasta con tres puntos conocidos de la curva de destilación es posible extender la curva de destilación para productos del petróleo ^[11]. Con la metodología propuesta en esta investigación es posible determinar las tendencias de las curvas de destilación de fondos de vacío en tiempos de respuesta en el orden de unos pocos minutos con resultados satisfactorios, aun cuando los datos experimentales disponibles son muy limitados.

2. METODOLOGÍA EXPERIMENTAL.

El propósito de esta sección consiste en describir las fases desarrolladas para evaluar y corroborar los resultados de extensión de las curvas TBP de los fondos de vacío usando funciones de probabilidad.

Fig. 1 Descripción global de las etapas del proceso.



Se seleccionaron 55 fondos de vacío provenientes de mezclas de crudos, posteriormente se tomaron 50 muestras para calibración de los modelos T_5 , T_{10} , T_{20} , T_{30} , T_{40} y T_{50} y 5 muestras restantes para la validación de los modelos encontrados.

Para llevar a cabo el siguiente trabajo de investigación, se realizó una previa caracterización de las muestras de fondos de vacío utilizando los métodos estandarizados por la ASTM.

2.1. EVALUACIÓN DE LAS FDP PARA LA SELECCIÓN Y AJUSTE DE LA CURVA TBP.

En el proceso de comparación y selección de la función de probabilidad con mayor ajuste de las curvas TBP de fondos de vacío, fue necesario el uso de criterios estadísticos. Para cumplir con este propósito se seleccionaron las funciones de probabilidad Weibull Extreme, Riazi, Weibull y Kumaraswamy ^[12], las funciones a estudiar están descritas en la siguiente tabla:

Tabla 1. Funciones de probabilidad a evaluar.

FUNCIÓN	ECUACIÓN
WEIBULL EXTREME	$\frac{T - A}{B} = \left[\ln \left(\frac{1}{1 - x^{1/D}} \right) \right]^{1/C}$
RIAZI	$\frac{T - T_0}{T_0} = \left[\frac{A}{B} \ln \left(\frac{1}{1 - x} \right) \right]^{1/B}$
KUMARASWAMY	$\frac{T - A}{B - A} = \left[1 - (1 - x)^{1/D} \right]^{1/C}$
WEIBULL	$\frac{T - A}{B} = \left[\ln \frac{1}{1 - x} \right]^{1/C}$

- Se llevó la temperatura de las curvas TBP a una forma adimensional con el fin de que todos los valores de temperaturas estuvieran entre los valores de cero y uno por medio de la siguiente ecuación (Ver Anexo A):

$$\theta_i = \frac{T_i - T_0}{T_l - T_0} \quad (1)$$

Donde θ_i es la temperatura adimensional, T_i es la temperatura media de ebullición actual, y T_0 y T_l son temperaturas de referencia, que para el desarrollo de este trabajo fueron 150°C y 750°C, respectivamente.

- Para el criterio de optimización de los parámetros de las funciones de probabilidad se utilizó la minimización de la suma residual de cuadrados definidos por la ecuación 2.

$$RSS = \sum (y_{exp,i} - y_{cal,i})^2 \quad (2)$$

Donde $y_{exp,i}$ y $y_{cal,i}$ son las fracciones en peso experimentales y calculados, respectivamente.

- La capacidad predictiva de las funciones de probabilidad, fue evaluada a partir de los criterios estadísticos AIC (*Akaike Information Criterion*) y BIC (*Bayesian Information Criterion*).

El AIC es un indicador operacional que tiene en cuenta la complejidad de un modelo y el buen ajuste de los datos. Esta metodología busca encontrar el mejor modelo para el ajuste de datos con un mínimo número de parámetros. El criterio estadístico AIC se determina con la siguiente expresión:

$$AIC = 2k + n \ln \left(\frac{RSS}{n} \right) \quad (3)$$

Donde k representa el número de parámetros; que para el caso de este estudio varía entre 3 y 4, n el número de observaciones, y RSS la suma residual de cuadrados.

El BIC al igual que el AIC también es un indicador operacional y fue calculado con la siguiente expresión:

$$BIC = k \ln(n) + n \ln\left(\frac{RSS}{n}\right) \quad (4)$$

Donde K, n y RSS son las mismas variables con las que se calcula el AIC ^[12]. La función de probabilidad con más bajo valor de AIC y BIC será la mejor para el ajuste de curvas de destilación de los fondos de vacío. Durante la evaluación de las funciones se hizo uso de la herramienta solver de Excel.

2.2 OBTENCIÓN DE LOS MODELOS PARA TEMPERATURAS DE EBULLICIÓN.

Para la obtención de los modelos de temperatura T_5 , T_{10} , T_{20} , T_{30} , T_{40} y T_{50} se utilizaron las siguientes propiedades: %Saturados, %Aromáticos, %Resinas y CCR.

2.3 VALIDACIÓN DE LOS MODELOS.

Una vez seleccionada la función de probabilidad con mayor capacidad de ajuste para las curvas TBP de los fondos de vacío, se obtuvieron los modelos para calcular T_5 , T_{10} , T_{20} , T_{30} , T_{40} y T_{50} . Posteriormente se realizó su validación comparando las temperaturas calculadas con las experimentales de las muestras de validación teniendo en cuenta los criterios para la evaluación de modelos %AAD y %D. Consecutivamente se realizó la respectiva evaluación de los puntos de temperatura obtenidos en la función de probabilidad para comprobar la capacidad de predicción de la metodología propuesta.

2.4 EXTENSIÓN Y COMPARACIÓN DE CURVAS TBP

En esta etapa de desarrollo del trabajo, para un mejor estudio de la capacidad predictiva de la función y para poder analizar el comportamiento de toda la curva se dividió en tres zonas de estudio, la primera zona es la comprendida entre el T_5

y el T_{50} , que representa los valores de temperaturas experimentales comparadas con los valores obtenidos con los modelos de predicción.

La zona 2 es la comprendida entre el T_{50} y el FBP de cada una de las muestras de validación y para finalizar una tercera zona que corresponde a la extensión de la curva de destilación de las muestras seleccionadas para validación hasta el porcentaje total de maltenos destilados tomando este último como referencia del peso recuperado. Para la determinación de este punto se realizó el análisis correspondiente de cada una de las muestras de validación teniendo en cuenta que el porcentaje de destilación total corresponde únicamente al porcentaje de maltenos de la mezcla. Para esclarecer lo anterior, se compararon las curvas TBP de los fondos de vacío con las curvas reconstruidas a partir de la data TBP de las fracciones SAR. La metodología para extensión de las curvas TBP de las fracciones SAR se encuentra en el ANEXO B.

Las fracciones SAR desempeñan un papel importante en la curva TBP de los fondos de vacío, ya que para cada punto de temperatura de destilación cada una de estas fracciones hará un aporte de porcentaje destilado. Considerando la regla de mezclas se puede determinar para un punto específico de temperatura su porcentaje total de destilado. Siguiendo esta metodología se reconstruyó la curva de destilación de los fondos de vacío utilizando las curvas TBP de sus fracciones SAR, para poder analizar el aporte y la importancia de estas composiciones en la reconstrucción de la curva TBP del fondo de vacío.

