

**Estimación del Rendimiento del Desasfaltado de Fondos de Vacío basado
en la Ecuación de Estado de Peng – Robinson y la Técnica de
Quimiometría.**

Autor:

Ing. ADAN YOVANI LEON BERMUDEZ

**UNIVERSIDAD INDUSTRIAL DE SANTANDER
FACULTAD DE INGENIERIAS FISICO -QUIMICA
ESCUELA DE INGENIERÍA QUÍMICA
MAESTRIA EN INGENIERIA QUIMICA
BUCARAMANGA**

2009

**Estimación del Rendimiento del Desasfaltado de Fondos de Vacío basado
en la Ecuación de Estado de Peng – Robinson y la Técnica de
Quimiometría.**

Trabajo de Maestría desarrollado en el marco del convenio de cooperación
tecnológica UIS-ICP
Para optar el título de magíster en Ingeniería Química

Autor:

Ing. ADAN YOVANI LEON BERMUDEZ

Directores:

Martha Josefina Parra. Ph.D. Ing. Química

ICP - ECOPETROL

Jorge Luís Grosso. M.Sc. Ing. Químico.

Escuela de Ing. Química UIS

**UNIVERSIDAD INDUSTRIAL DE SANTANDER
FACULTAD DE INGENIERIAS FISICO -QUIMICA
ESCUELA DE INGENIERÍA QUÍMICA
MAESTRIA EN INGENIERIA QUIMICA
BUCARAMANGA**

2009

AGRADECIMIENTOS

A quienes depositaron en mi toda confianza y apoyo incondicional para el desarrollo de este proyecto. Especialmente al personal profesional y técnico como de los laboratorios del Instituto Colombiano del Petróleo ICP, por la experiencia de trabajo compartida.

Agradezco infinitamente a la Dra. Martha Josefina Parra Ramirez por su liderazgo y enseñanza en la formación de esta etapa tan importante de mi vida, que Dios te bendiga. Al Dr. Jorge Luís Grosso y Msc Carlos Baldrich por su valiosa colaboración.

DEDICATORIA

A Dios rey celestial quien ha sido la fortaleza en todo momento de mi vida. A mi madre Ana Belén por su amor y apoyo ilimitado en el verdadero camino de la vida. A la memoria de mi padre Adan por su amor, sacrificio y comprensión. A mis hermanos y familia por su apoyo permanente.

A mi esposa Liseth Romero Parra, por llenarme de amor, motivación y esperanza, por ser esa mujer maravillosa y especial; mi hermosa Lis en ti he encontrado el verdadero motivo para sentir la felicidad de la vida, te amo. La luz y las bendiciones de DIOS siempre estén en nuestros corazones y nuestras futuras generaciones.

RESUMEN

TITULO: Estimación del Rendimiento del Desasfaltado de Fondos de Vacío basado en la Ecuación de Estado de Peng – Robinson y la Técnica de Quimiometría.*

Autor: Adan Yovani León Bermúdez**

Palabras Claves: Fondos de vacío; Desasfaltado; Espectroscopia; Quimiometría; EDE - PR.

En este trabajo se validó a nivel de planta piloto el desasfaltado con solventes para diferentes cargas de fondos de vacío bajo condiciones reales de operación, usando la ecuación de estado de Peng – Robinson EDE-PR y la técnica de quimiometría.

Las ecuaciones de estado juegan un papel importante en los procesos de extracción, para modelar el rendimiento de separación del proceso de desasfaltado de fondos de vacío, en este trabajo se ha considerado la ecuación EDE - PR, modificada con el tercer parámetro de corrección de volumen como modelo matemático de carácter termodinámico.

Los parámetros de interacción binario I_{ij} se ajustaron con los rendimientos del proceso de desasfaltado. Los experimentos se realizaron con relaciones de solvente – fondo de vacío en volumen de 5, 6.5 y 8.5; y tres niveles de temperatura de 100, 115 y 120 °C, con presiones correspondientes de 350, 400 y 450 psia respectivamente.

Además, se utilizó la técnica de análisis multivariable con modelos de regresión sobre mínimos cuadrados parciales, considerando la espectroscopia Infrarroja y UV-VIS (quimiometría), para predecir el porcentaje de fracciones SARA de fondos de vacío y sus propiedades fisicoquímicas y críticas como: peso molecular, densidad, temperatura crítica, presión crítica y factor acéntrico, con base en moléculas modelo.

Con el ajuste de la EDE-PR y la técnica de quimiometría se logró predecir el rendimiento del proceso de desasfaltado de fondos de vacío, con respuestas confiables en cortos periodos de tiempo.

* Proyecto de grado.

** Facultad de Ingenierías Físico-Químicas. Escuela de Ingeniería Química. Directores: Martha J. Parra. Jorge Luís Grosso.

ABSTRAC

TITLE: Estimation of the Yield for deasphalting of vacuum residue base on the Peng - Robinson equation of state and the technique of chemometrics.*

Autor: Adan Yovani León Bermúdez**

Key Words: Vacuum residue; Deasphalting; Spectroscopy; Chemometric; EOS - PR.

In this work, the deasphalting with solvents for different loads of vacuum residue was validated at the level of pilot plant under real conditions of operation, using Peng – Robinson Equation of state EOS - PR and the technique of chemometrics.

The equations of state play an important role in the extraction processes, to model the yield of separation of the desasfaltado process of vacuum residue, in this work equation EOS - PR has been considered, modified with the third parameter of correction of volume like mathematical model of character thermodynamic.

The parameters of binary interaction I_{ij} were adjusted with the yields of deasphalting process. The experiments were carried out with three ratios of solvent – vacuum residue in volume of 5, 6,5 and 8.5; and three levels of temperature of 100, 115 and 120 °C, with corresponding pressures of 350, 400 and 450 psia respectively.

In addition, the technique of multi-variate analysis was used with regression models on partial least squares, regarding the Infrared spectroscopy and UV-VIS (chemometric), to predict the percentage of SARA fractions of vacuum residue and their physical-chemical properties and criticals properties such as: molecular weight, density, critical temperature, critical pressure and acentric factor, basing on the study of model molecules.

With the fit of the EOS – PR and the technique of chemometrics, the prediction of the yield of the deasphalting process of vacuum residue, with reliable answers in short periods of time was achieved.

* Work of Degree.

** Faculty of Physicochemical Engineering. Chemical Engineering. Directors: Martha J. Parra. Jorge Luís Grosso.

TABLA DE CONTENIDO

	Pág.
1. INTRODUCCION	1
2. MARCO TEORICO	3
2.1 FONDOS DE VACIO	3
2.2 DESASFALTADO CON SOLVENTES	4
2.3 ECUACIONES DE ESTADO	6
2.3.1 Ecuación de estado de Van der Waals, EDE – VDW	7
2.3.2 Ecuación de estado de Redlich – Kwong, EDE – RK	9
2.3.3 Ecuación de estado de Soave - Redlich – Kwong, EDE-SRK	9
2.3.4 Ecuación de estado de Peng – Robinson, EDE-PR	10
2.3.5 Propiedades críticas de fracciones SARA de fondos de vacío	14
2.3.6 Coeficientes de interacción binario, I_{ij}	17
2.3.7 Fugacidad y coeficiente de fugacidad	18
2.4 TECNICAS DE ESPECTROSCOPIA	20
2.4.1 Espectroscopia Ultravioleta, UV-VIS	20
2.4.2 Espectroscopia Infrarroja	22
2.5 TECNICA DE QUIMIOMETRIA	25
2.5.1 Fundamentos de análisis de regresión multivariable	27
2.5.2 Análisis de Componentes Principales, ACP	28
2.5.3 Regresión sobre mínimos cuadrados parciales, MCP	32
3. METODOLOGIA EXPERIMENTAL	34
3.1 ANALISIS FISICOQUIMICOS	36
3.1.1 Método de separación SARA	36
3.1.2 Densidad	37
3.1.3 Determinación de pesos moleculares	37
3.2 CARACTERIZACION POR ESPECTROSCOPIA	40
3.2.1 Análisis Infrarrojo	40
3.2.2. Análisis UV-VIS	41
3.3 ANALISIS DE DATOS POR QUIMIOMETRIA	41
3.4 MODELAMIENTO TERMODINÁMICO DE DESASFALTADO	41
3.4.1 Estimación de propiedades críticas	42
3.4.2 Ajuste de la EDE-PR en desasfaltado	42

4. ANALISIS DE RESULTADOS	48
4.1 CARACTERIZACIÓN DE LOS FONDOS DE VACIO	48
4.1.1 Análisis SARA	48
4.1.2 Densidad	49
4.1.3 Pesos Moleculares	51
4.2 MODELOS DE PREDICCIÓN	54
4.2.1 Calibración de los modelos de regresión MCP	58
4.2.2 Validación de los modelos de regresión MCP	60
4.3 MODELAMIENTO TERMODINÁMICO	61
4.3.1 Propiedades críticas y factor acéntrico de fracciones SARA	61
4.3.2 Estimación de parámetros de interacción binario, I_{ij}	64
4.3.4 validación del proceso de desasfaltado	67
5. CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES	71
6. BIBLIOGRAFIA	73

LISTA DE TABLAS

	Pág.
Tabla 1. Coeficientes de la ecuación generalizada del factor Z.	11
Tabla 2. Moléculas modelo para fracciones SARA.	16
Tabla 3. Regiones espectrales en el infrarrojo.	22
Tabla 4. Análisis SARA de fondos de vacío.	48
Tabla 5. Clasificación del índice de solubilidad.	49
Tabla 6. Parámetro m para fracciones SARA de fondos de vacío.	50
Tabla 7. Densidades experimentales y calculadas para fracciones SARA a 40 y 70 °C.	51
Tabla 8. Ajuste de la función gamma y la curva de destilación simulada.	52
Tabla 9. Peso molecular por VPO de fondos de vacío y fracciones SARA.	53
Tabla 10. Parámetros para estimar pesos moleculares de fondos de vacío y fracciones SAR.	54
Tabla 11. Modelos MCP para la predicción del %w de las fracciones SARA de fondos de vacío con las técnicas de espectroscopia infrarroja y UV-VIS.	59
Tabla 12. Modelos MCP para la predicción de la densidad de las fracciones SARA de fondos de vacío, con las técnicas de espectroscopia infrarroja y UV-VIS	59
Tabla 13. Modelos MCP para la predicción del peso molecular de las fracciones SARA de fondos de vacío, con las técnicas de espectroscopia infrarroja y UV-VIS	59
Tabla 14. Validación de los modelos MCP para la predicción de propiedades de fracciones SARA de fondos de vacío.	60
Tabla 15. Evaluación de propiedades críticas en función del peso molecular.	63
Tabla 16. Estimación de propiedades críticas en función del peso molecular y densidad.	64
Tabla 17. Resultados para pruebas del proceso de desasfaltado de fondos de vacío.	65
Tabla 18. Densidad y composición de los solventes a 25 °C y 1 atm.	66
Tabla 19. Predicción del rendimiento de desasfaltado a partir de modelos MCP por espectroscopia Infrarroja y UV-VIS, para el fondo de vacío 5.	68
Tabla 20. Predicción del rendimiento de desasfaltado a partir de modelos MCP por espectroscopia Infrarroja y UV-VIS, para el fondo de vacío 5.	68

LISTA DE FIGURAS

	Pág.
Figura 1. Molécula modelo de alto peso molecular para resinas y asfaltenos.	17
Figura 2. Curvas de energía potencial: a) Oscilador armónico b) Oscilador no armónico.	24
Figura 3. Diagrama de bloques de la metodología experimental.	35
Figura 4. Algoritmo para estimar el rendimiento del proceso de desasfaltado.	47
Figura 5. Densidad vs temperatura para fracciones de fondos de vacío.	50
Figura 6. Distribución de probabilidades: a) Experimental y b) Función Gamma.	52
Figura 7. Espectro Infrarrojo del fondo de vacío número 4.	56
Figura 8. Espectro UV-VIS del fondo de vacío número 4	57
Figura 9. Componentes principales para el modelo MCP del %w de asfaltenos por espectroscopia: a) Infrarroja y b) UV-VIS	58
Figura 10. Correlaciones de propiedades críticas en función del peso molecular.	62
Figura 11. Estimación del rendimiento de desasfaltado (% DAO) para el fondo de vacío 5 a partir de modelos MCP por espectroscopia: a) Infrarroja y b) UV-VIS.	69
Figura 12. Estimación del rendimiento de desasfaltado (% DAO) para el fondo de vacío 5 a partir de modelos MCP por espectroscopia: a) Infrarroja y b) UV-VIS.	69

1. INTRODUCCION

Con la disminución de las reservas de crudos livianos nuestras refinerías se han visto obligadas a orientar sus procesos con la formulación de nuevas dietas a partir de crudos pesados y extrapesados. Considerando estas razones, se han tenido que implementar nuevos estudios y herramientas en los procesos convencionales para su refinación, en donde el proceso de desasfaltado con solventes no es un proceso ajeno a esta necesidad.

El proceso de desasfaltado de los fondos de vacío tiene gran importancia en la industria petrolera por que permite la remoción de asfaltenos, metales y heteroátomos como azufre, oxígeno y nitrógeno por extracción con solventes selectivos, evitando de esta forma la concentración de dichos compuestos en el aceite desmetalizado y la presencia de compuestos altamente contaminantes en las etapas posteriores de refinación como en las unidades de Hidrotratamiento (HDT) y de rompimiento catalítico fluidizado (FCC).

Los procesos de extracción de multicomponentes están favorecidos bajo ciertas condiciones de presión, temperatura, naturaleza y composición química del solvente y de la carga. Por esta razón se ha considerado la importancia de construir un modelo con los principios fundamentales que gobiernan el proceso de desasfaltado, a partir de estudios orientados en el diseño de un modelo matemático de carácter termodinámico, que permita predecir con base en el comportamiento de equilibrio de fases el rendimiento del proceso.

Teniendo en cuenta que las ecuaciones de estado juegan un papel importante en los procesos de extracción, para modelar el rendimiento de separación del proceso de desasfaltado de fondos de vacío, se ha considerado la ecuación de estado de Peng – Robinson (EDE-PR), modificada con el tercer parámetro de corrección de volumen como modelo termodinámico.

En la EDE – PR se ajustaron los parámetros de interacción binario con base en las condiciones de desasfaltado y los rendimientos obtenidos para cada una de las

pruebas piloto realizadas en el Instituto Colombiano del Petróleo ICP. Además, fue necesario conocer algunas propiedades críticas y propiedades fisicoquímicas tanto de las fracciones obtenidas por el análisis SARA (saturados, aromáticos, resinas y asfaltenos) de los fondos de vacío, así como de los solventes utilizados.

Debido a la complejidad de la naturaleza química de las fracciones SARA, en este trabajo se consideró que estas fracciones están constituidas por especies aromáticas policondensadas representadas por moléculas modelo. Las propiedades críticas de las moléculas modelo se determinaron mediante métodos de contribución de grupos y correlacionadas en función de su peso molecular y densidad, para contribuir en la búsqueda de la temperatura crítica, presión crítica y factor acéntrico de las fracciones mencionadas de los fondos de vacío.

Además, en este proyecto se propone una metodología de análisis multivariable con modelos de regresión sobre mínimos cuadrados parciales MCP, con base en las técnicas de espectroscopia infrarroja (IR) y ultravioleta visible (UV-VIS), para determinar el porcentaje de las fracciones SARA, sus propiedades fisicoquímicas como peso molecular y densidad, y al mismo tiempo estimar sus propiedades críticas con las correlaciones obtenidas a partir de moléculas modelo.

Finalmente con el ajuste de la EDE – PR y la metodología de análisis multivariable propuesta en este trabajo, se logró predecir el rendimiento del proceso de desasfaltado con respuestas confiables en cortos periodos de tiempo. En vista de los resultados es posible ampliar los estudios de este trabajo con la finalidad de obtener una futura herramienta para el control y optimización del proceso de desasfaltado de la unidad de planta piloto como en la unidad comercial de la Gerencia Complejo Barrancabermeja (GCB).

2. MARCO TEORICO

2.1 FONDOS DE VACIO

El fondo de vacío o residuo de vacío, se obtiene del proceso de destilación al vacío como etapa complementaria de la destilación primaria, permitiendo extraer destilados pesados, que sufrirán transformaciones posteriores de refinación. El fondo de vacío contiene la mayor parte de las impurezas del crudo como Ni, V y heteroátomos como S, N y O^[1,2,3]; se utiliza principalmente en la producción de combustibles pesados y como carga a otros procesos de transformación.

En comparación con diferentes tipos de crudos pesados y de acuerdo con la composición y naturaleza química, varios autores han considerado que los fondos de vacío son una mezcla compleja con una variedad de grupos funcionales; Petersen^[4], en sus trabajos logró caracterizar ciertos grupos funcionales en fondos de vacío algunos de estos grupos fueron ácidos carboxílicos, grupos fenólicos y pirrólicos, después del proceso de oxidación se caracterizaron cetonas, anhídridos y sulfóxidos. Los fondos de vacío al igual que los crudos se pueden separar según el análisis SARA, en cuatro fracciones definidas como saturados, aromáticos, resinas y asfaltenos^[5-7].

Los saturados son compuestos polares, incoloros y están formados por cadenas lineales, ramificadas de alcanos y cicloalcanos; También presentan inclusiones de anillos nafténicos y de acuerdo a sus estructuras muy similares a los aceites lubricantes y presentan pesos moleculares promedio entre 400 y 700^[8]. Los aromáticos o nafteno aromáticos son líquidos amarillos o rojos con estructuras que contienen anillos aromáticos con conjuntos condensados de anillos nafténicos, los cuales hacen que su peso molecular promedio este comprendido entre 600 y 900. Los anillos nafténicos condensados tienen varias cadenas alquíl laterales de diferente longitud, además, algunos de los compuestos constituyentes puede contener en su estructura heteroátomos como oxígeno y azufre^[8,9].

Las resinas son de color marrón oscuro, semisólidas o sólidas muy adhesivas, y actúan como agentes peptizantes para los asfaltenos, además son frágiles a bajas temperaturas y muy sensibles a los cambios de temperatura^[9,10]. Esta fracción

presenta de 4 a 7 anillos aromáticos policondensadas con grupos polares y frecuentemente contiene heteroátomos como N, O y S con porcentajes de 0.5 ± 0.15 %, 1.0 ± 0.2 % y 0,4 a 4,1 % respectivamente. La constitución elemental de las resinas varía en un 85 ± 3 % para el carbono y 10.5 ± 1 % para el hidrógeno, con pesos moleculares promedios entre 900 y 1300.

Los asfaltenos se definen como moléculas asociadas altamente polares similares a las resinas pero con pesos moleculares reportados entre 1000 y 10000 g/mol^[11], insolubles en n-alcanos de bajo peso molecular como hexano o heptano pero solubles en solventes aromáticos como el benceno, tolueno, xileno y también en tetracloruro de carbono, cloroformo y bisulfuro de carbono, ligeramente solubles en acetona y éter.

La fracción de asfaltenos presenta constituyentes organometalicos como Ni, V y Fe; además, es la fracción con mayor cantidad de heteroátomos como N, O y S con proporciones de 0.6 a 3.3%, 0.3 a 10.3% y 0.3 a 4.9% respectivamente. Los asfaltenos son láminas planas de sistemas poliaromáticos altamente condensadas que pueden estar interconectados por enlaces tipo sulfúro, éter, cadenas alifáticas o anillos nafténicos y de estructura amorfa^[12]. Pueden presentar 12 o 14 anillos condensados con cadenas laterales alternas y anillos nafténicos^[13]. La polarizabilidad de los asfaltenos debido a su naturaleza aromática sirve para crear fuertes atracciones con partículas similares, especialmente resinas de alto peso molecular. La particularidad de sus heterocompuestos formados y la escasa concentración de compuestos volátiles, evitan el fácil craqueo y por el contrario tienden a polimerizarse y condensarse hasta formar coque.

2.2 DESASFALTADO CON SOLVENTES

El petróleo crudo de forma natural tiene usos limitados; por esta razón es necesario someterlo a una serie de procesos de separación y purificación con el fin de convertirlo en innumerables productos. El principal proceso de separación por excelencia en la refinación de petróleo es la destilación y en segundo lugar, si se considera una conversión más profunda, la extracción por disolventes (desasfaltado).

El proceso de desasfaltado es un proceso de extracción de los fondos de vacío con hidrocarburos parafínicos de bajo peso molecular para obtener dos subproductos: el extracto denominado aceite desmetalizado, DAO^[14], y fondos asfaltenicos, el cual

contiene el mayor porcentaje de compuestos orgánicos de alto peso molecular como asfaltenos.

La calidad de los productos y la separación de los asfaltenos se favorece bajo ciertas condiciones de presión, temperatura, régimen de flujo, naturaleza y composición química del solvente y carga empleada^[15]. Las principales variables involucradas en el proceso se describen a continuación:

- *Temperatura de extracción.* El poder de solubilidad del solvente aumenta hasta un determinado límite de temperatura, por encima o en cercanías a la temperatura crítica la solubilidad disminuye. El comportamiento de la solubilidad con la temperatura influye considerablemente en el rendimiento del proceso de desasfaltado, con temperaturas bajas y moderadas el rendimiento aumenta y la calidad del extracto disminuye, debido al aumento de la concentración de metales y heteroátomos; mientras que a altas temperaturas los rendimientos disminuyen pero la calidad de los productos se eleva^[16,17].

- *Solvente.* En el proceso de extracción, el solvente juega un papel importante en la definición de los coeficientes de distribución característicos^[3,18]. El solvente seleccionado debe cumplir con las siguientes características: alta selectividad, fácil recuperación, baja miscibilidad con la solución del alimento, alta diferencia de densidad con el alimento, alta tensión interfacial para producir rápida coalescencia, baja o escasa reactividad química, baja viscosidad, baja presión de vapor, baja inflamabilidad, alta disponibilidad y bajo costo comercial^[19].

En el proceso de desasfaltado se utilizan solventes tipo alcano de bajo peso molecular; además el rendimiento en la obtención de aceite desmetalizado DAO, incrementa con el aumento de la temperatura crítica del solvente, con el siguiente orden ascendente: $C_3 < iC_4 < nC_4 < iC_5 < nC_5$. Sin embargo, es importante considerar que la aromaticidad del DAO es un factor determinante en la miscibilidad con el disolvente. Por tanto, las cargas con menor peso molecular y aromaticidad presentan una mayor miscibilidad con este tipo de solventes^[20,21].

- *Relación solvente/Carga, (S/C)*. La relación del solvente tiene influencia en las propiedades de equilibrio de mezclas y sus estudios están basados en la información experimental. Una relación alta de S/C favorece el incremento del rendimiento del proceso de desasfaltado con aumento de la calidad de DAO. En el caso contrario, a bajas relaciones de S/C el rendimiento de extracción y la calidad del DAO disminuye^[3,22]

- *Presión*. En muchos procesos de extracción el efecto de la presión se puede ignorar; sin embargo, esta variable es importante en el proceso de desasfaltado y sus valores han de ser suficientemente mayores a la presión de vapor del solvente y/o solución, como para mantener el sistema completamente condensado^[22, 23].

- *Composición de la carga (fondos de vacío)*. En el proceso de desasfaltado los rendimientos varían de acuerdo a la procedencia y naturaleza de la carga, debido al grado de aromaticidad, por esta razón se presentan variaciones significativas con el mismo solvente empleado^[24].

2.3 ECUACIONES DE ESTADO, EDE

Mas de cien años después de la publicación de la ecuación de estado de Van der Waals, se han propuesto y actualmente se han venido desarrollando numerosas ecuaciones para relacionar el comportamiento de la presión, volumen y temperatura en sustancias puras y mezclas. Existen ecuaciones sencillas con dos parámetros hasta ecuaciones con un amplio número de parámetros con fundamentos semiteóricos, estas ultimas ecuaciones pueden predecir con gran exactitud las propiedades termodinámicas de los fluidos, como ejemplo se pueden citar las ecuaciones de Benedit – Webb – Robin, Beattie – Bridgeman, Jan-Tsai y Lee – Kesler entre otras^[25,26].

El incremento de los parámetros en una ecuación de estado requiere de un exigente y tedioso estudio matemático para su desarrollo, además sus soluciones consumen considerable tiempo de computo. Por esta razón, las ecuaciones sencillas o cortas han sido atractivas en los cálculos de equilibrio liquido – vapor, dentro de las ecuaciones sencillas están las ecuaciones cúbicas o ecuaciones de dos parámetros, el cual sobresalen las ecuaciones derivadas de la ecuación de estado de Redlich – Kwong^[25].

Para modelar los procesos de extracción de multicomponentes existen muchos métodos matemáticos que permiten estudiar su comportamiento de fases, sin embargo las ecuaciones de estado juegan un papel relevante en este conocimiento.^[18,19] Teniendo en cuenta que las ecuaciones de estado cúbicas han sido de gran utilidad en la industria petrolera y petroquímica, también han resultado confiables en el estudio del comportamiento de fases en los procesos de extracción relacionados con crudos pesados, crudos extrapesados y asfaltos^[27,28].

Las ecuaciones cúbicas de estado se ajustan a los estudios específicos a partir de las propiedades físicas, propiedades críticas, factor acéntrico y coeficientes de interacción de las sustancias participantes, junto con las reglas de mezclas apropiadas^[22,23]. A continuación se realizará una breve descripción de las ecuaciones de estado de dos parámetros, siendo las más representativas la ecuación de Van der Waals, Soave - Redlich - Kwong y Peng – Robinson, por su influencia, desempeño y aporte en el campo de los hidrocarburos.

2.3.1 Ecuación de estado de Van der Waals EDE - VDW

El origen de las ecuaciones de estado comienza con los trabajos realizados por Boyle (1662), el cual estableció que a una única temperatura el volumen de un gas es inversamente proporcional a la presión. Charles y Gay – Lussac (1802) encontraron una relación lineal para gases entre su volumen y temperatura. A partir de los trabajos mencionados y de Avogadro, Clapeyron (1834) estableció la ley del gas ideal. Estos gases ideales o perfectos los definió bajo las siguientes consideraciones: a- el volumen ocupado por las moléculas es despreciable con respecto al volumen ocupado por el gas, b- no existen fuerzas de atracción ni repulsión entre las moléculas y c- todas las colisiones de las moléculas son perfectamente elásticas, es decir no existen pérdidas de energía interna en cada colisión^[26].

Los aportes de la ecuación de estado para gas ideal, motivaron al estudio de numerosos intentos para desarrollar una ecuación de estado, capaz de describir el comportamiento de fluidos reales en rangos amplios de presión y temperatura. En 1873 Van der Waals^[29], presentó la continuidad del estudio en conjunto de los estados líquido y gas, considerando los siguientes aspectos: 1- Las moléculas del gas ocupan una fracción significativa del volumen a altas presiones (parámetro b definido como co-volumen o volumen molar efectivo), 2- existen fuerzas de atracción entre las moléculas, representadas por el término de corrección a/V^2 , además estas fuerzas

entre dos o mas sustancias son proporcionales a la concentración de cada una de sus moléculas y 3- el tamaño de las moléculas es un factor dominante en las desviaciones de la idealidad^[30]. Los términos encontrados se expresan de acuerdo a la siguiente expresión:

$$P = \frac{RT}{V-b} - \frac{a}{V^2} \quad (1)$$

En un sistema real la presión total esta relacionada por la diferencia entre la presión de repulsión y atracción, estas presiones se representan en términos de $RT/(V-b)$ y a/V^2 respectivamente. Van der Waals partiendo del principio de continuidad de las fases liquida y gaseosa, demostró que en punto critico se estima la existencia de una función universal para toda sustancia en función de las variables de volumen (V), temperatura (T) y presión (P).

Matemáticamente, los parámetros a y b de las sustancias puras se determinan a partir de la primera y segunda derivada de la ecuación 1, igualando a cero y considerando las condiciones del punto crítico:

$$\left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_T = \left(\frac{\partial^2 P}{\partial V^2}\right)_T = 0 \quad (2)$$

Resolviendo el sistema de ecuaciones 1 y 2, se obtienen las siguientes expresiones en términos de las propiedades críticas:

$$Z_c = \frac{P_c \cdot V_c}{RT_c} = 0.375 \quad (3)$$

$$b = \frac{V_c}{3} = \Omega_b \frac{RT_c}{P_c} \quad (4)$$

$$a = \frac{9}{8} RT_c V_c = \Omega_a \frac{R^2 T_c^2}{P_c} \quad (5)$$

Donde:

Z_c = Factor de compresibilidad critico.

T_c = Temperatura critica.

P_c = Presión critica.

V_c = Volumen critico molar

R = Constantes de los gases.

Ω_a y Ω_b = constantes adimensionales para los parámetros a y b.

La definición de los parámetros a y b para las siguientes ecuaciones de estado, se resuelven de la misma manera, sin embargo debido a las cualidades de sus términos existe diferencia para los parámetros Ω_a y Ω_b , como se observa en la tabla 1.

2.3.2 Ecuación de estado de Redlich – Kwong, EDE - RK

O. Redlich y J.N.S Kwong en 1949^[21], en sus estudios encontraron un ajuste del parámetro a en función de la temperatura, en el termino de presión atractiva de la EDE–VDW. Además, se encuentra una nueva forma del término cuadrático de volumen. Inicialmente se intentó predecir valores de alta y baja densidad, sin embargo sus resultados fueron sobresalientes para muchos sistemas gaseosos e incluso fue clasificada como la primera ecuación de estado con aplicación industrial para el cálculo de propiedades de la fase gaseosa^[31]. La nueva ecuación de estado se representa con la siguiente expresión:

$$P = \frac{RT}{V-b} - \frac{\alpha(T)}{V(V+b)} \quad (6)$$

Donde:

$$\alpha(T) = a / T^{0.5} \quad (7)$$

2.3.3 Ecuación de estado de Soave - Redlich – Kwong, EDE-SRK

Wilson et al^[32], realizaron una contribución muy importante para generalizar la EDE-RK con la introducción del factor acéntrico ω , considerando la variación del comportamiento de los fluidos con la presión y temperatura reducida en el termino de presiones atractivas. El factor acéntrico de Pitzer ω , es una medida de la acentricidad o del carácter no central de las fuerzas intermoleculares. Es decir, cada molécula clasificada en diferente clase presenta un determinado grado de desviación del comportamiento de las moléculas simples. La definición de este factor es arbitraria y se elige por conveniencia, dado que para fluidos simples $\omega = 0$ y para fluidos mas complejos $\omega > 0$.

Soave en 1972^[33], a partir de los estudios de Wilson, plantea una de las modificaciones mas interesantes a la EDE-RK, al suponer el parámetro a por uno mas general

dependiente de la temperatura reducida Tr . La EDE-SRK, se convirtió en la ecuación de estado con mayor popularidad y aceptación en la industria de los hidrocarburos por el avance en la predicción de las densidades de líquidos saturados, con errores comprendidos entre el 7 y 27%. La expresión presenta la siguiente forma.

$$P = \frac{RT}{V-b} - \frac{a.\alpha(T, \omega)}{V(V+b)} \quad (8)$$

En el ajuste de los datos de presión de vapor de hidrocarburos, los parámetros a y α se definen de la siguiente manera:

$$a = \Omega_a \cdot \frac{R^2 T_c^2}{P_c} \quad (9)$$

$$\alpha = \left[+ (1 - Tr^{0.5})(0,48508 + 1,55171\omega - 0,156132\omega^2) \right]^2 \quad (10)$$

2.3.4 Ecuación de estado de Peng – Robinson, EDE-PR

La EDE-SRK representa un buen desempeño en los cálculos de la densidad de vapores, pero presenta regularidades en la predicción de densidades para líquidos. Para enfrentar y superar estas falencias, los autores Ding–Yu Peng y Donald B. Robinson ^[21,34] en 1976, propusieron una nueva modificación de la ecuación de Soave – Redlich – Kwong, para mejorar la precisión en el cálculo del equilibrio líquido-vapor en la vecindad de la región crítica, particularmente para el cálculo de la Z_c y la densidad del líquido. La EDE-PR planteada es la siguiente:

$$P = \frac{RT}{V-b} - \frac{a.\alpha(T, \omega)}{V(V+b) + b(V-b)} \quad (12)$$

El factor $\alpha(T, \omega)$ es similar al propuesto en la ecuación de Soave – Redlich – Kwong, por tanto para valores de $\omega \leq 0,49$ se tiene la siguiente expresión:

$$\alpha = \left[+ (1 - Tr^{0.5})(0,37464 + 1,54226\omega - 0,26992\omega^2) \right]^2 \quad (13)$$

Para valores de $\omega > 0,49$:

$$\alpha = \left[+ (1 - Tr^{0.5})(0,379642 + 1,48503\omega - 0,164423\omega^2 + 0,016666\omega^3) \right]^2 \quad (14)$$

En la tabla 1 se presentan los parámetros del factor de compresibilidad crítico Z_c , Ω_a y Ω_b para cada una de las ecuaciones de estado mencionadas, además se reportan los

términos de la expresión generalizada en función del factor de compresibilidad Z, como se indica en la siguiente expresión:

$$Z^3 - kZ^2 + mZ - n = 0 \quad (15)$$

La expresión anterior presenta una raíz real en la región de una fase y tres raíces reales en la región de dos fases (donde la presión del sistema iguala la presión de vapor de la sustancia), considerando que el valor de la raíz mayor corresponde al factor de compresibilidad de la fase de vapor Z^v , mientras que la raíz positiva menor corresponde a la del líquido Z^L .

Tabla 1. Coeficientes de la ecuación generalizada del factor Z.

Ecuación de Estado.	k	m	n	Zc	Ω_a	Ω_b
Van der Waals	B + 1	A	A	0,375	0,421875	0,125
* Redlich - Kwong	1	A - B - B ²	AB	0,3333	0,42748	0,08664
Soave-Redlich-Kwong	1	A - B - B ²	AB	0,3333	0,42748	0,08664
Peng - Robinson	1 - B	A - 3B ² - 2B	AB - B ² - B ³	0,3074	0,457235	0,077796

Para componentes puros, los parámetros A y B se expresan de la siguiente manera:

$$A = a.P/R^2T^2 \quad (16)$$

$$B = b.P/RT \quad (17)$$

$$a = \Omega_a R^2 . T_c^2 / P_c$$

$$b = \Omega_b R . T_c / P_c$$

El parámetro A para la EDE-RK presenta la siguiente forma:

$$A = a.P/R^2T^{2,5}$$

En vista de los resultados de la tabla anterior, la EDE-PR presenta el menor valor del factor de compresibilidad crítico Z_c , siendo este valor mas aproximado para los valores verdaderos de muchas sustancias particularmente para moléculas no polares, incluyendo las moléculas de agua y amoníaco. Por tanto, esta es una explicación parcial del hecho de que la EDE-PR puede predecir con mayor exactitud la densidad para líquidos, comparada con las demás ecuaciones presentadas. Por esta razón, la

EDE-PR es una de las correlaciones más utilizadas en el estudio del comportamiento de equilibrio en la industria del petróleo.

Para aplicar las ecuaciones de estado de sustancias puras a mezclas, se suele utilizar las reglas de mezcla clásicas para fluidos, como propuso Van der Waals. En la teoría de un fluido de multicomponentes se supone que las propiedades de una mezcla fluida son idénticas a las de un fluido hipotético, a la misma temperatura y presión, cuyos parámetros de la ecuación de estado son funciones de la fracción molar x_i . Por tanto para mezclas de componentes, los parámetros A y B se definen como:

$$A = \sum_{i=1}^m \sum_{j=1}^n x_i x_j \sqrt{a_i a_j} = \sum_{i=1}^m \sum_{j=1}^n x_i x_j a_{ij} \quad (18)$$

$$B = \sum x_i b_i \quad (19)$$

Siendo:

$$a_{ij} = (1 - l_{ij}) a_i^{0,5} a_j^{0,5} \quad (20)$$

Los subíndices i y j, se refiere a los componentes presentes en la mezcla, y l_{ij} es el coeficiente de interacción binario entre cada par de componentes. En este trabajo, para el diseño del modelo termodinámico del proceso de desasfaltado, se consideró la ecuación de estado de Peng – Robinson (EDE-PR), modificada con el tercer parámetro de corrección de volumen, el cual permite predicciones más precisas en el calculo de densidades en fase liquida para componentes puros y mezclas respectivamente.

El nuevo concepto generalizado para las ecuaciones de estado denominado volumen de traslación o parámetro de corrección de volumen fue propuesto en 1979 y aplicado inicialmente por Peneloux^[24] en la EDE-SRK, el cual logró demostrar que el cambio de volumen no esta afectado por los cálculos de equilibrio para componentes puros o mezclas, además no afecta el equilibrio líquido – vapor original. Muchos autores han aplicado el concepto de traslación de volumen en varias ecuaciones de estado, Jhavery-Youngren, utilizó este concepto en la EDE-PR^[35] para predecir el comportamiento en sistemas de gas y condensado. El volumen de traslación soluciona el principal problema que presentan las ecuaciones de estado con dos constantes, que

es la pobre predicción del volumen molar líquido y se representa de acuerdo con la siguiente expresión^[36]:

$$V = V^{EDE} - c \quad (21)$$

Donde:

V = Volumen molar corregido.

V^{EDE} = Volumen molar calculado por la ecuación de estado.

c = Constante específica o parámetro de corrección de volumen.