3. RESULTADOS Y ANÁLISIS

En esta sección se presentan los resultados obtenidos durante el desarrollo del proyecto. Las muestras seleccionadas para esta investigación fueron caracterizadas, y sus propiedades se reportan por intervalos en la siguiente tabla:

Tabla 2. Caracterización de las muestras seleccionadas.

Propiedad	Método		Mín.	Máy.
Análisis SARA	ASTM D-2007	Saturados	6.3	22.5
		Aromaticos	36.1	55.1
		Resinas	15.4	37.2
		Asfaltenos	4.6	23.6
Carbon conradson (CCR)	ASTM D-4530	CCR	15.08	29.18

3.1 SELECCIÓN DE LA FUNCIÓN DE PROBABILIDAD.

Para la selección de la función con mayor capacidad de ajuste se utilizó la herramienta solver de Excel e implementando los criterios de selección nombrados anteriormente (AIC, BIC).

A continuación se presentarán las gráficas que muestran los valores de AIC y BIC para las diferentes funciones evaluadas en muestras aleatorias:

Fig. 2 Comportamiento del AIC para muestras aleatorias.

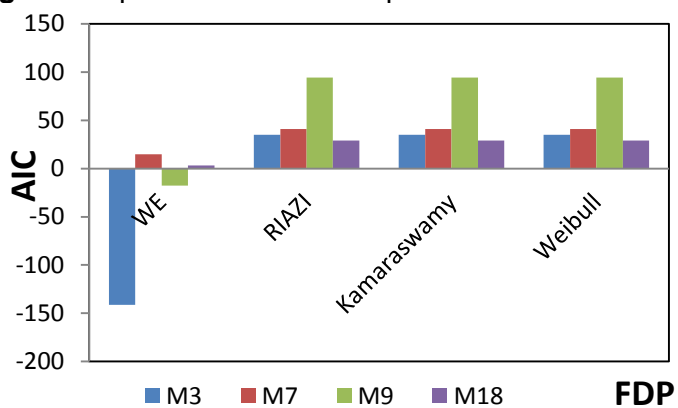
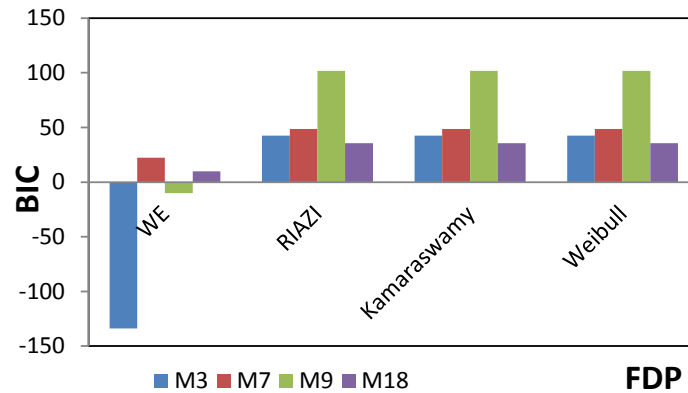


Fig. 3 Comportamiento del BIC para muestras aleatorias.



Los resultados mostrados en las figuras 2 y 3 permiten evidenciar que la función de probabilidad Weibull Extreme presenta mayor ajuste para los datos TBP de los fondos de vacío de acuerdo a los mejores valores encontrados para los coeficientes estadísticos.

3.2 MODELOS OBTENIDOS PARA LAS TEMPERATURA DE EBULLICIÓN

Siguiendo el procedimiento establecido, se estimaron los mejores modelos para las temperaturas T_5 , T_{10} , T_{20} , T_{30} , T_{40} , y T_{50} a partir de las variables independientes, como se muestra en la tabla 2.

Tabla 2. Modelos para calcular las temperaturas de ebullición.

PROPIEDAD DEPENDIENTE	PROPIEDADES INDEPENDIENTES(ϕ)	PARAMETROS α^*			EXPRESIÓN GENERAL (T_n)**		
		a	b*(ϕ)	c*(ϕ) ²	A	B*($\sum \alpha$)	C*($\sum \alpha^2$)
T₅	%SAT	-2.8	0.1	-0.0005	502.9	30.7	-1.5
	%ARO	-17.3	0.3	-5.5E-05			
	%RES	-6.1	0.2	-0.0016			
	CCR	-1.05	-0.01	0.0041			
	Ln(ARO)	33.5	-8.1	-0.123			
T₁₀	%SAT	-2.3	0.1	0.000019	537.28	32.9	-4.5
	%ARO	-15.2	0.2	0.000038			
	%RES	-4.2	0.1	-0.00025			
	CCR	-1.2	0.006	0.0041			
	Ln(ARO)	29.7	-7.2	-0.104			
T₂₀	%SAT	-1.9	0.12	0.00013	571.9	32.1	-1.9
	%ARO	-13.8	0.27	-0.00011			
	%RES	-3.5	0.13	1.31E-06			
	CCR	-1.3	0.01	0.004			
	Ln(ARO)	26.8	-6.6	-0.064			
T₃₀	%SAT	-1.5	0.10	-0.00012	598.7	31.7	-0.2
	%ARO	-10.8	0.21	-0.00007			
	%RES	-2.7	0.10	0.00023			
	CCR	-1.5	0.05	0.0029			
	Ln(ARO)	20.7	-4.8	-0.11			
T₄₀	%SAT	0.3	-0.04	0.0007	623.6	33.222	1.7
	%ARO	0.7	-0.03	0.0004			
	%RES	-1.1	0.04	0.0001			
	CCR	-0.7	0.02	0.0012			
T₅₀	%SAT	0.4	-0.04	0.0005	652.03	35.7	0.2
	%ARO	0.4	-0.01	-2.1E-06			
	%RES	-1.01	0.04	-0.00011			
	Ln(CCR)	-1.4	-0.003	0.200			
DONDE: $* \alpha = \sum (a + b * (\phi) + c * \phi^2)$ $** T_n = (A + B * (\sum \alpha) + C * \sum \alpha^2)$							

3.3 VALIDACIÓN DE LOS MODELOS DE TEMPERATURA.

La validación de las correlaciones establecidas se realizó con un set de muestras que no fueron usadas para la generación de los mismos. Para la validación de los modelos de temperatura (Zona 1), se realizó la respectiva comparación entre las temperaturas experimentales y los modelos predichos. Se tuvieron en cuenta los criterios para la evaluación de correlaciones %AAD (*Average absolute percentage*) y %D (*Absolute deviation percentage*)^[19] que son representados por las siguientes ecuaciones:

$$\%AAD = \frac{1}{N} \sum (\%D) \quad (5)$$

$$\%D = \left(\frac{\text{valor estimado} - \text{valor actual}}{\text{valor actual}} \right) * 100 \quad (6)$$

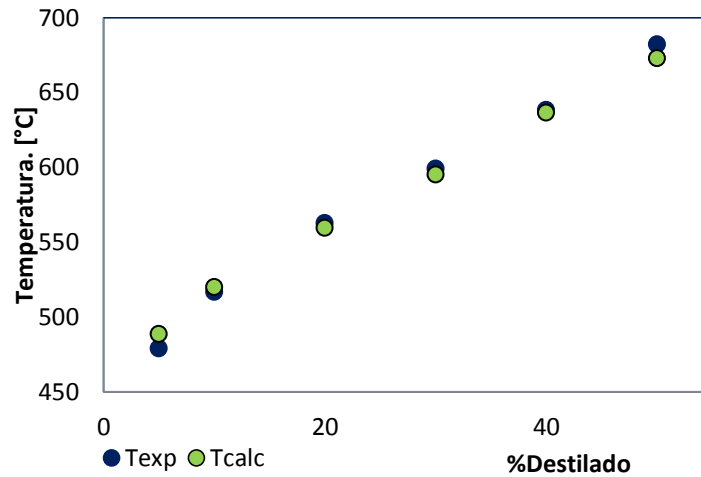
Los datos obtenidos se muestran en la tabla 2:

Tabla 2. Valores de %AAD para las Temperaturas calculadas para la zona 1.

Muestra	%AAD
Muestra 2	0.919
Muestra 3	1.834
Muestra 24	1.702
Muestra 27	0.577
Muestra 48	1.511

En la figura 4 se presenta la gráfica para la muestra de validación 2:

Fig. 4 Coeficiente de correlación Muestra 2



Cómo se puede observar, los valores experimentales de temperatura (punto azul) y los calculados (punto verde), prácticamente se sobreponen unos sobre otros, lo cual indica que los modelos encontrados para la predicción de estos puntos de temperatura es satisfactorio. En los anexos se encuentran las gráficas para las muestras faltantes de validación. (Ver Anexo B).

3.4 VALIDACIÓN DE LA EXTENSIÓN Y PREDICCIÓN DE LAS CURVAS DE DESTILACIÓN.

Una vez encontrados los modelos para la predicción de las temperaturas nombradas anteriormente se procedió con la extensión de la curva TBP, utilizando la función de probabilidad Weibull Extreme, sus cuatro parámetros fueron determinados a partir de una regresión lineal. Estos parámetros pueden ser determinados empleando la herramienta solver de Excel o linealizando la ecuación llevándola de la siguiente manera y a partir de los seis puntos de temperatura ya obtenidos se pueden encontrar los valores C_1 y C_2 de la ecuación:

$$Y = C_1 + C_2X$$

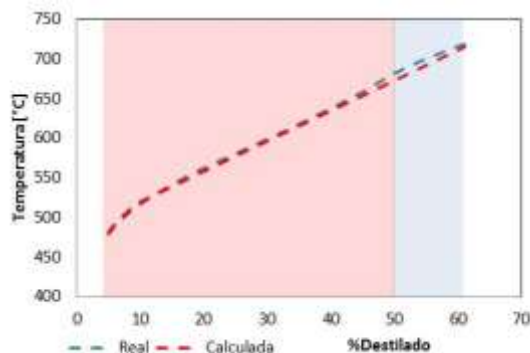
Donde $Y = \ln(T - A)$ y $X = \ln * \ln\left(\frac{1}{1-x^{1/D}}\right)$, $C_1 = \ln B$ y $C_2 = 1/C$

En el desarrollo de este trabajo se utilizó la herramienta Solver de Excel.

3.4.1 COMPORTAMIENTO DESDE T₅₀ HASTA FBP

Siguiendo la metodología, en esta sección se analizará la zona dos que va desde el T₅₀ hasta el punto final de ebullición para el fondo de vacío. En la figura 5 se muestra el comportamiento de la curva TBP obtenida por la metodología propuesta (zona sombreada de azul).

Fig. 5 Comportamiento del modelo desde el T₅₀ hasta el FBP. Muestra 2



Para muestras como la mostrada anteriormente, y siendo el caso de gran parte de los hidrocarburos pesados, su temperatura de destilado está disponible hasta el 61%. Para un mejor análisis de los resultados obtenidos, se tuvieron en cuenta los criterios %AAD y R² de las diferentes zonas de las muestras de validación (**Tabla 3**).

Tabla 3. Valores de %AAD y R2 para las curvas TBP de las diferentes zonas de validación.

Muestra	ZONA 1		ZONA 2		PARAMETROS			
	%AAD	R^2	%AAD	R^2	A	B	C	D
Muestra 2	0.919	0.9983	1.016	0.9978	0.55	0.64	6.60	0.15
Muestra 3	1.834	0.9987	0.432	0.9994	575.66	395.18	4.27	1.00
Muestra 24	1.702	0.9842	2.382	0.9975	734.6	262.3	1.9	1.0
Muestra 27	0.577	0.9995	0.665	0.9975	4E-05	0.611	3.052	5.03
Muestra 48	1.511	0.9910	0.748	0.9983	0.226	0.147	1.008	35.2

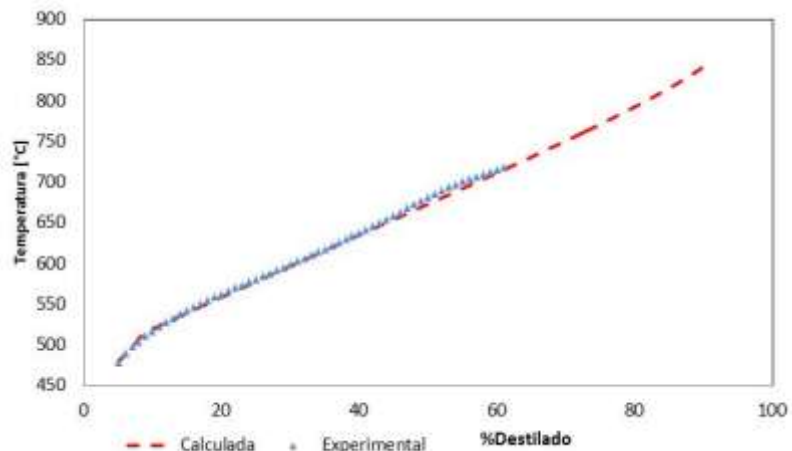
3.4.2 EXTENSIÓN DE LA CURVA TBP HASTA EL FBP DE LOS MALTENOS

Para estudiar el comportamiento del modelo de predicción para puntos superiores al 60% de destilado se analizó la zona 3. Una vez observado el comportamiento de predicción de la metodología propuesta, se realizó la respectiva extensión para cada una de las muestras del set de validación. Teniendo en cuenta que el criterio de temperatura establecido fue el punto de destilación total de los maltenos, se dedujo que el punto final de ebullición para estos está comprendido en el siguiente rango de:

$$826^{\circ}C \leq T_{FBP_{MALTENOS}} \leq 850^{\circ}C$$

Las funciones de probabilidad permiten predecir el perfil de destilación de temperaturas de ebullición desde el punto inicial hasta el 99.5% del peso recuperado. En la figura 6 se observa el comportamiento de estas, las gráficas para las muestras de validación restantes se encuentran en el anexo E.