Para el equilibrio de multicomponentes el término de corrección de volumen se expresa en función de la fracción molar promedio de cada componente:

$$V^L = V_L^{EDE} - \sum_i^N x_i \cdot c_i \quad (22)$$

$$V^V = V_V^{EDE} - \sum_i^N y_i \cdot c_i \quad (23)$$

Comparando el volumen molar saturado corregido con el concepto de volumen de traslación con el original, existen cambios significativos a altas temperaturas cercanas a la crítica, pero a bajas temperaturas no existe diferencia significativa.

Las ecuaciones de estado presentan buenos resultados para compuestos con factores acéntricos pequeños, con el incremento de ω , el cálculo del volumen molar empieza aumentar comparado con datos medidos experimentalmente. Por esta razón, para mejorar la corrección de cada componente i , se introdujo el factor de compresibilidad de Rackett, Z_{RA} para volúmenes líquidos saturados. En literatura se ha reportado una correlación general entre el parámetro de corrección c y el factor de Rackett a partir de las constantes críticas y densidades, con base en los diez primeros n-alcenos. La correlación se consideró para densidades líquidas saturadas a $Tr=0,7$:

$$c = 0,40768(RT_c / P_c)(0,29441 - Z_{RA}) \quad (24)$$

Para el desarrollo de la EDE – PR y conceptualizando el volumen de traslación en fracciones de petróleo como parafinas, compuestos nafténicos y aromáticos, el factor Z_{RA} es estimado en función del número de carbón y el factor Z_j para cada compuesto, como^[37]:

$$Z_{RA} = \sum_{j=0}^5 Z_j (N - 6)^j \quad (25)$$

2.3.5 Propiedades críticas de fracciones SARA de fondos de vacío

En el presente proyecto se evaluó el proceso de desasfaltado de fondos de vacío con un modelo termodinámico con base en la EDE-PR, pero este proceso requiere de un previo conocimiento de las propiedades críticas y factor acéntrico tanto de las fracciones obtenidas por el análisis SARA de los fondos de vacío, así como de los solventes utilizados.

Existen correlaciones importantes desarrolladas por autores como Riazi^[38], Daubert^[39] Jianzhong^[40]. En el estudio de propiedades fisicoquímicas y críticas para compuestos no polares en fracciones de petróleo, hasta la determinación de correlaciones de fracciones para crudos pesados como parafinas, naftenos y aromáticos desarrolladas por Al-Sahhaf^[41]. Sin embargo, hasta el presente muchos esfuerzos han sido considerados para encontrar las correlaciones apropiadas para la predicción de propiedades críticas y factor acéntrico de las fracciones de crudos pesados y fondos de vacío, dado que desarrollar estas correlaciones empíricas implica una serie de limitaciones y consideraciones.

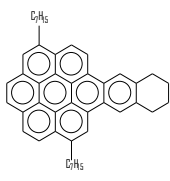
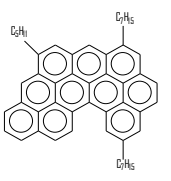
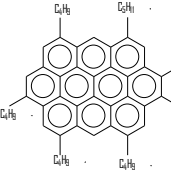
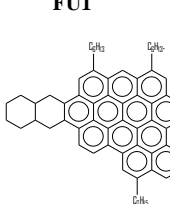
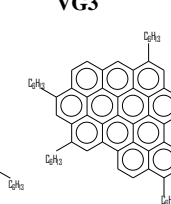
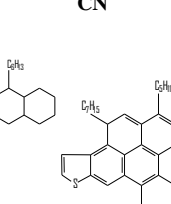
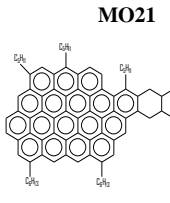
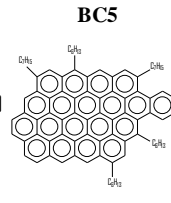
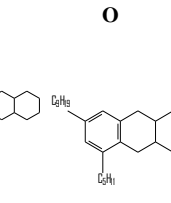
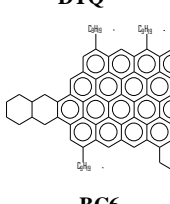
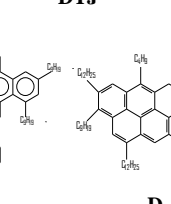
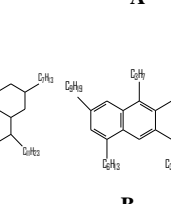
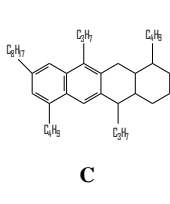
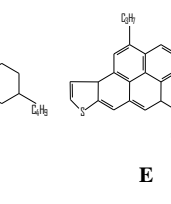
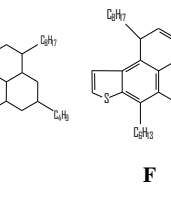
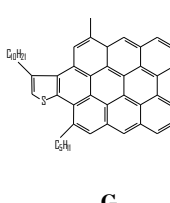
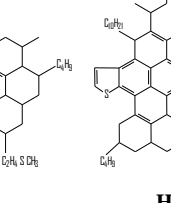
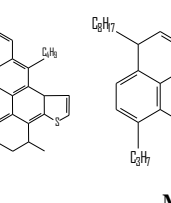
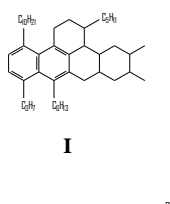
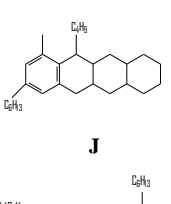
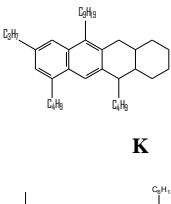
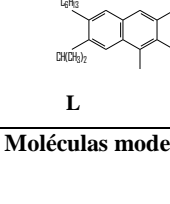
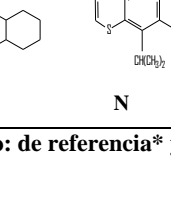
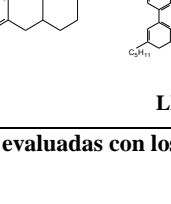
Uno de los métodos mas competitivos y efectivos en el cálculo de propiedades es el método de contribución de grupos, el cual considera que las moléculas se dividen en grupos funcionales independientes hasta cierto punto arbitrario y las interacciones molécula - molécula corresponden a la suma ponderada de las interacciones entre sus grupos funcionales respectivos. Con el estudio de datos experimentales de sistemas binarios de diversos compuestos y sus propiedades, es posible calcular las propiedades de otras estructuras moleculares, aunque no existan datos experimentales disponibles^[30].

A pesar de la complejidad de la naturaleza química de las fracciones SARA de los fondos de vacío y una muy escasa e incluso inexistente información de sus propiedades, para facilitar los cálculos varios autores han considerado que las fracciones mencionadas están constituidas por especies aromáticas policondensadas representadas por moléculas modelo, y sus propiedades críticas y fisicoquímicas se pueden determinar en función del peso molecular y densidad^[42,43].

Autores como Golam^[44] y Akbarzadeh^[45], en la predicción de densidades de mezcla en crudos pesados y sus fracciones SARA, ajustaron los parámetros de las ecuaciones de estado utilizadas a partir de correlaciones estimadas de temperatura crítica, presión crítica y factor acéntrico para cada fracción, con base en moléculas modelo como naftaleno, antraceno, fenantreno perileno y pireno propuestas por Garnier et al^[46]. y evaluadas con el método de contribución de grupos propuesto por Avaullee^[42].

Para ampliar el intervalo de moléculas de mayor tamaño molecular, y así poder predecir correlaciones de propiedades críticas con mayor aproximación en fracciones SARA de fondos de vacío, se estudiaron numerosas moléculas modelo, las cuales fueron evaluadas a partir de métodos físicos, químicos y modelamiento molecular (tabla 2), sus propiedades críticas y densidades se estimaron con los métodos propuestos por Avaullee^[42] y Saotu^[43] respectivamente. También se consideraron estructuras de mayor tamaño y complejidad molecular para asfaltenos y resinas (figura 1), evaluadas en los trabajos de Murgich^[47], Kotlyar^[48], Rogel^[49-51] y Zander^[52].

Tabla 2. Moléculas modelo para fracciones SARA.

			Compuesto	Tc	Pc	ω	d
			Indene*	672,2	34,6	0,223	0,996
FU1	VG3	CN	Naphtalene*	783,0	41,5	0,308	1,0253
			2 Metyl naphthalene*	769,7	35,8	0,338	1,023
MO21	BC5	O	Biphenyl*	752,5	32,4	0,395	0,866
			2.3-Dimethylnaphthalene*	786,3	32,3	0,374	1,0026
DTQ	DTJ	A	Fluorene*	809,0	29,6	0,420	1,203
			Antracene*	880,7	28,0	0,477	1,283
BC6	D	B	Fenantrene*	899,3	29,1	0,501	0,98
			Pyrene*	950,5	27,7	0,547	1,271
C	E	F	Naphthacene*	949,4	22,3	0,583	---
			Benzonaphtothiophene*	921,3	18,1	0,577	1,1484
G	H	M	Triphenylmethane*	860,2	20,8	0,566	1,014
			Perilene*	1016,4	23,4	0,670	1,35
I	J	K	Anthrantene*	1048,3	22,7	0,712	1,3467
			Coronene*	1075,8	22,0	0,751	1,3761
L	N	LMI	7,8 Tiabenzo(ghi)perilene*	1042,6	18,0	0,735	---
			Dicycle Penta Coronene*	1052,7	14,0	0,739	1,442
			FU1 (Rogel et al)**	1061,8	6,17	1,266	1,26
			VG3 (Rogel et al)**	1073,2	4,83	1,424	1,22
			CN (Rogel et al)**	1076,3	3,83	1,516	1,18
			MO21 (Rogel et al)**	1080,6	3,21	1,632	1,17
			BC5 (Rogel et al)**	1082,8	2,9	1,701	1,171
			DTQ (Rogel et al)**	1101,3	2,8	1,767	1,28
			DTJ (Rogel et al)**	1104,5	2,4	1,885	1,25
			BC6 (Rogel et al)**	1092,9	1,9	2,051	1,16
			A (Kotlyar et al)**	965,3	4,45	1,235	0,9614
			B (Kotlyar et al)**	985,6	4,49	1,287	0,9334
			C (Kotlyar et al)**	1008,7	4,26	1,287	0,9631
			D (Kotlyar et al)**	1036,9	2,39	1,849	0,9538
			E (Kotlyar et al)**	1061,8	4,58	1,317	---
			F (Kotlyar et al)**	1014,0	5,37	1,213	---
			G (Kotlyar et al)**	1101,8	3,39	1,597	---
			H (Kotlyar et al)**	1089,4	3,53	1,542	---
			I (Kotlyar et al)**	957,6	4,28	1,279	0,9665
			J (Kotlyar et al)**	881,1	11,04	0,864	0,973
			K (Kotlyar et al)**	957,5	5,89	1,132	0,9597
			L (Kotlyar et al)**	943,40	10,23	0,886	---
			M (Kotlyar et al)**	982,81	5,72	1,154	1,0089
			N (Kotlyar et al)**	976,7	8,42	0,884	---
			O (Kotlyar et al)**	1015,9	5,28	1,198	---
			LM1 (Zander et al)**	1026,6	3,91	1,404	1,0084
			LM2 (Zander et al)**	1027,3	4,50	1,278	1,022
			NM1 (Zander et al)**	1067,6	3,22	1,593	---
			NM2 (Zander et al)**	1040,3	4,32	1,335	1,0552

Moléculas modelo: de referencia* y evaluadas con los método de Avaullee y Satou**

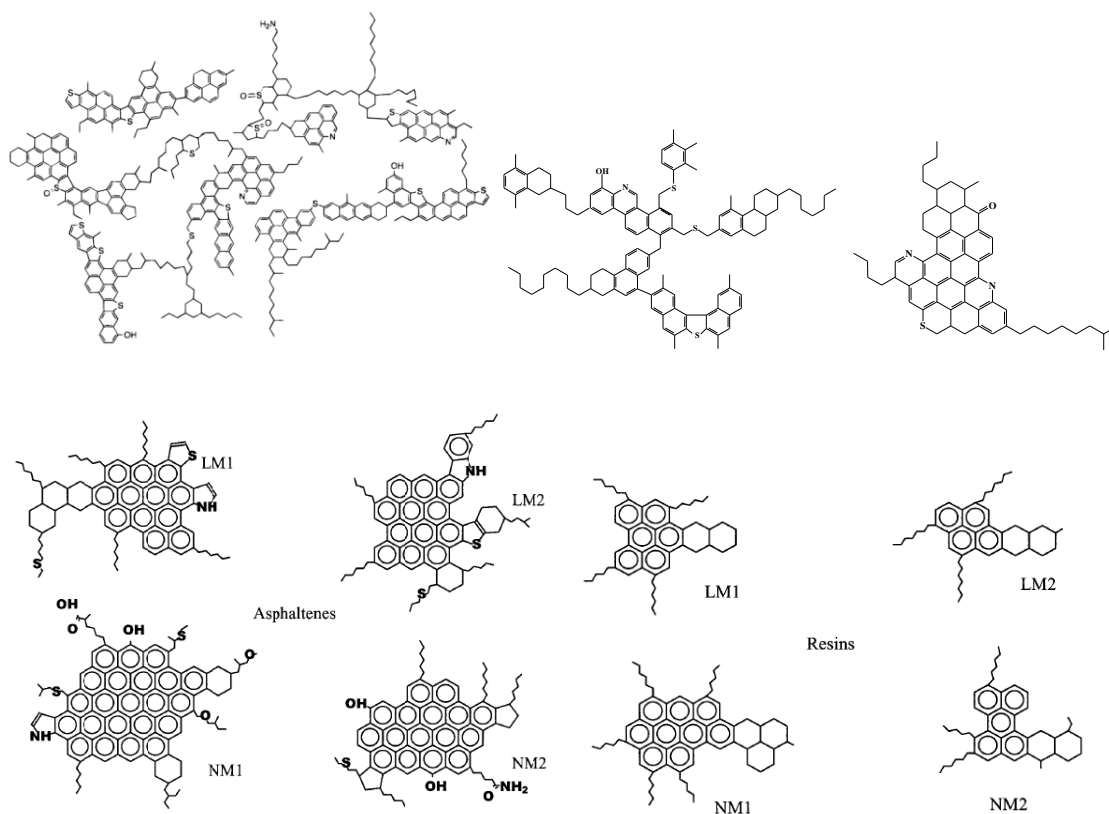


Figura 1. Molécula modelo de alto peso molecular para resinas y asfaltenos.

2.3.6 Coeficientes de interacción binario, I_{ij}

Los coeficientes de interacción binario I_{ij} , se definen como una medida de las fuerzas polares entre pares de moléculas de diferentes sustancias. Estos coeficientes son usados para modelar la interacción intermolecular encontrados en el término $\alpha.\alpha$ de las ecuaciones de estado y se deben estimar para todos los pares posibles entre hidrocarburos - no hidrocarburos, con el fin de ajustar y comparar los datos experimentales y teóricos. Las EDE – RK, EDE – SRK Y EDE – PR, se ajustan en gran parte con los I_{ij} y por esta razón, sus resultados las han convertido en las ecuaciones más utilizadas en muchos sectores de la industria.

Aunque los valores de los I_{ij} para diferentes pares de moléculas son considerados como valores constantes y se reportan en tablas generalizadas dependiendo del tipo de ecuación de estado, estos valores pueden ser sensibles a los cambios de las variables de operación como temperatura, presión, relación molar y propiedades fisicoquímicas de los componentes de la mezcla^[53,54].

En la actualidad se han venido desarrollando trabajos en la estimación de métodos para estimar coeficientes I_{ij} , como lo explica Katz y Firoozabadi^[55] en trabajos a partir de fracciones pesadas y metano. En otros trabajos Cheuh y Prausnitz, desarrollaron una correlación general para determinar los I_{ij} en mezclas de hidrocarburo – hidrocarburo en función de los volúmenes críticos de los componentes presentes en la mezcla^[56]. Tal vez una de las formas más sencillas de estimar los I_{ij} , es mediante las relaciones entre los pesos moleculares, Petersen^[57]. Varotsis en sus trabajos relacionados con mezclas de hidrocarburos y sistemas con gas condensado, a partir de la EDE-PR desarrolló una correlación para estimar los I_{ij} en función del factor acéntrico, la presión y temperatura reducida de los componentes de la mezcla^[58].

Suoqi Zhao^[2,3], consideraron que los I_{ij} entre las fracciones SARA del alimento de crudos pesados son despreciables, pero la interacción entre cada fracción con el solvente, se relacionan en función del peso molecular y el factor de aromaticidad. Mientras Yarranton^[45,59], en sus trabajos desarrollaron correlaciones para los parámetros de interacción para fracciones pesadas, de forma proporcional de acuerdo al número de carbón del solvente parafínico utilizado. Con los trabajos expuestos por diferentes investigadores, se puede afirmar que no existe un método único en la determinación de los I_{ij} , ya que cada sistema en estudio, presenta correlaciones y métodos diferentes estimativos para resolverlos.