Fig. 6 Predicción y extensión de la curva de destilación de la muestra 2.

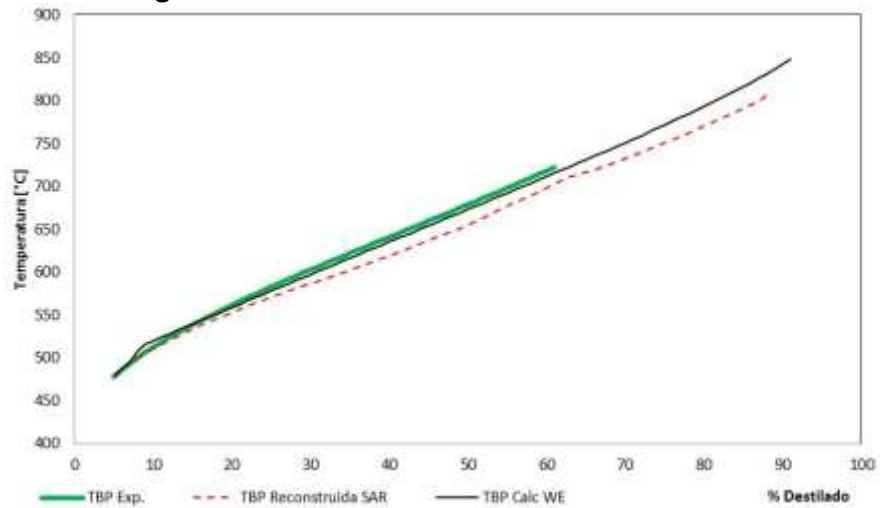


Los resultados para las muestras de validación arrojaron unos valores del coeficiente de R^2 cercanos a uno ($R^2 \geq 0.98$). En vista de los resultados obtenidos se puede indicar que los modelos propuestos para determinar los puntos de ebullición en el rango de 5 a 50% de peso destilado son satisfactorios.

Adicionalmente se compararon las predicciones de la curva TBP obtenidas por la FDP con la reconstruida a partir de la regla de mezclas de sus fracciones SAR considerando la siguiente expresión. Para esta etapa de reconstrucción de la curva TBP con las fracciones SAR, se seleccionaron 4 muestras, una de validación y tres de calibración (Ver Anexo F):

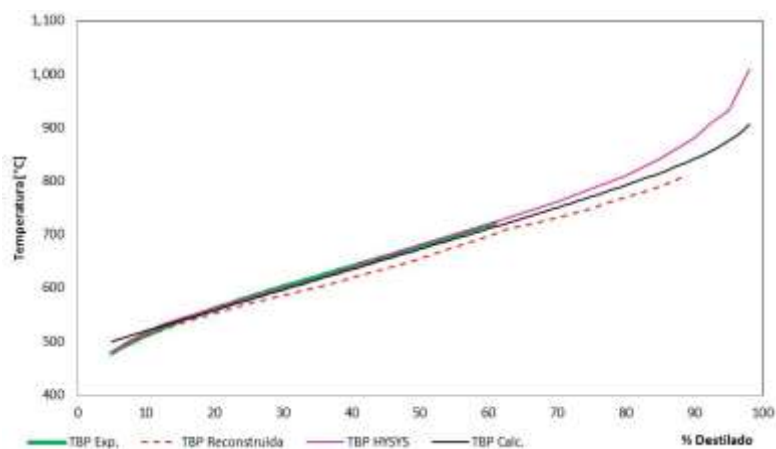
$$\%wt_i = \frac{\sum_{i=1}^{SAR} wt_{SAR} * x_{SAR}}{\sum x_{SAR}} \quad (7)$$

Fig. 7 Extensión con maltenos de la muestra 2..



La extensión realizada con las curvas TBP de las fracciones SAR se ilustró con la finalidad de poder observar la tendencia del comportamiento de la curva de destilación más cercana a su naturaleza, como se puede observar en la figura 7, la extensión realizada por la metodología propuesta tiene una tendencia cercana a la curva TBP reconstruida. Anexo G

Fig. 8 Extensión de la muestra 2 y sus comparaciones.



En la figura 8, se muestran cuatro curvas de destilación, se puede observar que la curva predicha por el programa ASPEN HYSYS V8.0 tiene un comportamiento alejado con respecto al punto final de ebullición del porcentaje total de destilado (maltenos). Adicionalmente, para extensiones superiores, se observa que la predicción de la curva del programa ASPEN HYSYS tiene una mayor desviación en comparación con la extensión de la curva predicha con la metodología propuesta en esta investigación a partir de funciones de probabilidad.

La tendencia de los resultados obtenidos en este trabajo y su importancia, permiten contribuir al estudio del comportamiento de las curvas de destilación de los fondos de vacío, a partir de la naturaleza de sus constituyentes con base en modelos estadísticos considerando sus propiedades fisicoquímicas y el uso de funciones de probabilidad.

4. CONCLUSIONES.

- La función de probabilidad con mayor capacidad de ajuste a los datos de la curva TBP de los fondos de vacío fue la Weibull Extreme, y que como segunda opción se encuentra la Riazi con tres parámetros.
- Los modelos para la predicción de las temperaturas son función de sus fracciones SAR, es decir, de su composición y naturaleza.
- Los maltenos son un criterio de composición importante en el estudio y comportamiento de la extensión de curvas de destilación de fondos de vacío.
- El uso del análisis SAR para la predicción de los modelos de temperatura, se excluyó el porcentaje de asfaltenos debido a que solo se desea conocer la parte destilable del fondo, es decir los maltenos.

RECOMENDACIONES.

Se recomienda realizar la extensión de las curvas TBP de las fracciones SAR para un número mayor de fondos de vacío con el propósito de ampliar el conocimiento sobre su comportamiento e influencia de la predicción de las curvas de destilación de los fondos de vacío sientos de las fracciones más pesadas del crudo.

REFERENCIAS.

- [1] Rodrigo R, R. P., & Velásquez Barrios, A. R. Destilación atmosférica y al vacío en la industria del petróleo. Revista virtual de los programas de Ingeniería/Universidad de San Buenaventura, p 51-84, 2012.
- [2] Melgar Quevedo, O. J Conceptos básicos sobre la refinación del petróleo. Cochabamba-Bolivia,p.3-85, 2012.
- [3] Cristancho Velasco, D., & Hoyos Roman, J. Procedimiento metodológico para la caracterización de fluidos de campos maduros. Aplicación a los fluidos del campo colorado. Bucaramanga: UIS. 2008
- [4] Flórez Rodríguez, C. A. Construcción de modelos predictivos de la composición elemental de fondos de vacío de crudos colombianos a partir de la espectroscopia de fluorescencia en estado estacionario y métodos quimiométricos. Bucaramanga: UIS. 2011.
- [5] Parra Picón, S. I. Predicción de la curva de destilación de fondos de vacío de crudos colombianos usando espectroscopia foto acústica con transformada de Fourier en el infrarrojo medio y quimiometria. Bucaramanga, 105p. Trabajo de grado. Universidad Industrial de Santander. Facultad de Fisicoquímicas. 2012.
- [6] Cabrera, E. R., Franco, J. F., Mondragon, F., & Fernández, J. J. Conversión de fondos de vacío de petróleo a semicoque. Energética, 39-51, 2007.
- [7] Gonzales Triana, Y. K. (2008). Guion de prácticas de laboratorio. Venezuela: Universidad Nacional Experimental Politécnica Antonio Jose de Sucre.
- [8] Wauquier, J. P. El refino del petróleo. Petróleo crudo, Productos petrolíferos, Esquemas de fabricación. En: Composición de los petróleos crudos y productos petrolíferos. España: Díaz de Santos, p. 1-15. 2004.
- [9]. Standard test method for Boiling Range Distribution of Petroleum Fractions by Gas Chromatography. ASTM, 1997. (ASTM D2887-97).
- [10] American Society for Testing and Materials. Standard test method for Boiling Range Distribution of Samples such as Crude Oil and Atmospheric and Vacuum Residues by High Temperature Gas Chromatography ASTM, 2005. (ASTM D7169-05).

- [11] RIAZI, M. R. Characterization and Properties of Petroleum Fraction. First Edition. Philadelphia, 2005.
- [12] Ancheyta, J., Sanchez, S., & McCaffrey, W. C. Comparison of Probability Distribution Function for Fitting Distillation Curves of petroleum. Energy & Fuels, 2955-2963, 2007.
- [13] Carbognani, L., Mendez, A., & Sanchez, V. Caracterización de crudos venezolanos. Orígenes, razones y necesidades. Acta Científica Venezolana, 11-17, 1999.
- [14] Montesinos López, A. (2011). Estudio del AIC y BIC en la selección de modelos de vida con datos censurados. Guanajuato, Gto: CIMAT.
- [15] Posada, S. L., & Rosero Noguera, R. Comparación de modelos matemáticos: una aplicación en la evaluación de alimentos para animales. Revista Colombiana de Ciencias Pecuarias, p. 141-148, 2007.
- [16] Comparing Venezuelan and Canadian Heavy Oil and Tar Sands. (2001-061: Calgary, Canada). Petroleum Society's Canadian International Petroleum Conference 2001. Calgary, Alberta, Canada.
- [17] Torres Egas, Alexandra. Caracterización y evaluación del crudo de carga de la refinería estatal de esmeraldas. Tesis de pregrado. Universidad Central de Ecuador. Facultad de Ingeniería Química, 2013.
- [18] Encyclopedia of hydrocarbons. Composition and physical properties of hydrocarbons. Volume I. Exploration, production and transport. p. 31-61.
- [19] Haitham M.S. Lababidi, Dduha Chedadeh, M.R. Riazi, Ayman Al-Qattan, Hamad A. Al-Adwani, Prediction of product quality for catalytic hydrocracking of vacuum gas oil. El Sevier. p.719-727, Oct. 2010.
- [20] León, Bermudez, A. Y. Estimación del Rendimiento del Desasfaltado de Fondos de Vacío basado en la Ecuación de Estado de Peng – Robinson y la Técnica de Quimiometría. Bucaramanga, 87p. Trabajo de Maestría desarrollado en el marco del convenio de cooperación tecnológica UIS-ICP Para optar el título de magíster en Ingeniería Química. Universidad Industrial de Santander. Facultad de Fisicoquímicas, 2009.

[21] Behrenbruch, P., & Dedigama, T.. Classification and characterisation of crude oils based on distillation properties. *Journal of Petroleum Science & Engineering*, 166-180, 2007.

BIBLIOGRAFIA

ANCHEYTA, J., SANCHEZ, S., & McCAFFREY, W. C. (2007). Comparison of Probability Distribution Function for Fitting Distillation Curves of petroleum. *Energy & Fuels*, 2955-2963.

BALLESTEROS LANCHEROS, S. L., ORREGO, J. A., CABANZO, R., & MEJIA OSPINO, E. (2011). Determinacion de la composicion de fondos de vacio de petroleos colombianos por espectrometria de fluorescencia inducida por laser (LIF). *RCF*, 648-652.

BEHRENBRUCH, P., & DEDIGAMA, T. (2007). Classification and characterisation of cruda oils based on distillation properties. *Journal of Petroleum Science & Engineerring*, 166-180.

CABRERA, E. R., FRANCO, J. F., MONDRAGON, F., & FERNÁNDEZ, J. J. (2007). Conversion de fondos de vacio de petroleo a semicoque. *Energetica*, 39-51.

CARBOGNANI, L., MENDEZ, A., & SANCHEZ, V. (1999). Caracterizacion de crudos venezolanos origenes, razones y necesidades. *Acta Cientifica Venezolana*, 11-17.

CRISTANCHO VELASCO, D., & HOYOS ROMAN, J. (2008). Procedimiento metodologicos para la caracterizacion de fluidos de campos maduros. Aplicacion a los fluidos del campo colorado. Bucaramanga: UIS.

FLÓREZ RODRÍGUEZ, C. A. (2011). Construcción de modelos predictivos de la composición elemental de fondos de vacio de crudos colombianos a partir de la espectroscopia de fluorescencia en estado estacionario y metodos quimiometricos. Bucaramanga: UIS.

GONZALES TRIANA, Y. K. (2008). Guion de practicas de laboratorio. Venezuela: Universidad Nacional Experimental Politecnica Antonio Jose de Sucre.

HUSSEIN ALBOUDWAREJ, J., & SHAWN TAYLOR , F. (2006). La importancia del petróleo pesado. Oilfield Review, 38-59.

LAMUS BLANCO, C. R. (2010). Uso de analisis multivariado en las determinacion SARA de crudos mediante la espectroscopia NIR. BUCARAMANGA: UIS.

LEON, A. Y., PARRA, M., & GROSSO, J. L. (2008). Estimation of Critical Properties of Typically Colombian Vacuum Residue SARA Fractions. CT&F, 139-142.

LEÓN, BERMUDEZ, A. Y. Estimación del Rendimiento del Desasfaltado de Fondos de Vacío basado en la Ecuación de Estado de Peng – Robinson y la Técnica de Quimiometría. Bucaramanga, 2009, 87p. Trabajo de Maestría desarrollado en el marco del convenio de cooperación tecnológica UIS-ICP Para optar el título de magíster en Ingeniería Química. Universidad Industrial de Santander. Facultad de Fisicoquimicas.