2.3.7 Fugacidad y coeficiente de fugacidad^[26,30,36]

Para el modelamiento termodinámico de fases en equilibrio de sustancias puras como en mezclas de multicomponentes, es importante considerar la propiedad de fugacidad f . El término de fugacidad se considera como una presión corregida debido a la no idealidad que puede ser interpretada con consideraciones moleculares y relacionada con el cambio de energía libre de Gibbs (G), el cual tiene gran significado cuando existen cambios de presión y temperatura. A partir de las expresiones fundamentales en termodinámica, la energía libre de Gibbs se determina con la siguiente expresión:

$$dG = -SdT + VdP \quad (26)$$

En un proceso isotérmico en mezclas de gas ideal y para cada componente i , la energía libre de Gibbs se puede expresar de la siguiente forma:

$$dG = VdP = RTd(\ln P) \quad (27)$$

$$dG_i = V_i dP = RTd(\ln P_i) = RTd(\ln x_i P) \quad (28)$$

Tomando como sistema una mezcla con presión definida y presión parcial de cada componente con fugacidad y fugacidad parcial respectivamente, se obtienen las siguientes expresiones:

$$dG = VdP = RTd(\ln f) \quad (29)$$

$$dG_i = V_i dP = RTd(\ln f_i) \quad (30)$$

Integrando la expresión anterior para cada componente i, obtenemos su fugacidad como:

$$\ln \frac{f_2}{f_1} = \frac{1}{RT} \int_{P_1}^{P_2} V dP \quad (31)$$

Para gases ideales la expresión anterior presenta restricciones que limitan la aplicabilidad a bajas presiones, dado que la fugacidad y la fugacidad parcial se convierten en la presión de mezcla y presión parcial. Por esta razón, se considera que cuando la presión se acerca a cero, el coeficiente de fugacidad se aproxima a uno con referencia a la presión atmosférica para una sustancia pura. Finalmente, la expresión obtenida para determinar el coeficiente de fugacidad es:

$$\ln \phi = \frac{1}{RT} \int_0^P \left(V - \frac{RT}{P} \right) dP \quad (32)$$

Remplazando el término del factor de compresibilidad $Z = PV/RT$, en la expresión anterior se obtiene:

$$\ln \phi = \int_0^P \left(\frac{Z-1}{P} \right) dP \quad (33)$$

De esta forma, con las ecuaciones de estado se pueden derivar expresiones para calcular los coeficientes de fugacidad de los componentes presentes en cada fase, a manera de ejemplo a continuación se presentan las expresiones desarrolladas para la EDE – PR:

$$\text{Para una sustancia pura: } \ln \phi = Z - 1 - \ln(Z - B) - \frac{A}{2\sqrt{2}B} \ln \left(\frac{Z + (1 + \sqrt{2})B}{Z - (1 - \sqrt{2})B} \right) \quad (34)$$

$$\text{Para mezclas: } \ln \phi_i = \frac{B_i}{B} (Z - 1) - \ln(Z - B) + \frac{A}{2\sqrt{2}B} \left(\frac{B_i}{B} - \frac{2}{a\alpha} \sum_j y_j (a\alpha)_{ij} \right) \ln \left(\frac{Z + (1 + \sqrt{2})B}{Z - (1 - \sqrt{2})B} \right) \quad (35)$$

El comportamiento de fases para mezclas de componentes de diferente naturaleza, se realiza mediante modelos termodinámicos basados en la relación de equilibrio entre la fase líquido-líquido y/o líquido-vapor. Cuando un sistema se encuentra en equilibrio, el

cambio neto de de energía libre de Gibbs es mínimo e incluso despreciable, y por tanto la fugacidad en ambas fases deben ser iguales ($f_{iL} = f_{iV}$). Los coeficientes de fugacidad del componente i en cada fase se definen a continuación^[23]:

$$\phi_{iL} = \frac{f_{iL}}{x_i P}, \quad (36)$$

$$\phi_{iV} = \frac{f_{iV}}{y_i P} \quad (37)$$

Una vez obtenidos los valores de los coeficientes de fugacidad a partir de las ecuaciones de estado, se determina el equilibrio termodinámico entre dos fases y la posterior evaluación composicional de los constituyentes en fases coexistentes del sistema, este estudio es muy común y es conocido como calculo flash, el cual se soporta con la siguiente relación de equilibrio^[60]:

$$K_i = \frac{\phi_{iL}}{\phi_{iV}} = \frac{y_i}{x_i} \quad (38)$$

2.4 TECNICAS DE ESPECTROSCOPIA

La espectroscopia es una técnica relacionada con la resolución de la radiación visible en sus longitudes de onda correspondientes, actualmente su aplicación abarca los estudios que incluyen todo el espectro electromagnético. Los métodos espectroscópicos se basan en los fenómenos de emisión, absorción fluorescencia o dispersión, y están sujetas a las transiciones que involucran a electrones de valencia con longitudes de onda entre 100 a 1000 nm, limitando la región ultravioleta visible e infrarroja respectivamente.

2.4.1 Espectroscopia Ultravioleta, UV-VIS

El desarrollo de las técnicas experimentales en el campo de la dispersión de la luz, empezó con los trabajos de Newton en 1704. Sin embargo un siglo después los avances fueron evidentes con los aportes de Fraunhofer, en sus estudios ópticos mediante uso de prismas para detectar en el espectro de la luz solar, las líneas de absorción que llevan su nombre^[61].

Destacando algunos trabajos afines a la dispersión óptica, se relaciona a finales del siglo XIX la espectroscopia de emisión atómica con su aplicación en la determinación de metales; entre tanto la espectroscopia de absorción molecular en las regiones Ultravioleta y Visible en los años 30; una década después la técnica de detección

fotoeléctrica permitió la sustitución de los equipos de detección fotográfica y el desarrollo de la técnica de espectroscopia ultravioleta visible.

Las transiciones electrónicas en moléculas se presentan en forma de bandas con modificación simultánea de los niveles de energía vibracionales y rotacionales. En moléculas de peso molecular considerable se producen bandas anchas de absorción sin estructura fina vibracional evidente, debido principalmente por la multiplicidad vibracional aportada por números de transición de similar energía. Entre tanto para moléculas pequeñas como gaseosas, es posible encontrar estructuras finas vibracionales de las bandas electrónicas con subestructura rotacional poco definidas.

Dentro del espectro electromagnético, el ultravioleta se sitúa en cuanto a energía, entre los rayos X blandos y el visible, lo que corresponde a energías desde una centena a algunas decenas de electrón – voltio con longitudes de onda de 180 a 400nm. En las sustancias orgánicas frecuentemente aparecen varios tipos de enlaces formados por los electrones de valencia de los átomos presentes. Los tres tipos de electrones de valencia asociados con los niveles electrónicos que absorben radiación ultravioleta son: los electrones que forman los enlaces sigma σ , los electrones que forman los enlaces π , especialmente los enlaces conjugados, y los electrones no enlazantes en moléculas que contienen átomos como nitrógeno, oxígenos, etc ^[62].

Con la frecuencia de radiación ultravioleta se pueden llevar a cabo varias transiciones: las $\sigma \rightarrow \sigma^*$ y $\sigma \rightarrow \pi^*$ aparecen en la región ultravioleta lejano y se consideran de poco interés dado que no son accesibles en la mayoría de los espectrofotómetros ultravioleta y visible. Las transiciones de mayor interés son $\pi \rightarrow \pi^*$ y $n \rightarrow \pi^*$ en la región ultravioleta cercano (200 – 700 nm). Las transiciones $\pi \rightarrow \pi^*$ son características en sustancias que presentan enlaces no saturados como C=C, C=O y N=N, estos grupos funcionales se denominan cromóforos, siendo las responsables de dar el color a las sustancias; además de los grupos mencionados las moléculas que contienen grupos funcionales adicionales como -NH₂ y -OH aumentan el poder colorante del cromóforo y se les denomina auxócromos ^[63,64].

Las moléculas presentes en los productos del petróleo con absorbancia en la región ultravioleta y visible, corresponde a los hidrocarburos aromáticos, y en menor grado, las diolefinas conjugadas y las oleofinas. Los hidrocarburos saturados, alcanos o naftenos, no producen ninguna señal a las longitudes de onda superiores a 180 nm. La

absorción ultravioleta tiene gran interés en el estudio de hidrocarburos aromáticos, ya que la condensación de los anillos provoca un desplazamiento de la absorción hacia longitudes de onda mayores, así como importantes variaciones en los coeficientes de sensibilidad o coeficientes de absorción ^[65,66].

2.4.2 Espectroscopia Infrarroja

Sir Fredrick W. Herschel a comienzos del siglo XVIII en sus estudios acerca de la contribución de las frecuencias que conforman la luz blanca, determinó experimentalmente mediante un prisma que existía un incremento de calentamiento desde la región azul al rojo. Sin embargo, observó que había una región invisible por encima de la región roja con efectos de calentamiento mayor sobre las sustancias en comparación con las demás regiones del haz de luz dispersado. La región encontrada finalmente la definió como la región de rayos catódicos conocida actualmente como la región del infrarrojo cercano, NIR. Posteriormente con los estudios de la región del infrarrojo medio M-IR, se marcaron avances instrumentales para la identificación de grupos funcionales ^[67].

Con base a los aportes teóricos, la zona de radiación infrarroja del espectro electromagnético se refiere generalmente a la zona limitada por las regiones del espectro visible y del microondas, y su rango limitado de número de onda se encuentra entre 4000 y 666 cm^{-1} . En el espectro infrarrojo se distinguen tres regiones (tabla 3), siendo la del infrarrojo medio la que hasta el momento tiene mayor aplicación en la química analítica ^[62,63].

Tabla 3. Regiones espectrales en el infrarrojo.

Región Infrarroja	Frecuencia, cm^{-1}	Longitud de onda, μm
Próximo o Cercana, NIR.	12500 - 4000	0,8 – 2,5
Medio, MIR.	4000 – 660	2,5 – 15,15
Lejano, FIR.	660 - 50	15,15 - 200

Las moléculas no se encuentran conformadas por asociaciones rígidas de átomos, los átomos se encuentran unidos por un enlace de constante fuerza k y están en continuo movimiento vibratorio. Para absorber radiación infrarroja, una molécula debe experimentar un cambio neto en el momento dipolar como consecuencia de su movimiento vibracional y rotacional. La vibración atómica de tensión de una molécula

biatómica, se representa mediante el modelo mecánico del oscilador armónico entre dos masas unidas por un muelle. Si consideramos la vibración de una masa m_1 unida a un resorte con una segunda masa m_2 inmóvil, se obtiene una energía potencial para un desplazamiento de la masa sobre su posición de equilibrio con frecuencia de vibración, mediante las siguientes expresiones:

$$E_{potencial} = \left(\frac{1}{2}\right)kd^2 \quad (39)$$

$$\nu = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{k(m_1 + m_2)}{m_1 m_2}} = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{k}{\mu}} \quad (40)$$

Donde:

k = Constante de fuerza del enlace químico.

d = Distancia recorrida por la masa.

μ = Masa reducida.

Sin embargo, las estructuras moleculares poseen asociadas a los niveles electrónicos unos niveles de vibración cuantizados y solamente pueden absorber valores discretos de energía:

$$E = \left(\frac{1}{2} + \nu\right)h\nu = \left(\frac{1}{2} + \nu\right) \frac{h}{2\pi} \sqrt{\frac{k}{\mu}} \quad (41)$$

Donde:

h = Constante de Plank, ($h=6,6252 \cdot 10^{-27}$ erg.seg)

ν = Numero cuántico vibracional, toma valores de 0,1,2,3, etc.

La transición y radiación electromagnética entre dos niveles energéticos (ΔE_{vib}) vibracionales consecutivos se refleja en el espectro y corresponde a la región infrarroja del espectro electromagnético, expresada como:

$$E_{vib} = \frac{h}{2\pi} \sqrt{\frac{k}{\mu}} \quad (42)$$

La cuantificación de la energía vibracional en un sistema molecular no es la única diferencia existente entre dos átomos unidos por un enlace, dado a que en el movimiento vibratorio existe también una repulsión entre los dos núcleos atómicos con una fuerza que actúa en la misma dirección que la fuerza restauradora del enlace.

Este efecto hace que en el extremo en el que los átomos se acercan, la energía potencial incrementa con rapidez, mientras que en el extremo cuando los átomos se alejan al máximo, se produce una disminución de la fuerza restauradora y la energía potencial (figura 2). El modelo del oscilador armónico es una buena aproximación, sin embargo no explica muchos aspectos sobre el comportamiento molecular; por esta razón se ha considerado el modelo del oscilador no armónico (vibraciones moleculares) como el modelo más apropiado para representar de manera más aproximada estos aspectos^[68].

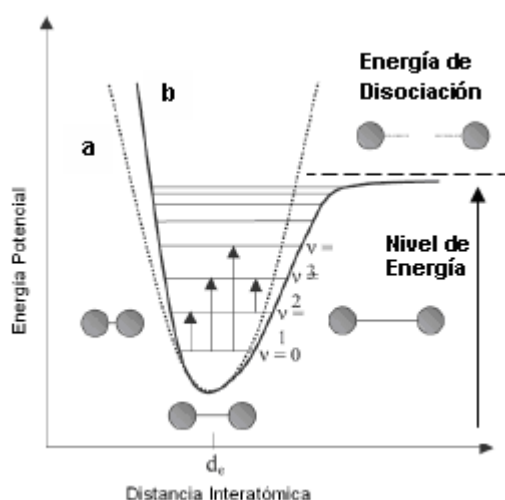


Figura 2.-Curvas de energía potencial: **a)** Oscilador armónico **b)** Oscilador no armónico.

El modelo del oscilador no armónico asume que los niveles energéticos no se encuentran igualmente espaciados, y cuando existe absorción de luz entre estos niveles separados, se originan las bandas débiles o sobretonos, a frecuencias dos o tres veces mayores que la frecuencia de la vibración fundamental. Teóricamente es posible encontrar transiciones entre cualquier par de niveles energéticos, pero experimentalmente sólo se han observado bandas con frecuencias de vibración fundamental en el M-IR (ν) y en los dos primeros sobretonos en el NIR ($2\nu, 3\nu$).

Moléculas con varios átomos, presenta dos o más modos de vibración fundamental que depende de los grados de libertad de las mismas. Un átomo presenta tres grados de libertad, entre tanta para una molécula con n átomos sus grados de libertad son $3n$, los cuales pueden ser rotacionales, vibracionales y translacionales. Con la interacción de dos o más modos de vibración en moléculas poliatómicas, es posible que exista la generación de bandas de combinación y sobretonos, como consecuencia de la suma

de múltiplos de las frecuencias participantes, las cuales son bandas características en la región del infrarrojo cercano.

El uso de la espectroscopia de NIR junto con los avances en la tecnología de la computación y equipos de mayor resolución, han presentado efectos favorables para superar los problemas relacionados con la interpretación de datos (bandas anchas y sobrepuestas). De forma general, el avance en los últimos años de la espectroscopia infrarroja media y cercana, las han evaluado como herramientas de gran fortaleza para determinar indirectamente propiedades físico-químicas de una gran variedad de familia de compuestos orgánicos, así como de diferentes derivados del petróleo^[69-71].

2.5 TECNICA DE QUIMIOMETRIA

En las últimas décadas y en varios sectores de la investigación, ha existido el interés en el desarrollo de nuevas metodologías como herramientas aplicadas en la extracción de información con alta calidad, precisión y en cortos intervalos de tiempo, a partir de análisis de técnicas instrumentales mejoradas con el desarrollo de la programación y automatización.

Para cumplir los retos de la extracción de información se ha introducido una nueva técnica conocida como quimiometría, la cual es considerada como una técnica interdisciplinaria basada en métodos matemáticos y estadísticos^[72,74]. Siebert^[75], en sus trabajos ha definido la quimiometría como una aplicación de métodos matemáticos y estadísticos, así como de los principios de la buena ciencia de la medida para extraer información útil para el usuario en el menor tiempo posible. En general, esta técnica tiene aplicaciones sobresalientes en donde sea necesario realizar un constante monitoreo con base en los resultados analíticos que proporciona el laboratorio a partir del empleo de técnicas instrumentales.

En el estudio de mezclas químicas complejas a partir de técnicas espectroscópicas, las dificultades aumentan cuando se pretende determinar simultáneamente las propiedades fisicoquímicas de cada constituyente, e incluso con la presencia de otras sustancias que tienen estructuras y propiedades fisicoquímicas parecidas, el cual pueden interferir en su determinación. Para suplir estas necesidades se han desarrollado y aplicado métodos multivariantes acoplados a la moderna

instrumentación, para realizar medidas espectrales (multivariadas), en donde los análisis tradicionales en el procesamiento de datos han resultado insuficientes con medidas puntuales de longitud de onda (univariadas).

Para relacionar las señales obtenidas a partir de técnicas instrumentales con una o más propiedades fisicoquímicas de una muestra problema en cuestión; se utilizan los métodos de regresión multivariada para el procesamiento e interpretación de la información. En la calibración multivariada se distinguen los métodos de regresión lineal múltiple RLM, regresión sobre componentes principales PCR y el método de regresión sobre mínimos cuadrados parciales MCP^[76,77].

En la predicción de propiedades fisicoquímicas en combustibles y otros derivados del petróleo, han sido aplicadas las técnicas de espectroscopia infrarroja y ultravioleta visible en paralelo con técnicas de análisis multivariada^[78,79]. Satya et al^[80], Lograron correlacionar y estimar propiedades como composición SARA, Residuo de carbón conradson CCR, densidad y peso molecular en fondos reducidos, mediante la técnica de espectroscopia infrarroja cercana NIR, y análisis multivariada de mínimos cuadrados parciales MCP.

Ronback^[81] y Short^[82] en trabajos similares y con el uso de las técnicas de espectroscopia infrarroja y análisis multivariada, determinaron correlaciones para predecir una gran cantidad de propiedades en gasolinas como: contenido de oxigenados, concentración de benceno, gravedad específica, número de octano y clases de hidrocarburos como aromáticos, olefinas y saturados entre otros. Finalmente, las aplicaciones de las técnicas de espectroscopia de infrarrojo y ultravioleta visible en simultaneidad con las técnicas de quimiometría son innumerables, al punto en el que se han destacado trabajos para predecir concentraciones simultáneas de compuestos policíclicos aromáticos en medios micelares acuosos^[83], predicción de propiedades fisicoquímicas de carbón mineral^[84], hasta lograr predecir el control de los procesos de refinación de destilados medios^[85].

2.5.1 Fundamentos de análisis de regresión multivariada

La técnica de análisis multivariada en conjunto con los métodos modernos de análisis automático ha facilitado el análisis de grandes cantidades de datos. El análisis

multivariable se puede definir simplemente como una aplicación de métodos matemáticos para analizar razonablemente múltiples mediciones obtenidas a partir de una o varias muestras de individuos.

El análisis de correlación lineal múltiple RLM, es la técnica estadística mas sencilla en el tratamiento multivariable, en esta técnica se investiga la forma en que se encuentran relacionadas dos tipos de variables, definidas como variables independientes o regresoras (matriz **X**) y variables dependientes o de respuesta (matriz **Y**). Una de las formas de estudiar el comportamiento de Y respecto a X, es mediante un modelo de regresión lineal o de orden superior de la forma $Y = f(X)$.

En química analítica la regresión lineal múltiple (MLR), relaciona la respuesta instrumental como **X**, con las propiedades fisicoquímicas de interés **Y**, la relación entre estas propiedades se puede realizar sea con métodos directos o indirectos. En los primeros métodos los parámetros de calibración se calculan directamente a partir de la señal de cada uno de los analitos de forma individual, mientras en los segundos métodos los parámetros se calculan a partir de las señales analíticas de mezclas de los componentes. La diferencia radica en la obtención de la información necesaria para calcular el modelo, para el cálculo del modelo directo se deben conocer las propiedades de estudio de todos los componentes que absorben en las muestras de calibración, mientras que en el modelo inverso solo es necesaria la información de las propiedades del analito de interés.

La aplicación del método de regresión lineal múltiple en las técnicas de espectroscopia no es el mas adecuado, estadísticamente su uso es restringido por que requiere una selección previa de longitudes de onda para espectros con un numero elevado de ellos. Lo anterior implica que se podría generar una incertidumbre elevada si existieran longitudes de ondas correlacionadas entre si; además, desde el punto de vista estadístico se podría correr el riesgo de descartar alguna parte interesante del espectro o incluir alguna que no lo sea. Por esta razón, existen métodos más robustos en la selección de variables para la interpretación y formulación de modelos, entre los más sobresalientes están los métodos de regresión sobre componentes principales PCR y regresión MCP.