MARCIALES RAMIREZ, A. P. (2011). Propuesta metodologia para el ajuste de curvas de propiedades de crudo. Bucaramanga: UIS.

MONTESINOS LOPEZ, A. (2011). Estudio del AIC y BIC en la seleccion de modelos de vida con datos censurados. Guanajuato, Gto: CIMAT.

PEGUERO GUTIÉRREZ, A. (2010). La espectroscopia NIR en la determinacion de propiedades físicas y composición química de intermedios de producción y productos acabados. Barcelona: Universitat Autònoma de Barcelona.

POSADA, S. L., & ROSERO NOGUERA, R. (2007). Comparación de modelos matemáticos: una aplicación en la evaluación de alimentos para animales. Revista Colombiana de Ciencias Pecuarias, 141-148.

RIAZI, M. R. (2005). *Characterization and Properties of Petroleum Fraction*. Philadelphia.

RODRIGO R, R. P., & VELÁSQUEZ BARRIOS, A. R. (2012). Destilacion atmosferica y al vacio en la industria del petroleo. *Revista virtual de los programas de Ingenieria/Universidad de San Buenavtura*, 51-84.

TARIFA, E. E., ERDMANN, E., HUMANA, D., FRANCO DOMÍNGUEZ, S., & MERCADO FUENTES, L. (2008). Determinacion de la curva de destilacion flash para cortes de petróleo utilizando simuladores comerciales. *Revista Ingenieria e Investigacion*, 50-56.

VARGAS PATIÑO, G. E. (2011). Prediccion del analisis SARA de fondos de vacio Colombianos utilizando espectroscopia fotoacustica en el infrarrojo medio y metodos quimiometricos. Bucaramanga: UIS.

ZUÑIGA LIÑAN, L., SAVIOLI LOPES, M., & WOLF MACIEL, M. R. (2010). *Molecular Distillation of Petroleum Residues and Physical-Chemical Characterization of Destillate Cuts Obtained in the Process*. American Chirical Society, 3068-3077.

ANEXOS

ANEXO A

¿POR QUÉ LAS FUNCIONES DE PROBABILIDAD TRABAJAN CON DATOS DE 0 A 1?

Las probabilidades son números comprendidos entre 0 y 1. Probabilidades próximas a 1 indican que cabe esperar que ocurran los sucesos en estudio. Probabilidades próximas a 0 indican que no cabe esperar que ocurran los sucesos de que se trate. Probabilidades próximas a 0.5 indican que es tan verosímil que el suceso se produzca como que no.

La teoría de la probabilidad se emplea para sacar conclusiones acerca de una población, con base en una muestra extraída utilizando métodos estadísticos llamados métodos inferenciales y para aplicarlos se requiere en el enfoque paramétrico del conocimiento de la distribución de probabilidad de los datos poblacionales.

Variable aleatoria

De manera intuitiva se puede decir que una variable aleatoria es una característica cuyo valor numérico se determina al azar. Las variables aleatorias cuantitativas se representan por letras mayúsculas, y sus valores numéricos observados por letras minúsculas. Las variables pueden ser de tipo discreto o continuo.

Una variable aleatoria X es discreta, si puede tomar un número finito, o infinito numerable de valores puntuales posibles. Por ejemplo, el número de tubérculos producidos por planta.

Una variable aleatoria X es continua si puede tomar cualquier valor en algún intervalo (o intervalos) del conjunto de los números reales y no exclusivamente en puntos aislados. Por ejemplo, el peso seco de una planta.

Distribución de probabilidad de una variable aleatoria

Cuando se investiga generalmente se tiene una muestra aleatoria, la cual para aproximar algunas medidas de la población de donde se extrajo dicha muestra.

Para llevar a cabo lo anterior, es pertinente conocer el comportamiento de la distribución de los datos en la población. Esto permite al investigador poder aplicar las medidas estadísticas adecuadas en el proceso de inferencia estadística.

A la tabla, fórmula o gráfico que contiene todos los valores de la variable y sus respectivas probabilidades, se le conoce con el nombre de función de probabilidad de la variable, la cual debe cumplir las siguientes propiedades:

En el caso de variables discretas:

- a. La probabilidad de que la variable tome cualquier valor debe ser un número mayor o igual a cero; es decir $p(x) = P[X = x] \geq 0$
- b. La suma de todas las probabilidades de los valores de la variable; es decir. $\sum p(x) = 1$

En el caso de variables continuas:

- a. La probabilidad de ocurrencia de un valor nunca es negativa, es decir: $f(x) \geq 0$
- b. ⁽ⁱⁱ⁾ La probabilidad de ocurrencia de todos los valores posibles es 1 y corresponde al área bajo la curva, es decir: $\int_{-\infty}^{+\infty} f(x)dx = 1$
- c. La probabilidad de ocurrencia de un evento x, corresponde al área bajo la curva entre dos valores dados, es decir: $p(a \leq x \leq b) = \int_a^b f(x)dx$

ANEXO B

METODOLOGÍA PARA LA EXTENSIÓN DE LAS CURVAS TBP DE LAS FRACCIONES SAR

Con el propósito de realizar una extensión con mayor aproximación a la destilación real se realizó la extensión de las curvas TBP de las fracciones SAR utilizando el factor Kw siguiendo en la siguiente metodología:

1. Se calculó el factor de Watson Kw siguiente expresión:

$$K_w = \frac{(1.8 * T_b)^{1/3}}{SG}$$

Donde T_b representa la temperatura de ebullición media, pero para el caso de funciones con datos de destilación limitados, se puede utilizar el T_{50} ^[17]. SG es la densidad total de la mezcla. La unidad de temperatura utilizada fue [°C]

2. Asumiendo Kw constante para toda la curva de destilación, podemos encontrar la densidad específica para cada punto de temperatura por medio de la siguiente expresión^[11]:

$$SG_i = \frac{(1.8 * T_{bi})^{1/3}}{K_w}$$

Dónde:

$$\frac{1}{SG_{calc}} = \sum_{i=1}^n \frac{x_i}{SG_i}$$

Por medio de la herramienta solver de Excel e implementando las expresiones anteriores se pudo extender la curva de las fracciones SAR para poder determinar el punto de ebullición límite para cada muestra utilizando como criterio:

$$\left(\frac{SG_{exp} - SG_{calc}}{SG_{exp}} \right) * 100 \leq \varepsilon$$

ANEXO C

De las figuras C1a C3 se presentaran las gráficas de validación de los modelos de temperatura para las muestras restantes.

Fig. C1. Coeficiente de correlación Muestra3.

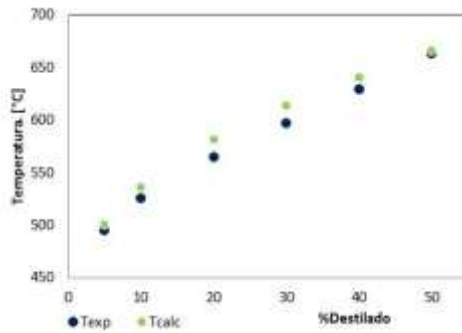


Fig. C2 Coeficiente de correlación Muestra 24.