En regresión multivariable es necesario estandarizar los datos para su tratamiento estadístico, el cual esta sujeto al estudio de los siguientes conceptos:

1. Tendencia central o centride: $\bar{x} = \frac{1}{n} 1' X$, donde $1'$, es el vector unidad $1 \times n$.
2. Media de datos corregidos: $X_d = X - 1 \cdot \bar{x}'$
3. Varianza de la población: $s^2 = \frac{1}{n-1} X_d' X_d$
4. Matriz de datos estandarizados: $X_s = X_d D^{-1/2}$, donde $D^{-1/2}$ representa la diagonal inversa de la raíz cuadrada de la desviación estándar:

$$D^{-1/2} = \begin{bmatrix} 1/\sqrt{x_1^2/(n-1)} & \dots & 0 \\ \vdots & & \vdots \\ 0 & \dots & 1/\sqrt{x_k^2/(n-1)} \end{bmatrix}$$

5. Coeficiente de correlación $R = \frac{1}{n-1} (D^{-1/2} \cdot S \cdot D^{-1/2})$

El coeficiente de correlación múltiple R, es el momento de correlación entre el criterio Y_p y su predicción, el cual permite medir la fracción del total de la varianza y/o corroborar el grado de relación entre el tipo de variables independientes y dependientes^[81-84, 86].

2.5.2 Análisis de Componentes Principales, ACP.

El análisis por componentes principales ACP, es una técnica estadística multivariable para reducir la cantidad de información o número de variables a un menor número de datos, expresados en componentes o vectores ortogonales entre si, conocidos también con el nombre de eigenvectores. El análisis ACP, permite diferenciar las muestras que presentan características similares cuando es difícil observarlo en los datos originales. La máxima varianza para cada componente principal se estima con el ajuste de mínimos cuadrados entre las distancias de los puntos al eje que representa la máxima varianza.

En ACP se obtienen unos nuevos componentes o variables latentes combinados linealmente Z_1, Z_2, \dots, Z_k a partir de las variables \mathbf{X} , con independencia entre si, es decir:

$$\begin{bmatrix} Z_1 \\ Z_2 \\ etc \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} a_{11}X_1 + a_{12}X_2 + a_{13}X_3 + \dots + a_{1p}X_p \\ a_{21}X_1 + a_{22}X_2 + a_{23}X_3 + \dots + a_{2p}X_p \\ \dots \end{bmatrix} \quad (43)$$

Cada vector de coeficiente se expresa de la siguiente manera:

$$\begin{aligned} a_1' &= [a_{11}, a_{12}, \dots, a_{1p}] \\ a_2' &= [a_{21}, a_{22}, \dots, a_{2p}] \\ a_k' &= [a_{k1}, a_{k2}, \dots, a_{kp}] \end{aligned} \quad (44)$$

Los componentes principales se eligen de tal manera que los factores de la primer componente, contienen la mayor parte de la variabilidad que existe en el conjunto de datos originales representada como $Z_1 = a_1'X$, el segundo componente toma la segunda mayor variabilidad de los datos originales no recogida por el primero representada como $Z_2 = a_2'X$, y así sucesivamente. Finalmente, del total de factores se elegirán aquellos que recojan el porcentaje de variabilidad que se considere suficiente; y a estos se les denominará como componentes principales del problema en estudio^[86,87].

Existen dos condiciones importantes para cumplir el criterio de ortogonalidad entre componentes principales: la primera es que el producto escalar entre $a_k'a_k$ sea igual a 1; por tanto, para el primer componente Z_1 se elige a_1 con la mayor varianza posible, para el componente Z_2 se elige a_2 con la segunda mayor varianza, de forma similar las demás componentes tendrán cada vez menos varianza posible.

Para determinar cada uno de los vectores a_k' (que representan la combinación lineal óptima para cada componente), se aplica el método de multiplicadores de Lagrange, el cual permite maximizar una función de varias variables sujeta a restricciones. Así, construyendo la función L , tenemos:

$$L(a_1) = a_1'\Sigma a_1 - \lambda(a_1'a_1 - 1) \quad (45)$$

Derivando e igualando a 0, se obtiene:

$$(\Sigma - \lambda I) a_1 = 0$$

$$\Sigma a_1 = \lambda a_1$$

La solución de la expresión $(\Sigma - \lambda I)$ debe ser diferente de cero, esto implica que su determinante deber ser cero, de este modo λ es un autovalor de la matriz de covarianza Σ . La matriz de covarianza Σ de orden p , tendrá p autovalores distintos λ_1 ,

$\lambda_2, \dots, \lambda_p$; cumpliéndose que $\lambda_1 > \lambda_2 \gg \lambda_p$. Entonces $\text{Var}(Z_1) = \text{Var}(a_1'X) = a_1' \Sigma a_1 = a_1' \Lambda a_1 = \lambda a_1' a_1 = \lambda \cdot 1 = \lambda$. De esta forma para tomar la máxima varianza de Z_1 se tiene que tomar el mayor autovalor λ_1 y el correspondiente autovector a_1 . El segundo y demás componentes principales se obtienen mediante un argumento parecido.

Como segunda condición se desea que los componentes principales sean ortogonales, por tanto para un par de componentes como en el caso de Z_1 y Z_2 , su covarianza debe de ser cero, lo cual significa que la covarianza, $\text{Cov}(Z_2, Z_1) = 0$. Siendo $\text{Cov}(a_2'X, a_1'X) = a_2' \Sigma a_1$, es decir se requiere que $a_2' a_1 = 0$

Estadísticamente la varianza de cada componente se escribe como $\text{Var}(Z) = \Lambda = A' \Sigma A$, y la matriz simétrica conformada por raíces reales es $\Sigma = \Lambda A A'$, en donde A es una matriz ortogonal cumpliéndose que $A A' = I$ (I matriz identidad). Por tanto el vector de componentes principales $Z' = Z_1, Z_2, \dots, Z_p$, puede ser escrito en forma matricial como $Z = A'X$, y cada termino expresado de la siguiente forma:

$$Z = \begin{bmatrix} Z_1 \\ Z_2 \\ \cdot \\ Z_p \end{bmatrix}, \quad A = \begin{bmatrix} a_{11} + a_{12} + a_{13} + \dots + a_{1p} \\ a_{21} + a_{22} + a_{23} + \dots + a_{2p} \\ \cdot \\ a_{p1} + a_{p2} + a_{p3} + \dots + a_{pp} \end{bmatrix}, \quad X = \begin{bmatrix} X_1 \\ X_2 \\ \cdot \\ X_p \end{bmatrix} \quad \text{y} \quad \Lambda = \begin{bmatrix} \lambda_1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & \lambda_2 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & \dots & 0 \\ 0 & 0 & 0 & \lambda_p \end{bmatrix} \quad (46)$$

En el análisis de datos no existe una regla definida sobre el número que se debe utilizar, con lo cual se debe decidir en función del número de variables iniciales y de la proporción de varianza explicada acumulada. Sin embargo, como criterio se consideran aquellos componentes principales tal que los λ_j sean mayores a 1.

Considerando la teoría de análisis propio, la matriz de datos se relaciona con la determinación de tres matrices U, T y V:

$$X_{(kxp)} = U_{(kxr)} \cdot T_{(rxr)} \cdot V'_{(rxp)} \quad (47)$$

En donde la matriz T representa la diagonal de la raíz de los autovalores diferentes de cero de $X'X$ o $X'X$, las columnas de U y las filas de V' representan los autovalores de XX' y XX' respectivamente. Por tanto, los vectores r de U y V son ortogonales entre si, lo cual indica que $U'U=I$ y $V'V=I$, siendo I la matriz identidad. Después de descomponer la matriz $X'X$, se pueden encontrar las matrices U y V como $U=XT^{-1}$, y $V=X'UT^{-1}$. De esta forma con los términos de las matrices respectivas de U, T y V' , se

pueden reconstruir los elementos de la matriz X a partir de una pequeña reducción de datos.

Geoméricamente, el ACP es un cambio en la dirección y dimensionalidad de los ejes, el cual busca las direcciones ortogonales que explican la máxima variabilidad entre las muestra objetivo y las utiliza como nuevos ejes de coordenadas conocidos como componentes principales. Para definir los nuevos ejes encontrados, es necesario representar la matriz de datos X expresada mediante el producto de dos vectores. El primero es el vector loadings P, definido como los cosenos de los ángulos formados entre los nuevos ejes y los originales; el segundo es el vector scores T, el cual representa las proyecciones en los nuevos ejes. Por tanto:

$$X = t_1 p_1' + t_2 p_2' + \dots + t_a p_a' \equiv TP'$$

La expresión anterior resalta que el vector loadings P es idéntico a V y los scores son iguales a UT.

Para el caso de un estudio de muestras, cada componente principal las representará como una puntuación a partir de sus variables estandarizadas, el cual restando la media a esa variable y luego dividiendo por la correspondiente desviación estándar. La relación de las puntuaciones de los componentes principales se expresan en un plano factorial, en donde los puntos para muestras con propiedades similares caerán unos cerca de otros en el espacio definido. El plano factorial de radio uno, seleccionará los puntos con la condición que aquellos cercanos al centro no se encuentran muy bien representados en dicho plano y aquellos bien alejados si los están.

Finalmente una vez encontrados y estimados los componentes principales que representen la mayor variabilidad del total de los datos de las variables independientes X, se realiza una regresión sobre componentes principales RCP. La matriz de datos X, se representa por su matriz de scores, siendo $T = XP$; ahora se puede determinar la matriz de variables dependiente Y, según:

$$Y = TB + E$$

Donde B es la matriz de regresores y se determina por mínimos cuadrados, expresada como:

$$B = (T'T)^{-1}T'Y$$

Una vez establecido el modelo para la variable independiente, se pueden realizar los cálculos pertinentes para predecir los valores de otras muestras.

2.5.3 Regresión sobre mínimos cuadrados parciales, MCP

Las regresiones sobre componentes principales RCP y sobre mínimos cuadrados parciales MCP, superan las limitaciones de la regresión lineal multivariable RLM, los cuales permiten utilizar una región o intervalo amplio de datos sin preocuparnos de su limitación. Existe diferencia entre los métodos ACP y MCP, una de ellas es que el primer método realiza combinaciones lineales de datos a partir de nuevas variables para reducir la dimensión del problema, pero no se ocupa de la regresión; mientras el segundo método se encarga de realizar las dos funciones de forma simultánea.

Además, el método ACP al igual que el método MCP, transforman las variables independientes por variables no correlacionadas entre si, conocidas como factores o variables latentes respectivamente. Sin embargo, en el método APC los factores encontrados con baja variabilidad no se incluyen en la determinación del modelo de la propiedad a predecir; Por tanto, en MCP las variables que muestran una alta correlación con las variables de respuesta se les asigna un peso extra para aumentar la efectividad en la predicción, por esta razón, en MCP se eligen menos variables latentes en la representación lineal de las variables predictoras^[88].

El MCP es considerado como una de las herramientas principales en el análisis de multivariable, por que intenta contener la máxima información posible para la predicción de las muestras en los primeros componentes o variables auxiliares. Para ello utiliza la información de la matriz de datos originales \mathbf{X} , como la información de la matriz de la propiedad a determinar \mathbf{Y} . Después de la estandarización de las matrices \mathbf{X} y \mathbf{Y} , cada una de ellas se descompone en una suma de A factores, representadas de la siguiente manera ^[89]:

$$\mathbf{X} = \mathbf{TP}' = \sum_{a=1}^A t_a p_a' \quad (48)$$

$$\mathbf{Y} = \mathbf{UQ}' = \sum_{a=1}^A u_a q_a' \quad (49)$$

Para cada matriz de variables \mathbf{X} y \mathbf{Y} se obtienen las matrices de scores (T,U) y loadings (P,Q). La descomposición de la matriz de datos independientes y dependientes se resuelve simultáneamente, con la aplicación de la siguiente relación interna entre los scores de los bloque X y Y:

$$U_a = b_a t_a$$

Donde b_a es el coeficiente de regresión para cada uno de los componentes. A partir de las relaciones internas obtenemos el siguiente modelo de calibración:

$$Y = TBQ' = \sum_{a=1}^A t_a b_a q_a' \quad (50)$$

Donde B es la matriz b_a con dimensiones (axa). Una vez establecido el modelo de calibración se puede realizar la predicción de la propiedad modelada en un nuevo conjunto de muestras según la siguiente expresión:

$$Y_i' = b_o' + X_i' . B$$

Siendo X_i el vector de variables de cada muestra, Y_i la propiedad de interés y b_o' un vector que permite realizar la predicción sin necesidad de descomponer la matriz en matrices de scores y loadings, el cual es obtenida por regresión de mínimos cuadrados. Para la calibración del modelo se aplica comúnmente el algoritmo de iteración no lineal por mínimos cuadrados parciales o **NIPALS**^[90].

3. METODOLOGIA EXPERIMENTAL

El propósito de esta sección consiste en describir las etapas experimentales desarrolladas para la ejecución de este proyecto, las cuales se esquematizan en la figura 3. Se seleccionaron 16 fondos de vacío, buscando cubrir un intervalo amplio de composiciones. Para cumplir con este propósito, se tomaron muestras de diferentes unidades de destilación al vacío de la refinería de Barrancabermeja y se prepararon cortes de fondos de vacío de diferentes crudos.

Para la caracterización de los fondos de vacío se aplicaron las técnicas de espectroscopia infrarroja y ultravioleta visible; además, se realizó el análisis de separación SARA y a cada una de las fracciones encontradas se les determinó su peso molecular y densidad.

A continuación, se desarrolló una metodología para estimar las propiedades fisicoquímicas mencionadas de las fracciones SARA, haciendo uso de la técnica de análisis multivariante (quimiometría), a partir de las técnicas de espectroscopia infrarroja y UV-VIS. Con la metodología planteada, se evaluó la temperatura crítica, presión crítica y factor acéntrico para cada fracción SARA, con base en correlaciones desarrolladas en función del peso molecular y densidad ajustadas mediante moléculas modelo.

Posteriormente, se ajustaron los parámetros de interacción l_{ij} de la EDE-PR con los rendimientos de desasfaltado obtenidos a partir de 54 pruebas, realizadas para 6 fondos de vacío como muestras de calibración, teniendo en cuenta tres niveles de

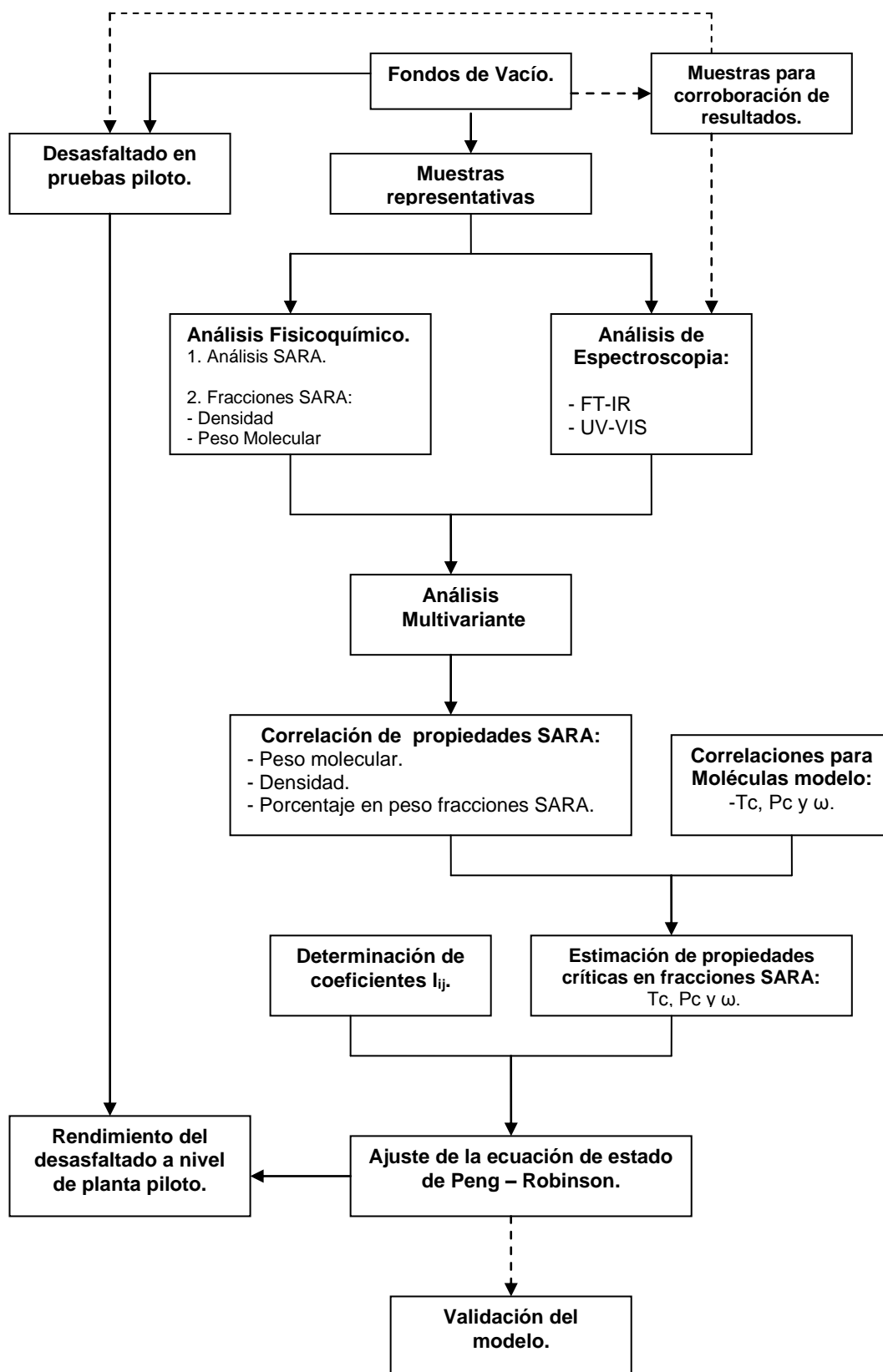


Figura 3. Diagrama de bloques de la metodología experimental.

relación solvente carga en volumen de 5, 6,5 y 8,5; y para cada relación solvente carga tres niveles de temperatura a 100, 115 y 120 °C; además, con presiones correspondientes de 350, 400 y 450 psi, respectivamente.

Finalmente, se tomaron 2 fondos de vacío para validar y verificar el rendimiento en el proceso de desasfaltado, mediante la metodología de análisis multivariante y la EDE-PR ajustada.

3.1 ANALISIS FISICOQUIMICOS

3.1.1 Método de separación SARA^[91]

La metodología aplicada en esta sección para separar y determinar el contenido de compuestos saturados, aromáticos, resinas y asfaltenos de fondos de vacío, corresponde a un método alternativo propuesto por el Instituto Colombiano del Petróleo ICP, el cual recopila los procedimientos de la norma ASTM D2007-03, D2549-02, D3279 y la IP-143.