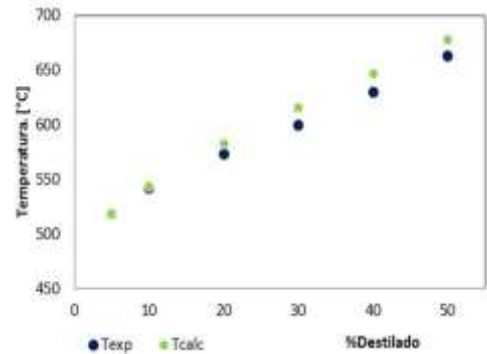


Fig. C3 Coeficiente de correlación Muestra 27.

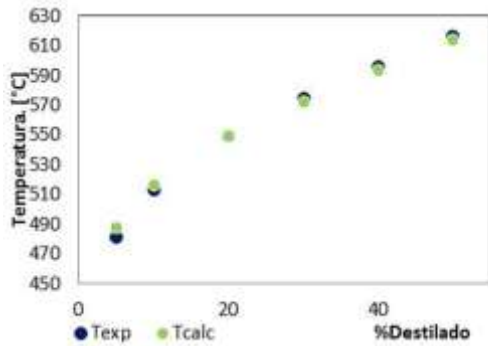
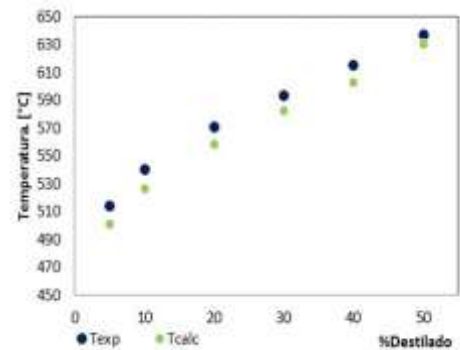


Fig. C4 Coeficiente de correlación Muestra 48.



ANEXO D

Fig. C1 Comportamiento del modelo desde el T5 hasta el FBP. Muestra 3.

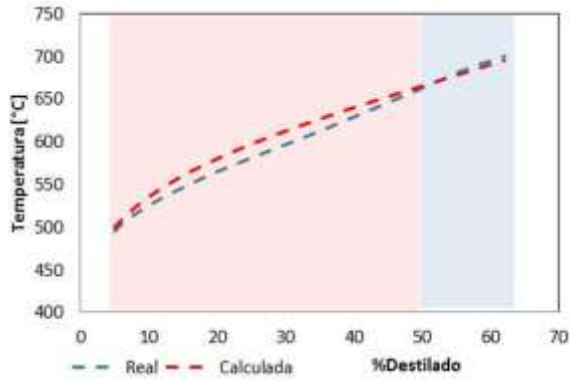


Fig. C2 Comportamiento del modelo desde el T5 hasta el FBP. Muestra 24.

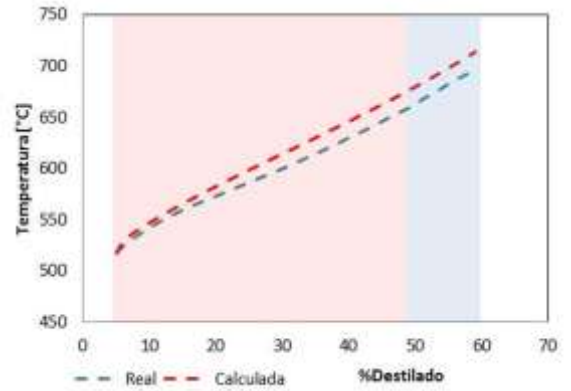


Fig. 9 Comportamiento del modelo desde el T50 hasta el FBP. Muestra 47.

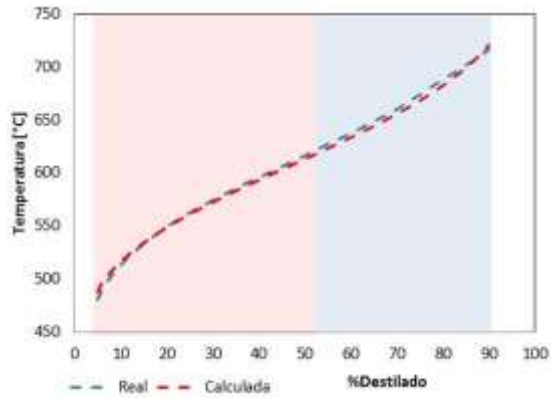
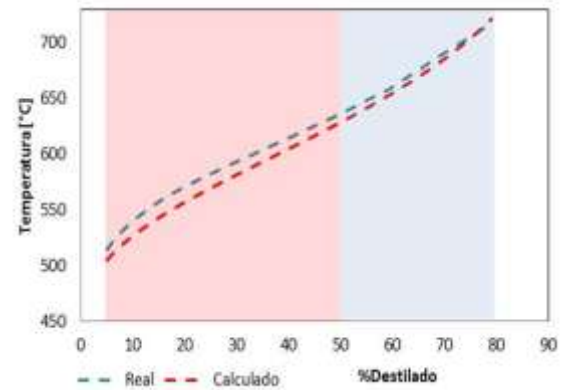


Fig. C3 Comportamiento del modelo desde el T5 hasta el FBP. Muestra 48.



ANEXO E

Fig. E1 Predicción y extensión de la curva de destilación de la muestra 3.

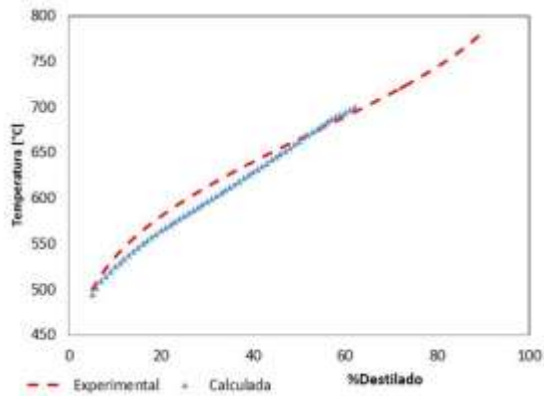


Fig. E2 Predicción y extensión de la curva de destilación de la muestra 24.

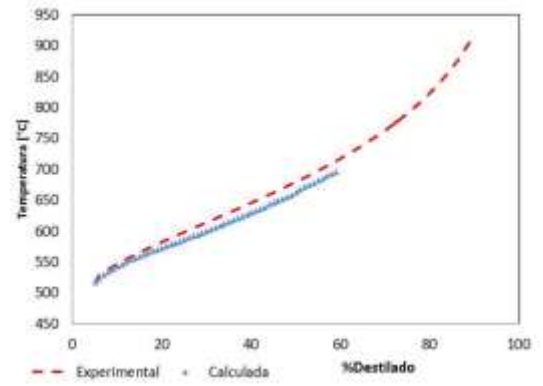


Fig. E3 Predicción y extensión de la curva de destilación de la muestra 27.

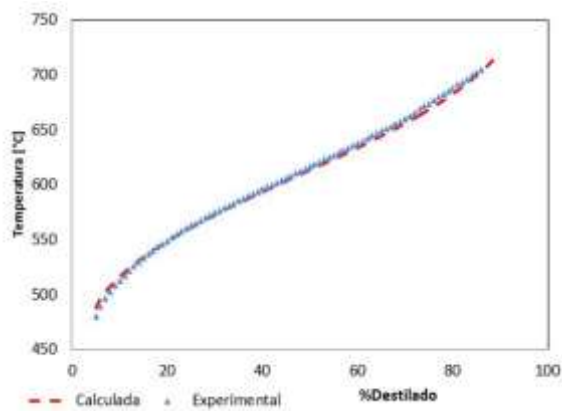
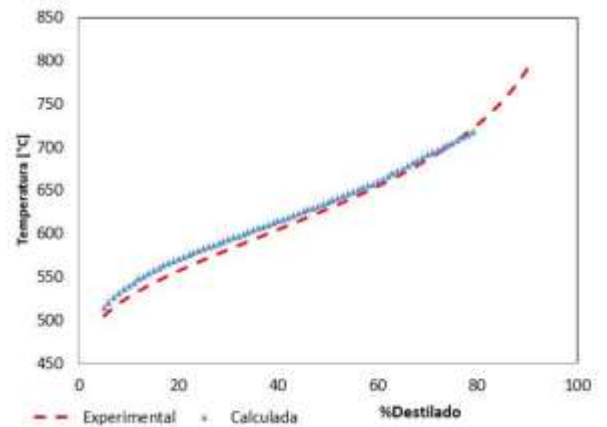


Fig. E4 Predicción y extensión de la curva de destilación de la muestra 48.



ANEXO F

En este anexo se muestran las curvas de destilación de las fracciones SAR para las muestras seleccionadas.

Fig. F1. Curvas TBP de las fracciones SAR muestra 2

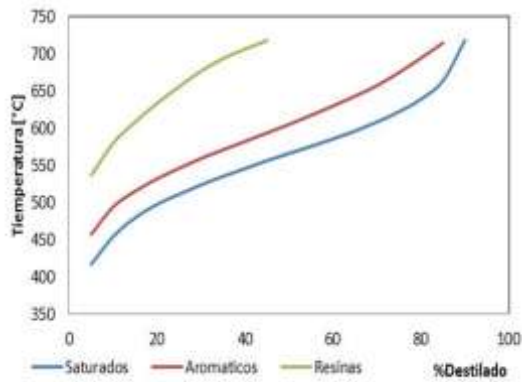


Fig. F2. Curvas TBP de las fracciones SAR muestra 6.

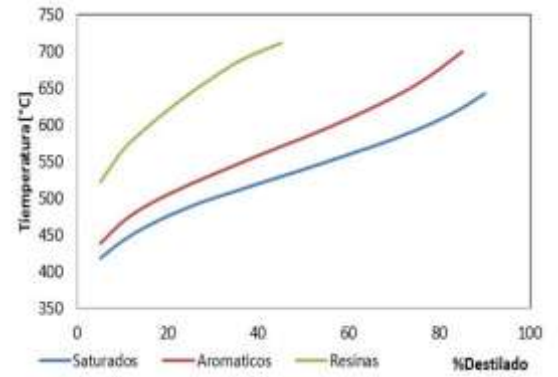


Fig. F3. Curvas TBP de las fracciones SAR muestra 17.

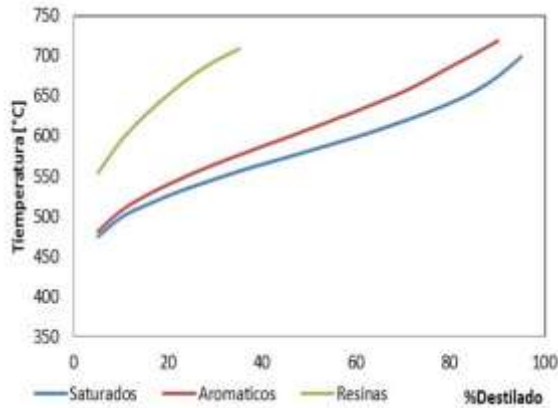
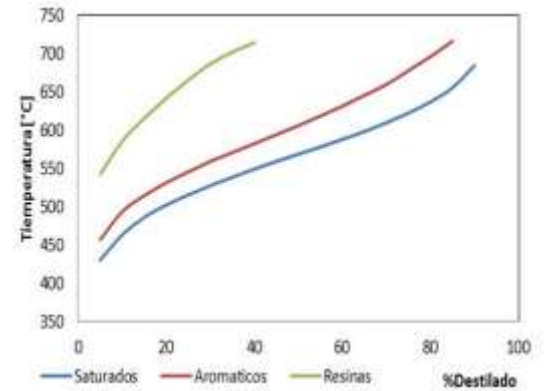


Fig. F4. Curvas TBP de las fracciones SAR muestra 22.



ANEXO G

En este anexo se muestra el comportamiento de la curva reconstruida a partir de las fracciones SAR comparada con la curva real de destilación y la curva extendida con la función de probabilidad.

Fig. G1. Extensión con maltenos de la muestra 6.

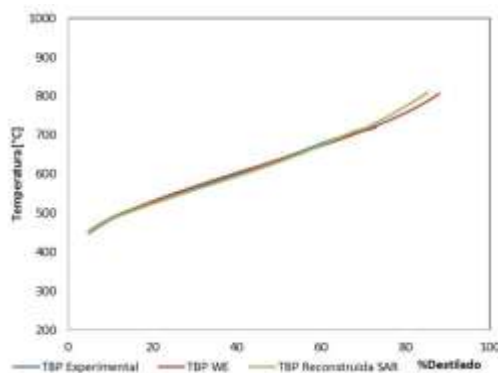


Fig. G2. Extensión con maltenos de la muestra 17.

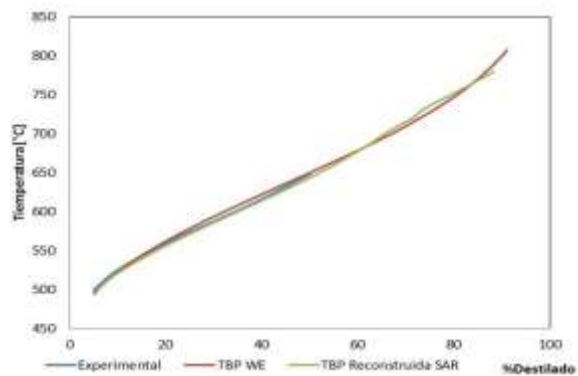


Fig. G3. Extensión con maltenos de la muestra 22.