El método de separación inicia con la precipitación de asfaltenos y después se aplica la cromatografía líquida a los maltenos. La precipitación de asfaltenos se realiza tratando el fondo de vacío con n-heptano con una relación en volumen de 1:40 por medio de extracción soxhlet para obtener los asfaltenos libres de maltenos.

La elusión de los hidrocarburos saturados se realiza con n-heptano, los hidrocarburos aromáticos se tratan por extracción con reflujo con una mezcla 1:1 en volumen de tolueno-acetona sobre una columna de sílica; finalmente las resinas son obtenidas por extracción con reflujo en la columna de arcilla con una mezcla 1:1 de tolueno-acetona.

El procedimiento de separación por cromatografía líquida se llevó a escala preparativa, con el fin de obtener cantidades significativas de fracciones, el método planteado aplica para cantidades de muestra de fondos de vacío entre 8 y 10 gr. aproximadamente.

3.1.2 Densidad

Para la realización de esta prueba se tuvieron en cuenta la naturaleza de cada una de las fracciones SARA y sus propiedades de solubilidad, por esta razón para garantizar una completa disolución se seleccionó el tolueno como solvente preferencial. Para cada una de las fracciones, se prepararon 4 soluciones con concentraciones entre 0 y 15000 ppm, la densidad para cada solución preparada se determinó a 20, 40 y 70 °C.

La densidad para cada fracción se determinó por regresión lineal, extrapolando la concentración del soluto al 100%. El análisis de densidad también se efectuó para los fondos de vacío y sus corrientes de aceite desmetalizado, DAO y fondos asfaltenicos. La prueba se realizó en un densímetro digital PAARDMA 48, como se indica en el procedimiento estándar de la norma ASTM D-5002^[96,97].

3.1.3 Determinación de pesos moleculares

En la actualidad existen diversos métodos y técnicas para la determinación de pesos moleculares promedios adecuados para cada tipo de sustancia; Sin embargo su determinación no es tarea fácil debido a que las macromoléculas como polímeros al igual que las fracciones SARA de los fondos de vacío están conformadas en común por una mezcla de cadenas de distintas longitudes y pesos moleculares. Para la realización de esta prueba se ha considerado la función de distribución gamma, como una herramienta adecuada para determinar la distribución y el peso molecular promedio en mezclas de hidrocarburos a partir de los perfiles de distribución obtenidos por destilación simulada, Behrenbruch^[92].

La función de distribución de probabilidad para una función gamma de dos parámetros tiene la siguiente forma:

$$p(x) = \frac{x^{\alpha-1} e^{-x/\beta}}{\beta^{\alpha} \Gamma(\alpha)} \quad (51)$$

Donde,

x = Variable independiente ($0 \leq x \leq \infty$)

α = Parámetro de forma ($\alpha > 0$)

β = Parámetro de escalamiento ($\beta > 0$)

$\Gamma(\alpha)$ = Función gamma

La función gamma se expresa de la siguiente manera:

$$\Gamma(\alpha) = \int_0^{\infty} e^{-u} u^{\alpha-1} du \quad (52)$$

Y la función de probabilidad acumulada como:

$$P(X \leq x) = \int_0^x p(x) dx \quad (53)$$

Whitson^[93,94], en sus trabajos establece que la función Gamma de dos parámetros se puede transformar en un modelo adecuado de tres parámetros, para describir la distribución del peso molecular en función de sus probabilidades en mezclas de hidrocarburos de diferente naturaleza. Por tanto, en términos del peso molecular promedio PM , la función ajustada de distribución de probabilidad gamma es la siguiente:

$$p(PM) = \frac{(pm - \eta)^{\alpha-1} \exp\left(-\frac{pm-\eta}{\beta}\right)}{\beta^{\alpha} \Gamma(\alpha)} \quad (54)$$

Los parámetros β y η se pueden expresar, de forma aproximada en función del parámetro α :

$$\beta = \frac{PM_{7+} - \eta}{\alpha} \quad (55)$$

$$\eta = 110 \left(1 - \frac{1}{1 + 4,043\alpha^{-0,723}}\right) \quad (56)$$

Siendo:

$$PM_{7+} = \sum PM_i \cdot x_i \quad (57)$$

Donde:

PM_i = es el peso molecular normalizado obtenido por la diferencia entre el peso molecular de cada componente y el factor η ($pm_i - \eta$).

x_i = es la fracción molar de cada componente.

El análisis de destilación simulada de alta temperatura, es una técnica analítica elemental para determinar el perfil de distribución de muestras, aunque esta prueba se aplica en muestras como crudos pesados, residuos atmosféricos y de vacío; también puede ser utilizada para las fracciones SAR (saturados, aromáticos y resinas) de los fondos de vacío. En los resultados de este análisis se obtiene la relación del porcentaje de muestra en volumen o peso de destilado con la temperatura (% recuperado de la muestra eluida).

La destilación se realiza por cromatografía gaseosa, en donde los analitos de una muestra se distribuyen entre una fase estacionaria y una fase móvil o gas portador (helio, argón, nitrógeno, etc.). 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, a partir de una mezcla de normal parafinas de n-C₅ hasta n-C₁₀₀, preparada en bisulfuro de carbono CS₂. El análisis se realizó en el cromatógrafo de gases HP 6890 bajo las especificaciones adecuadas de la norma ASTM D-6352^[95].

Considerando que el porcentaje en peso de recuperación por la técnica de destilación simulada para las fracciones en estudio no es completo, en este trabajo se asumieron componentes con pesos moleculares mayores a la fracción del componente C₁₀₀ de la curva de calibración, con base en los pesos moleculares encontrados para las moléculas modelo. Además, se estimaron las cantidades en gramos de los componentes mayores a C₁₀₀, con el fin de obtener la distribución del 100% de recuperado para cada fondo de vacío y sus fracciones SAR.

Con las fracciones en peso estimadas para componentes con pesos moleculares mayores a C₁₀₀, ajustadas en paralelo con los parámetros α y β con el *solver de Microsoft excel*TM, se construye la curva experimental y la de distribución gamma, a partir de los resultados de densidad de fracción molar y los datos de probabilidad encontrados con la función de densidad de probabilidad respectivamente para cada m_i.

La densidad de fracción molar en datos experimentales $x_{i,DFM}$, se expresan de la siguiente manera:

$$x_{i,DFM} = \frac{x_i}{PM_i - PM_{i-1}} = \frac{x_i}{\Delta PM_i} \quad (58)$$

y el peso molecular promedio bajo su curva, se determina por definición como:

$$PM = \frac{\sum PM_i \cdot x_{i,DFM}}{\sum x_{i,DFM}} \quad (59)$$

Para un conjunto de datos muestrales y poblacionales resulta útil describir una variable aleatoria en términos de su media, moda y varianza, de la misma manera el peso

molecular promedio con la función de densidad de probabilidad gamma se puede estimar con la siguiente expresión:

$$PM = \alpha\beta \quad (60)$$

Los parámetros α y β son estimados para obtener la menor variabilidad entre los datos predichos y los experimentales, estos parámetros deben describir la mejor curva que se aproxime a la curva de los datos experimentales. Para cumplir el criterio anterior, se estimó una tolerancia en el error relativo entre los pesos moleculares encontrados con las ecuaciones 59 y 60 respectivamente.

El peso molecular de los asfaltenos se estimó por balance de materia, considerando los principios de regla de mezclas, a partir del porcentaje composicional del análisis SARA y los pesos moleculares encontrados para fondos de vacío y fracciones SAR.

3.2 CARACTERIZACION POR ESPECTROSCOPIA

3.2.1 Análisis Infrarrojo

Se realizaron pruebas preliminares para evaluar la estabilidad del equipo y la concentración adecuada de las muestras de fondos de vacío en tolueno, con el fin de poder obtener señales con bajo ruido y lecturas de absorbancia adecuadas.

Para el análisis de las muestras en estudio, se prepararon soluciones de 20% en peso de los fondos de vacío en tolueno y se tomó como espectro de fondo el aire, y para evitar la dependencia con la temperatura, el sistema de recirculación de agua en el equipo se mantuvo cerca de los 30 °C.

La toma de espectros se realizó en un espectrómetro ABB FTLA2000-154, el cual cuenta con una fuente de carburo de silicio y un detector de sulfato de triiglicerina deuterado (DTGS); el equipo opera entre las regiones del infrarrojo medio y cercano con longitudes de onda entre 500 y 12000 cm^{-1} . La celda es de fluoruro de calcio y su paso óptico de 0,5 mm; además, la celda tiene un sistema de control de temperatura mediante una recirculación con agua.

3.2.2. Análisis UV-VIS

La toma de espectros en la región ultravioleta visible se realizó en el espectrofotómetro UV – VIS HP 8453, en celdas de cuarzo espectrofotométricas con paso óptico de 1cm, en la prueba se prepararon soluciones de fondos de vacío en ciclohexano con concentración de 20000 ppm, posteriormente se tomó una alícuota de 100 µl de esta solución y se aforo nuevamente a 10 ml con ciclohexano.

El desempeño de los espectrómetros de infrarrojo y ultravioleta visible, fueron verificados periódicamente con la toma de espectros de una muestra patrón, con la finalidad de evaluar la repetibilidad de los valores de absorbancia y la correspondencia de sus longitudes de onda. Con base en las pruebas realizadas se demostró la seguridad y confiabilidad de los resultados.

3.3 ANALISIS DE DATOS POR QUIMIOMETRIA

Para el análisis multivariante se utilizó el algoritmo de Regresión por Mínimos Cuadrados Parciales MCP, apoyado con el software de análisis multivariado The Unscrambler versión 9.8 (CAMO AS). Con el software propuesto se proporcionó el tratamiento adecuado para extraer la máxima información posible de los espectros de las técnicas NIR y UV-VIS, para determinar propiedades fisicoquímicas como composición SARA de los fondos de vacío y a cada una de las fracciones su densidad y peso molecular. Para determinar cada una de las correlaciones de las propiedades fisicoquímicas mencionadas, fue necesario aplicar una etapa inicial de calibración y una etapa posterior de validación.

Con los valores de las propiedades fisicoquímicas y los espectros obtenidos, inicialmente se crea una representación simplificada de los datos espectroscópicos por descomposición espectral, mediante componentes principales. Con base en el análisis por componentes principales se reduce la dimensión del problema con la generación de nuevas variables y el método de regresión MCP hace una correlación con estas nuevas variables para expresar la información contenida en el conjunto de datos originales.

3.4 MODELAMIENTO TERMODINÁMICO DE DESASFALTADO

El desasfaltado de fondos de vacío con solventes parafínicos de bajo peso molecular, se realizó en planta piloto, a partir las diferentes condiciones de operación como

presión, temperatura y relación solvente carga. Las condiciones de temperatura y presión pueden variar entre 105 a 130 °C y 0.1 a 5 Mpa, con variaciones en la relación solvente - carga permitida de 3 a 12.

En el proceso de desasfaltado es importante construir un modelo que interprete los principios fundamentales de equilibrio que lo gobiernan, y esto es posible a partir de estudios orientados en el diseño de un modelo matemático de carácter termodinámico, que permita predecir a partir del comportamiento de equilibrio el rendimiento del proceso.

Las ecuaciones de estado han demostrado ser efectivas en los estudios relacionados con procesos de extracción, por tanto para el diseño del modelo termodinámico del proceso de desasfaltado, se consideró la ecuación de estado de Peng – Robinson (EDE-PR), modificada con el tercer parámetro de corrección de volumen. Teniendo en cuenta que su buena predicción depende directamente de la caracterización fisicoquímica y determinación de las propiedades críticas y factor acéntrico de cada uno de los componentes, así, como de las variables de temperatura, presión, naturaleza de la carga, naturaleza y composición del solvente y relación solvente – carga^[2,3].

3.4.1 Estimación de propiedades críticas

Las correlaciones empleadas para la determinación de la temperatura crítica, presión crítica y factor acéntrico de las fracciones SARA de los fondos de vacío en función del peso molecular y/o peso molecular - densidad, fueron obtenidas con base en el estudio de moléculas modelo y los métodos de contribución de grupos propuestos por avaullee^[42] y Satou^[43].

3.4.2 Ajuste de la EDE-PR en desasfaltado

En este proyecto se seleccionaron 8 fondos de vacío para las pruebas de desasfaltado, las cuales fueron acondicionadas con temperaturas de 100, 115 y 120 °C y relación solvente – carga de 5, 6,5 y 8,5. Para cada condición de relación solvente - carga se trabajaron presiones de 350, 400 y 450 psi, respectivamente.

El modelamiento termodinámico para estimar el porcentaje del rendimiento de desasfaltado se realizó en dos etapas: la primera de calibración y una segunda de

validación. En la primera etapa se tomaron 6 fondos de vacío para ajustar los parámetros de interacción I_{ij} en la EDE-PR, con base en los rendimientos encontrados bajo las condiciones operacionales establecidas, densidad de la corriente de DAO, propiedades fisicoquímicas y críticas de los componentes.

En la segunda etapa de validación del modelo termodinámico se evaluaron los rendimientos para 2 fondos de vacío considerando las condiciones de operación, utilizando los métodos de análisis multivariado con las técnicas de espectroscopia NIR y UV-VIS.

En el modelo se consideró que en el proceso de desasfaltado existe una vaporización espontánea isotérmica y sus cálculos se refieren a la determinación de las composiciones de los componentes de cada fase en equilibrio, bajo ciertas condiciones de temperatura y presión. Las fases obtenidas en el equilibrio DAO y fondos asfaltenicos, serán consideradas en transcurso de la sección como corriente liviana n_L , y pesada n_p .

Para determinar las composiciones de los componentes en las fases en equilibrio, se inicia con un balance molar global y por componentes; por cada mol de mezcla se tiene:

$$1 = n_L + n_p \quad (61)$$

y para cada componente i en la mezcla:

$$z_i = (1 - n_L) \cdot x_i + n_L \cdot y_i \quad (62)$$

Siendo z_i , x_i e y_i , las fracciones molares de los componentes en la corriente de mezcla, fase liviana y pesada. Para ajustar el balance molar se debe establecer que la sumatoria de las fracciones molares en cada fase sea igual a la unidad ($\sum x_i = \sum y_i = 1$); a partir de la constante de equilibrio definida como:

$$K_i = \frac{y_i}{x_i} \quad (63)$$

Se obtienen las relaciones de fracciones molares:

$$y_i = \frac{z_i K_i}{1 + n_L (K_i - 1)} \quad (64)$$

$$x_i = \frac{z_i}{1 + n_L (K_i - 1)} \quad (65)$$

Realizando la diferencia de las sumatoria de las fracciones en cada fase, se obtiene la siguiente expresión conocida como la ecuación de Rachford – Rice^[32,41]:

$$f(n_L) = \sum_{i=1}^{N_c} \frac{z_i (K_i - 1)}{n_L (K_i - 1) + 1} = 0 \quad (66)$$

El número de variables o incógnitas necesarias para determinar el equilibrio de las fases es $2N_c + 1$, representadas como:

- N_c fracciones molares y_i .
- N_c fracciones molares x_i .
- La relación molar de la fase liviana, n_L .

El anterior sistema de ecuaciones no lineales puede ser resuelto por métodos iterativos como el de Newton – Raphson NR, sustituciones sucesivas u otros métodos de optimización.

La solución de la ecuación de Rachford – Rice en este trabajo se resolvió usando el método iterativo de Newton Raphson, para encontrar la mejor raíz de n_L de la siguiente manera:

$$n_L^{k+1} = n_L^k - \frac{f(n_L)}{f'(n_L)} \quad (67)$$

Para el proceso iterativo, inicialmente se estima un valor inicial para n_L y se calculan las constantes de equilibrio utilizando la correlación de Wilson:

$$K_i = \frac{\exp[5,37(1 - \omega_i)(1 - 1/Tr)]}{Pr} \quad (68)$$

Con el valor calculado de n_L , se determinan las fracciones molares de los componentes en las fases liviana y pesada mediante las ecuaciones 64 o 65 y 63,

después del cálculo de las fugacidades encontradas en la solución del polinomio cúbico de Z para cada fase, con base en la EDE – PR con el tercer parámetro de corrección de volumen. Posteriormente los K_i son calculados nuevamente, para así continuar con la iteración, como se observa en la siguiente expresión:

$$K_i^{n+1} = K_i^n \cdot \frac{f_{P_i}^n}{f_{L_i}^n} \quad (69)$$

En la calibración del modelo, además de estimar las fracciones molares x_i e y_i en el equilibrio, también se ajustaron los parámetros I_{ij} comparando los rendimientos y densidades de la corriente DAO teóricos con los experimentales. El rendimiento de desasfaltado a partir del modelo termodinámico se formuló en función de las fracciones molares de las fracciones SARA (N_{SARA}) encontradas en cada fase, como se expresa a continuación:

$$\% DAO = \frac{\sum_{i=1}^{N_{SARA}} y_i}{\sum_{i=1}^{N_{SARA}} x_i + \sum_{i=1}^{N_{SARA}} y_i} * 100 \quad (70)$$

A partir de la caracterización y determinación de las propiedades fisicoquímicas de peso molecular y densidad para cada fracción SARA, la densidad teórica de la corriente de DAO, se determinó con la siguiente expresión:

$$d_{DMO} = \frac{\sum_{i=1}^{N_{SARA}} y_i \cdot PM_i}{\sum_{i=1}^{N_{SARA}} \frac{y_i \cdot PM_i}{d_i}} * 100 \quad (71)$$

A continuación se presenta un algoritmo a seguir para validar el rendimiento de desasfaltado a partir de la EDE – PR y la técnica de análisis multivariado, su diagrama se esquematiza en la figura 4:

1. Realizar la toma de espectros NIR o UV-VIS.
2. Estimar las propiedades críticas de las fracciones SARA a partir del análisis multivariado.

3. Ingresar los valores de P, T, z_i y relación solvente – fondo de vacío (solvente - carga S/C).
4. Estimar los parámetros I_{ij}
5. Calcular los alfa, c_i y b_i para cada componente.
6. Calcular los K_i iniciales mediante la ecuación de Wilson.
7. Ingresar un valor inicial para n_L .
8. Calcular x_i con la ecuación 65.
9. Calcular $y_i = K_i \cdot x_i$.

Nota: De los pasos 5 a 9 se aplican únicamente para la primera iteración.

10. Calcular los parámetros de mezcla A, B y resolver el polinomio cúbico de Z para cada fase de acuerdo con las ecuaciones 15, 18 y 19.
11. Encontrar las fugacidades para los componentes en cada fase (ecuación 35) y renovar las constantes de equilibrio con la ecuación 69.
12. Evaluar las nuevas fracciones molares con las ecuaciones 65 y 63.
13. Evaluar la convergencia a partir de las tolerancias $\varepsilon_1 \leq 10^{-5}$ y $\varepsilon_2 \leq 1$.
14. Si el numeral 13 se cumple se han encontrado las condiciones de equilibrio, y se calcula el rendimiento de desasfaltado con la ecuación 70.
15. Salir
16. En caso de no cumplirse el numeral 13, ir al paso 10.

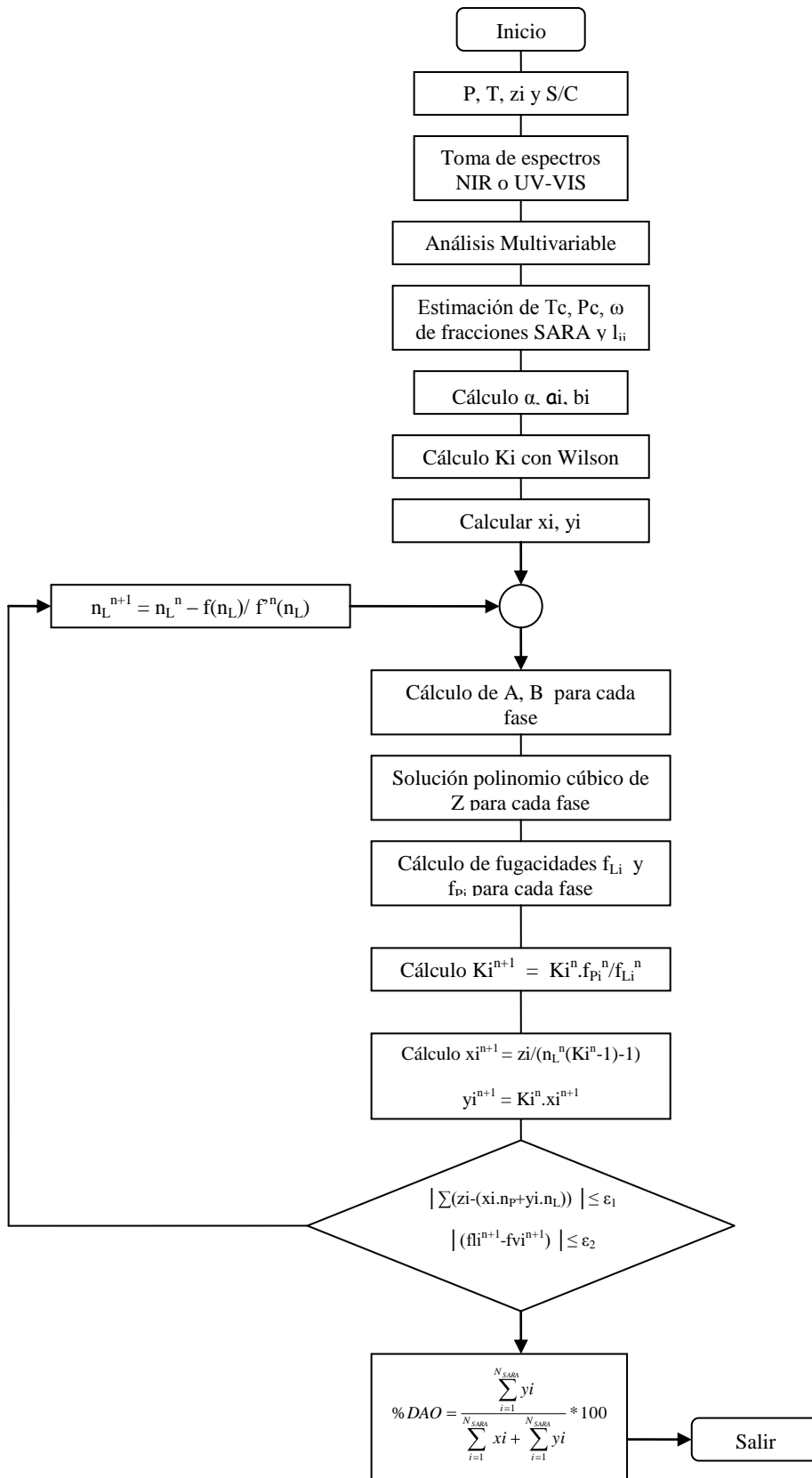


Figura 4. Algoritmo para estimar el rendimiento del proceso de desasfaltado.

4. ANALISIS DE RESULTADOS

A continuación se presentan los resultados obtenidos en el desarrollo experimental de acuerdo al orden planteado en el capítulo 3.

4.1 CARACTERIZACIÓN DE LOS FONDOS DE VACÍO

4.1.1 Análisis SARA

En la tabla 4 se reportan los resultados obtenidos del análisis SARA para fondos de vacío típicos de la refinería de Barrancabermeja.

Tabla 4. Análisis SARA de fondos de vacío.

Fondo de Vacío	% w Saturados	% w Aromáticos	% w Resinas	% w Asfaltenos	Densidad g/ml a 15 °C
1	20,8	41,9	32,7	4,6	1,0188
2	14,6	42,3	37,2	5,8	0,9994
3	13	40,6	31	15,3	1,0375
4	12,1	55,1	18,4	14,4	1,0072
5	16,1	41,1	36,4	6,3	1,0079
6	17	42,1	30,3	10,5	1,0196
7	17,5	39,9	30,8	11,8	1,0345
8	6,3	53,3	29	11,4	0,9875
9	13,7	42,5	31,2	12,7	1,0174
10	13,4	36,1	30,7	19,8	0,9987
11	22,5	44,2	27	6,3	1,0152
12	14,3	46,7	29,2	9,7	1,0144
13	8,1	52,8	15,4	23,6	1,0181
14	12,7	42,6	32,9	11,8	1,0632
15	12,3	42,6	30,1	15	0,9952
16	17,5	38,4	33,6	10,4	1,0299

Considerando la clasificación del índice de solubilidad IS para sistemas coloidales (tabla 5) calculado a partir de las fracciones SARA, este nos representa una medida de la dispersión de los asfaltenos en los fondos de vacío.

Tabla 5. Clasificación del índice de solubilidad.

Rango de IS	Sistema coloidal
< 4	Tipo Gel
4 < IS <9	Tipo Sol-Gel
> 9	Tipo Sol

Las fracciones SARA obtenidas en la tabla 4 permiten evaluar el IS ($IS = (R/Asf) + (Ar/Sat)$), en vista de los valores encontrados se puede decir que los fondos de vacío 1, 2 y 8 son de tipo Sol, mientras que los fondos restantes pertenecen al tipo Sol – Gel. La estabilidad de los asfaltenos además de ser susceptible a los cambios de operacionales de temperatura y presión^[27], también depende de su relación con las fracciones mas ligeras, es así, como los aromáticos debido a su alta polaridad se comportan como solventes estabilizantes, contrario a los saturados son no polares. Por tanto, en los fondos tipo sol el solvente perturbará con mayor rapidez la estabilidad de los asfaltenos, incrementándose la probabilidad de una mayor rapidez del proceso de desasfaltado en comparación a los fondos tipo gel.

4.1.2 Densidad

La densidad para compuestos líquidos y sólidos decrece en función de la temperatura, dependiendo de la naturaleza química de la muestra el comportamiento puede ser de forma polinomial, exponencial y lineal entre otras, sin embargo el cambio de la densidad con la temperatura ($\Delta d/\Delta T$) en fracciones de petróleo describe una tendencia negativa de forma lineal muy aproximada conforme a los registros experimentales^[94]. Por otra parte Akbarzadeh^[98], encontraron de manera similar una relación lineal existente entre la densidad y la temperatura para fracciones de saturados y aromáticos en bitúmenes.

Para desarrollar cada una de las correlaciones de densidad en función de la temperatura para cada fracción SARA, se seleccionaron para cada fracción 12 muestras de las 16.

En la figura 5, se observa que cada familia de fracciones presenta la tendencia de una misma pendiente, en vista de los resultados se estableció la siguiente correlación general:

$$d = d_o + m(T - T_o) \quad (72)$$

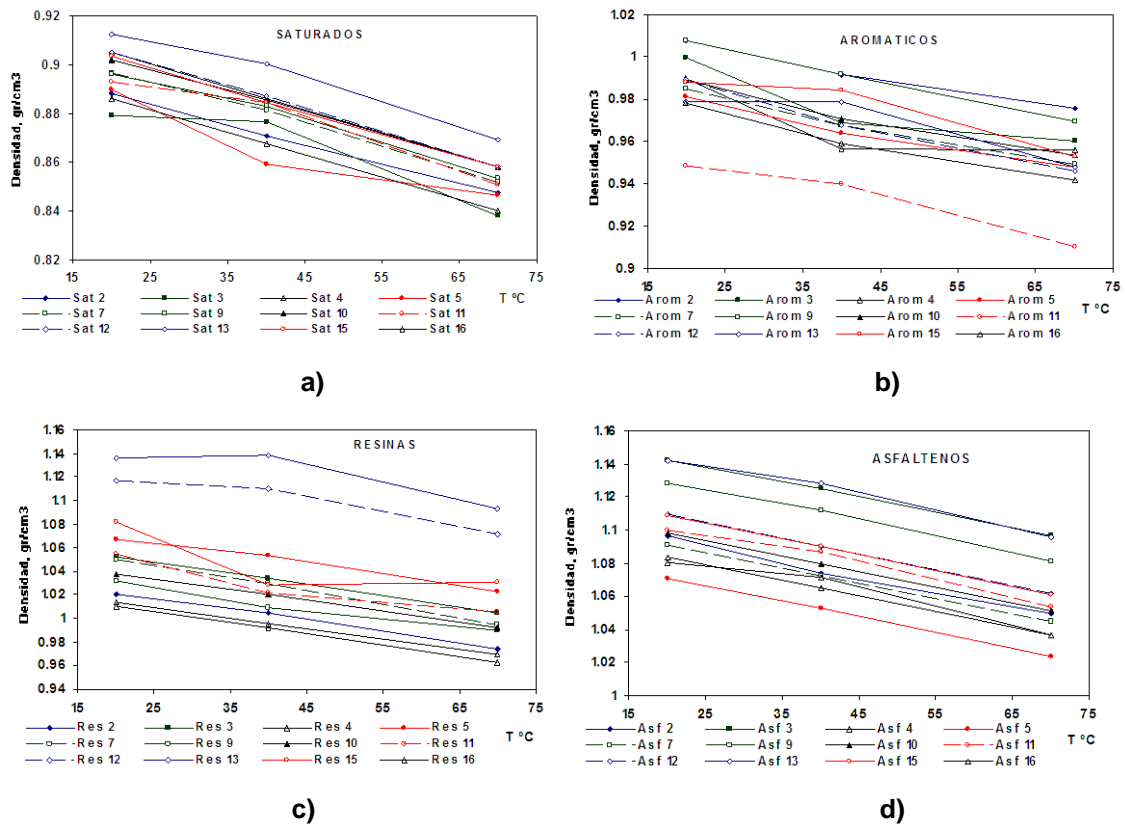


Figura 5. Densidad vs temperatura para fracciones de fondos de vacío: **a)** Saturados, **b)** Aromáticos, **c)** Resinas y **d)** Asfaltenos.

Donde d y d_0 son las densidades a T y T_0 de referencia respectivamente, y m es la pendiente promedio para cada fracción SARA (tabla 6).

Tabla 6. Parámetro m para fracciones SARA de fondos de vacío.

Fracción.	Parámetro m .
Saturados	-0,00088698
Aromáticos	-0,000713296
Resinas	-0,000936832
Asfaltenos	-0,000936407

Con las fracciones SARA de los fondos de vacío numero 1, 6, 8 y 14 se validaron las densidades a 40 y 70 °C con la ecuación 72 y los parámetros m de la tabla anterior, tomando como referencia una temperatura de 20 °C. En todos los casos se estudió la desviación relativa o error absoluto y la desviación media absoluta el conjunto de muestras, como parámetros significativos de exactitud de las correlaciones estimadas (tabla 7).

Tabla 7. Densidades experimentales y calculadas para fracciones SARA a 40 y 70 °C.

Fracciones	d_0	d_{40}^{Exp}	d_{40}^{Calc}	E%	d_{70}^{Exp}	d_{70}^{Calc}	E%
Sat 1	0,8933	0,8781	0,8756	0,2892	0,8495	0,8490	0,0646
Sat 6	0,9002	0,8862	0,8825	0,4220	0,8567	0,8559	0,0991
Sat 14	0,9035	0,8847	0,8858	0,1199	0,8636	0,8592	0,5152
Sat 16	0,8999	0,8807	0,8822	0,1658	0,8562	0,8556	0,0758
E%/N				0,1064			0,1887
Arom 1	0,9649	0,9615	0,9506	1,1301	0,9329	0,9292	0,3928
Arom 6	0,9765	0,9766	0,9622	1,4710	0,9425	0,9408	0,1766
Arom 14	0,9580	0,9362	0,9437	0,8048	0,9260	0,9223	0,3958
Arom 16	0,9655	0,9476	0,9512	0,3835	0,9326	0,9298	0,2965
E%/N				0,9473			0,3154
Res 1	1,0018	0,9832	0,9831	0,0139	0,9563	0,9550	0,1403
Res 6	1,0403	1,0218	1,0216	0,0232	0,9922	0,9935	0,1268
Res 14	0,9689	0,9513	0,9502	0,1195	0,9208	0,9221	0,1367
Res 16	1,1088	1,0664	1,0901	2,2190	1,0619	1,0620	0,0055
E%/N				0,5939			0,1023
Asf 1	1,1029	1,0872	1,0842	0,2785	1,0562	1,0561	0,0114
Asf 6	1,1192	1,1006	1,1005	0,0116	1,0743	1,0724	0,1788
Asf 14	1,0814	1,0684	1,0627	0,5361	1,0347	1,0346	0,0116
Asf 16	1,1291	1,1104	1,1104	0,0025	1,0824	1,0823	0,0111
E%/N				0,2072			0,0532

Error relativo: $E\% = abs \frac{(\rho^{Calc} - \rho^{Exp})}{\rho^{Exp}} 100$, Desviación media absoluta: $|E\% / N| = \sum_{i=1}^N \left| \frac{\% E}{N} \right|$

Los valores de error relativo y desviación absoluta cercanos a cero indican que la exactitud de los modelos propuestos para determinar las densidades de las fracciones SARA de fondos de vacío con la temperatura son aceptables.

4.1.3 Pesos Moleculares

Para determinar los pesos moleculares de los fondos de vacío y sus fracciones SAR (saturados, aromáticos y resinas) se utilizó el análisis de destilación simulada con ayuda de la función de distribución de probabilidad gamma. Teniendo en cuenta que el porcentaje de recuperación mediante la técnica de destilación no es del 100% para las muestras mencionadas, en este trabajo se han seleccionado pesos moleculares para componentes no destilados con un límite de valor máximo PM_{max} , hasta completar el total del porcentaje de recuperado.

La densidad de probabilidad para los componentes seleccionados en cada muestra fue ajustada en conjunto con los parámetros α y β , la calibración se realizó comparando el peso molecular promedio de la muestra encontrado en la curva de

distribución de los datos obtenidos por destilación simulada (ecuación 59) con los reportados bajo la curva de distribución gamma ($M = \alpha\beta$). El porcentaje de recuperación hasta el 100% para cada fondo de vacío y sus fracciones SAR se realizó con incrementos de peso molecular ΔPM hasta el PM_{max} conforme se describe en la tabla 8.

Tabla 8. Ajuste de la función gamma y la curva de destilación simulada.

Muestra	ΔPM	PM_{max}
Fondo de Vacío	42	2200
Saturados	14	1780
Aromáticos	14	1780
Resinas	140	3362

Nota:

Para determinar el peso molecular de las fracciones de saturados y aromáticos se ajustó el parámetro α en las ecuaciones propuestas por Whitson^[91,92], mientras, para los fondos de vacío y la fracción de resinas los parámetros α y β se ajustaron simultáneamente, la estimación de los parámetros se realizó con el *solver de Microsoft excelTM*.

A manera de ejemplo se seleccionó la fracción de aromáticos del fondo de vacío numero 2. En la figura 6a se observa la densidad de probabilidad de los componentes correspondientes al porcentaje de recuperación inicial experimental siendo del 89,6%; en la figura 6b se ilustra el comportamiento de los datos para la curva experimental y gamma con los ajustes correspondientes, la tolerancia como error relativo estimada para cada muestra fue menor o igual a 0,5.

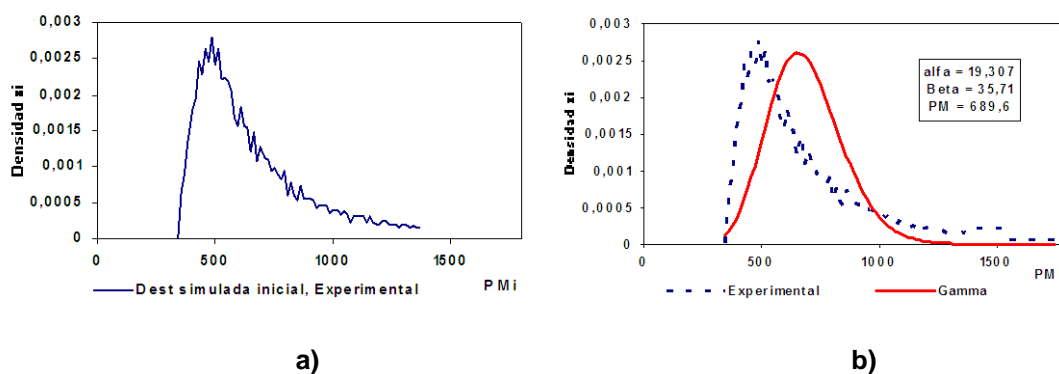


Figura 6. Distribución de probabilidades: a) Experimental y b) Función Gamma

En el presente trabajo debido a la naturaleza química de las muestras analizadas, para validar los resultados encontrados fue posible medir los pesos moleculares para los fondos de vacío 2 y 6 y sus fracciones de saturados y aromáticos con el osmómetro de presión de vapor K-7000, VPO (tabla 9).

Tabla 9. Peso molecular por VPO de fondos de vacío y fracciones SARA.

Fracción	Fondo de vacío 2		Fondo de vacío 6	
	Técnica VPO	Distribución Gamma	Técnica VPO	Distribución Gamma
Saturados	617,5	585	571,7	545
Aromáticos	675,1	689,6	695,5	651,3

En vista de los datos reportados en la tabla anterior se estableció que los pesos moleculares para la fracción de saturados y aromáticos por distribución gamma se encuentran dentro del límite de error (≤ 5) de la técnica VPO.

Los pesos moleculares encontrados para los fondos de vacío y sus fracciones SAR se pueden representar en función de α y β con la siguiente expresión:

$$PM = b \cdot \exp^{c \cdot \alpha + d \cdot \beta^2} \quad (73)$$

Donde b, c y d son los parámetros estimados para cada familia de muestras y sus valores se reportan en la tabla 10.

Tabla 10. Parámetros para estimar pesos moleculares de fondos de vacío y fracciones SAR.

Muestra	b	c	d	R ²	Desviación estándar
Fondo de vacío	286,936	1,281*10 ⁻³	-1,321*10 ⁻⁷	0,9994	0,002
Saturados	229,346	1,596*10 ⁻³	0	0,998	0,005
Aromáticos	262,825	1,396*10 ⁻³	0	0,9983	0,003
Resinas	322,835	1,137*10 ⁻³	0	0,9997	0,001

Considerando el peso molecular de los fondos de vacío PM_{FV} , como una propiedad calculada por regla de mezclas a partir del peso molecular y las fracciones molares de cada fracción SARA, se tiene la siguiente expresión:

$$PM_{FV} = \sum_{i=1}^{SARA} x_i \cdot PM_i \quad (74)$$

Finalmente, despejando de la ecuación anterior es posible obtener el peso molecular promedio de los asfaltenos.

Con los resultados encontrados se desarrolló una correlación para predecir pesos moleculares de asfaltenos en función de la composición porcentual en peso del análisis SARA, peso molecular del fondo de vacío y sus fracciones SAR, como se expresa a continuación:

$$PM_{ASF} = 0,9595 \frac{PM_{FV}}{X_{ASF}} - 0,7103 \frac{X_{SAT}}{X_{ASF}} PM_{SAT} - 0,9606 \frac{X_{AROM}}{X_{ASF}} PM_{AROM} - 0,8820 \frac{X_{RES}}{X_{ASF}} PM_{RES} - 113,2321 \quad (75)$$

Los valores de desviación estándar de errores y el coeficiente de determinación encontrados por análisis de varianza para regresiones múltiples con ayuda del software de statgraphics 4.0, indica que existe una baja proporcionalidad de la variabilidad entre los datos experimentales y los predichos, por tanto estas correlaciones pueden ser usadas para construir nuevas predicciones.

Aunque no se tienen resultados por otros métodos para pesos moleculares promedio de las fracciones de resinas y asfaltenos, los datos encontrados en este trabajo están dentro del intervalo de valores reportados por Akbarzadeh^[59] y Sabbagh^[99] en relación con las mismas fracciones de diferentes crudos pesados y bitúmenes, los cuales reportan valores entre 860 a 1040 y 1200 a 1800 respectivamente.

En vista de los resultados obtenidos se considera que la metodología por destilación simulada y ajustada con la función de probabilidad gamma, es adecuada para proponer un rango de pesos moleculares en fondos de vacío y sus fracciones SARA.

4.2 MODELOS DE PREDICCIÓN

En el tratamiento de los datos se utilizó la técnica estadística multivariante de regresión sobre mínimos cuadrados parciales MCP, los cuales busca una mejor optimización de las variables predictoras para estimar la respuesta dada con mínimos valores de varianza.

Para determinar los coeficientes de los predictores del modelo por mínimos cuadrados parciales que mejor se ajuste al conjunto de datos de las variables en estudio, es bastante común utilizar el método de validación cruzada (cross – validation). En la

validación cruzada la población de datos se divide en subgrupos, cada vez se construye un modelo utilizando todos los datos excepto una observación de los subgrupos y al final se selecciona el modelo que posea el menor error cuadrático medio de predicción PRESS.

Sin embargo, debido a que el número de muestras de fondos de vacío no es suficiente para encontrar modelos por validación cruzada, en este proyecto se consideró el método estadístico de leverage (Leverage correction) con el fin de analizar la influencia de cada punto experimental sobre los modelos. A diferencia del método de validación cruzada, el leverage mide la distancia horizontal de las dispersiones de los valores observados con el promedio o medida ponderada de la variable independiente. Por tanto, muestras con elevado valor de leverage están muy alejadas del centro del modelo, por lo que tendrán una mayor influencia sobre el mismo^[100].

Para el desarrollo de los modelos de regresión MCP se empleó el programa de análisis multivariado THE UNSCRAMBLER versión 9.8 (CAMO). Mediante este programa se evaluaron las eficiencias de los análisis de espectroscopia UV-VIS y NIR para predecir el análisis composicional SARA de los fondos de vacío y para cada una de las fracciones sus densidades y pesos moleculares. Los modelos encontrados a partir de cada técnica de espectroscopia se validaron y compararon con dos muestras de fondos de vacío (muestras número 4 y 5).

El criterio de validación se basa en el cálculo del error de predicción, expresado como una suma de cuadrados, *PRESS*, cuya ecuación es la siguiente:

$$PRESS = \sum_{i=1}^m (c_i - \hat{c}_i)^2 \quad (76)$$

Donde m es el número total de muestras, c es el valor medido de la propiedad y \hat{c} el valor estimado por el modelo. También se puede utilizar la raíz cuadrada del error de predicción (error cuadrático medio: *RMSE*), que se expresa en las mismas unidades de la variable respuesta original:

$$RMSE = \sqrt{\frac{PRESS}{m}} \quad (77)$$

El mínimo valor de PRESS en la mayoría de los métodos de calibración se utiliza como criterio para seleccionar el modelo final, mientras que el RMSE suele elegirse

para la estimación de los errores de predicción en posteriores o futuras aplicaciones del modelo seleccionado.

En el estudio se obtuvieron espectros de infrarrojo de los fondos de vacío con rangos entre 8000 y 3600 cm^{-1} , sin embargo se identificó el intervalo de la región espectral entre 6250 a 3600 cm^{-1} como la región de mayor influencia sobre las componentes principales. Las bandas encontradas en estas regiones pueden atribuirse principalmente a las posibles combinaciones de los modos vibracionales de los enlaces C-H y sus primeros sobretonos en los rangos de 4700 a 3900 cm^{-1} y 6200 a 5600 cm^{-1} . En la figura 7 se observa a manera de ejemplo el espectro infrarrojo para el fondo de vacío número 4, en este espectro sobresalen tres regiones principales, en la región de 4120 a 3900 cm^{-1} y 6190 – 5600 favorece a la absorción de los grupos CH_2 y CH_3 , mientras las regiones de 4120 a 3900, 4700 a 4200 y 6200 a 5600 presentan absorción debido a los grupos CH_2 nafténico y CH aromático.

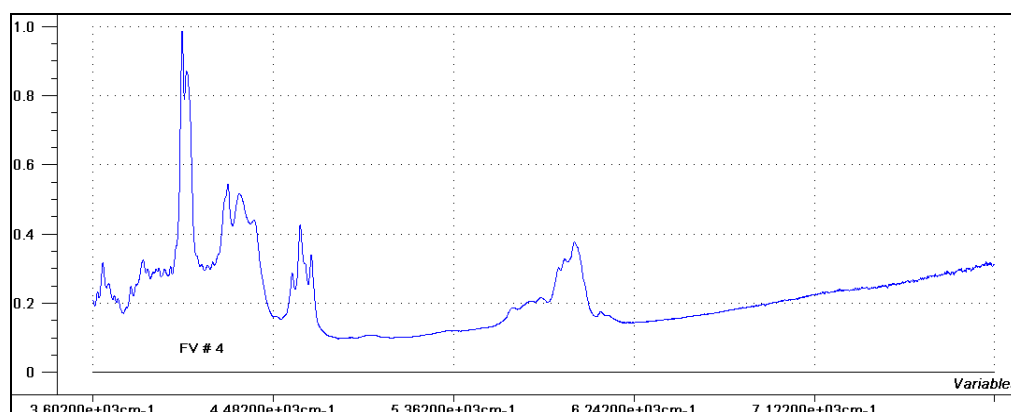


Figura 7. Espectro Infrarrojo del fondo de vacío número 4.

Pasquín^[101] y Falla^[102], realizaron estudios similares en la predicción de propiedades físicas en diferentes tipos de petróleo a partir de la técnica de espectroscopia infrarroja, los cuales encontraron regiones espectrales entre 3700 a 6000 cm^{-1} apropiadas para el estudio de análisis multivariable. Considerando los trabajos de los anteriores autores, se puede establecer que los intervalos de las regiones espectrales encontrados en este trabajo son adecuados para predecir los modelos de regresión sobre mínimos cuadrados parciales.

Por otra parte, para el desarrollo de los modelos de regresión MCP con base en los espectros de UV-VIS, se ha considerado el espectro con el intervalo de longitud de onda de 190 a 400 nm. En la figura 8 se ilustra el espectro UV-VIS para el fondo de

vacío número 4, el cual presenta tres bandas de origen $\pi - \pi^*$ debido a las absorciones características típicas de núcleos bencénicos pero con mayor intensidad. La banda secundaria o α cerca de los 260 nm se debe a la reducción de simetría por movimiento vibracional, una segunda banda P o K característica para compuestos aromáticos sustituidos se presenta cerca de los 235 nm y una tercera banda B que aparece cerca de los 200 nm principalmente por la presencia de sustituciones por cromóforos de extensa conjugación (aromáticos policondensados) ^[103].

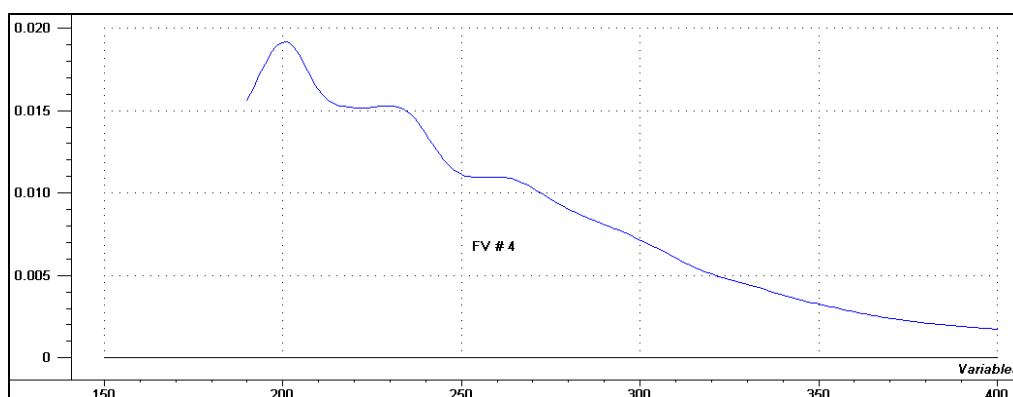


Figura 8. Espectro UV-VIS del fondo de vacío número 4.

Aunque los hidrocarburos saturados, alcanos o naftenos no producen ninguna señal a longitudes de onda superiores a los 180 nm, se considera que los fondos de vacío son mezclas complejas principalmente de n-alcanos, isoalcanos, cicloalcanos y aromáticos. Debido a la heterogeneidad composicional y efectos de polaridad es posible encontrar asociaciones las distintas características para cada una de las fracciones SARA presentes en el fondo de vacío.

De forma general, comparando los espectros de las 15 muestras restantes de fondos de vacío con los espectros ilustrados en las figuras 7 Y 8, presentan un comportamiento similar pero sus curvas se separan debido a la naturaleza y composición química característica por cada uno de sus constituyentes.

A continuación se presentan los modelos de calibración y su validación para la predicción de las diferentes propiedades de interés, de acuerdo al procedimiento mostrado en la sección 3.3.

4.2.1 Calibración de los modelos de regresión MCP

Para el desarrollo de los modelos de regresión MCP aplicados en la determinación de los porcentajes de análisis SARA en fondos de vacío a partir de las técnicas de espectroscopia NIR y UVVIS, fue necesario encontrar los componentes principales óptimos, CP. En la figura 9 se observa la varianza acumulada en función de los componentes principales hallados en la predicción del contenido de asfaltenos en fondos de vacío, a partir de las técnicas de espectroscopia infrarroja y UV-VIS.

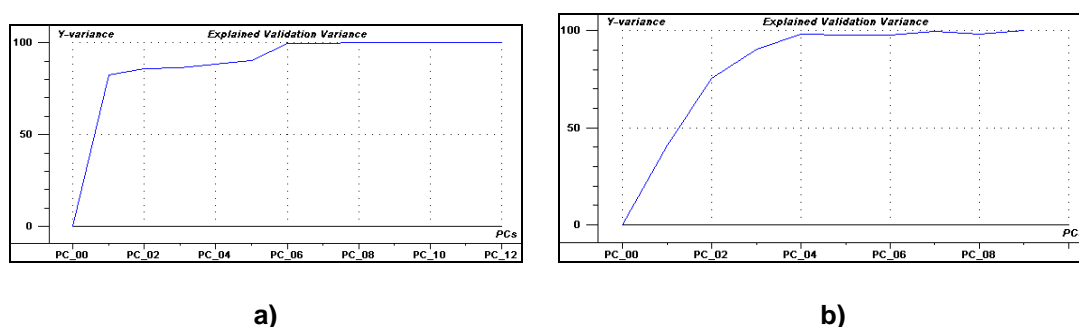


Figura 9. Componentes principales para el modelo MCP del %w de asfaltenos por espectroscopia: a) Infrarroja y b) UV-VIS.

Con el conjunto de muestras de calibración como se ilustra en la figura anterior, es posible explicar con 6 y 4 componentes principales cerca del 99,5 y 98,4 % la variabilidad del %w (porcentaje en peso) de asfaltenos en fondos de vacío mediante la técnica de espectroscopia infrarroja y UV-VIS respectivamente. La influencia de cada componente principal esta relacionada por la combinación lineal de las absorbancias medidas en las diferentes frecuencias del rango espectral multiplicadas por un coeficiente de regresión y la adición de un factor β_0 .

En la tabla 11 se reportan los componentes principales para la estimación de los modelos de calibración de regresión MCP, los parámetros β_0 , el coeficiente de determinación R^2 y el error cuadrático medio RMSE, para determinar el %w de las fracciones SARA en fondos de vacío.

Tabla 11. Modelos MCP para la predicción del %w de las fracciones SARA de fondos de vacío con las técnicas de espectroscopia infrarroja y UV-VIS.

Fracción	Espectroscopia Infrarroja.					Espectroscopia UVVIS.				
	CP	% Varianza Acumulada	R ²	RMSE	Factor β	CP	% Varianza Acumulada	R ²	RMSE	Factor β
Saturados	8	99.8	0.999	0.056	-904.15	7	97.3	0.99	0.437	12.43
Aromáticos	6	99.1	0.998	0.201	547.42	5	99.9	0.99	0.010	82.09
Resinas	8	99.9	0.999	0.005	441.48	5	100.0	1.00	0.003	-12.75
Asfaltenos	6	99.5	0.999	0.140	225.54	4	98.4	0.99	0.457	29.31

Con los valores encontrados para R² y RMSE de calibración, se puede establecer que existe muy poca variabilidad en los modelos para explicar la cantidad porcentual en peso para cada una de las fracciones SARA en fondos de vacío. Además, se puede apreciar que la diferencia entre los modelos encontrados por las dos técnicas de espectroscopia es poco significativa.

Para encontrar los mejores modelos de predicción para la densidad y peso molecular de las fracciones SARA de los fondos de vacío se realizó la misma metodología anterior, en las tablas 12 y 13 se reportan los resultados más relevantes.

Tabla 12. Modelos MCP para la predicción de la densidad de las fracciones SARA de fondos de vacío, con las técnicas de espectroscopia infrarroja y UV-VIS.

Fracciones SARA	Espectroscopia Infrarroja.					Espectroscopia UVVIS.				
	CP	% Var. Acumulada	R ²	RMSE	Factor β	CP	% Var. Acumulada	R ²	RMSE	Factor β
Saturados	5	99.39	0.999	0.0001	0.94	7	98.93	0.997	0.0003	-2.35
Aromáticos	5	99.71	0.999	0.0003	0.60	6	98.13	0.999	0.0005	0.98
Resinas	3	96.54	0.999	0.0014	2.03	4	99.33	0.999	0.0011	-10.31
Asfaltenos	7	99.31	0.999	0.0001	1.16	5	99.52	0.999	0.0001	-1.97

Tabla 13. Modelos MCP para la predicción del peso molecular de las fracciones SARA de fondos de vacío, con las técnicas de espectroscopia infrarroja y UV-VIS.

Fracciones SARA	Espectroscopia Infrarroja.					Espectroscopia UVVIS.				
	CP	% Var. Acumulada	R ²	RMSE	Factor β	CP	% Var. Acumulad	R ²	RMSE	Factor β
Saturados	4	99.24	0.999	2.234	752.02	5	99.24	0.999	1.0882	-3105.8
Aromáticos	6	99.457	0.999	0.758	1057.4	6	99.71	0.999	0.3446	11071.5
Resinas	5	98.158	0.997	2.779	1550.4	6	99.59	0.999	0.3429	-3719.6
Asfaltenos	6	96.985	0.999	1.469	-2656.7	6	98.88	0.999	2.0437	34107

Los modelos de regresión MCP encontrados para la determinar la densidad de las fracciones SARA presentan valores de RMSE menores comparados con los modelos de predicción de la tabla 11. Entre tanto, se han encontrado valores de RMSE cercanos a 2 para los modelos de predicción de pesos moleculares de las fracciones SARA, posiblemente como resultado por la metodología planteada para determinar esta propiedad y por número de muestras seleccionadas para la calibración. Sin embargo, se aprecia que todos los modelos de predicción para las propiedades de interés estadísticamente son confiables con magnitudes de variabilidad relativamente pequeñas. Además, se puede indicar que los números de componentes principales estimados en cada modelo de regresión MCP explican cerca del 99 % de la variabilidad de los datos.

4.2.2 Validación de los modelos de regresión MCP

En esta etapa de validación para las dos muestras seleccionadas (muestras 4 y 5) de las 16 muestras evaluadas, se obtuvieron porcentajes de error relativo inferiores en la mayoría de los modelos de predicción encontrados por espectroscopia infrarroja en comparación con los de espectroscopia UV - VIS.

Tabla 14. Validación de los modelos MCP para la predicción de propiedades de fracciones SARA de fondos de vacío.

Propiedad	Muestra 4					Muestra 5				
	Valor Experim.	Infrarrojo	% Error	UVVIS	% Error	Valor Experim.	Infrarrojo	% Error	UVVIS	% Error
Saturados	17.50	17.39	0.65	14.36	17.95	17.00	17.03	0.16	14.48	14.84
Aromáticos	38.40	38.76	0.94	38.41	0.03	42.10	41.96	0.34	39.87	5.29
Resinas	33.60	33.58	0.06	29.39	12.53	30.30	30.31	0.03	30.88	1.93
Asfaltenos	10.40	10.61	1.98	11.19	7.62	10.50	10.34	1.50	10.19	2.98
Densidad										
Saturados	0.900	0.911	1.22	0.928	3.11	0.900	0.905	0.56	0.897	0.33
Aromáticos	0.965	0.966	0.10	0.994	3.01	0.976	0.946	3.07	0.999	2.36
Resinas	1.109	1.033	6.85	1.037	6.49	1.040	1.052	1.15	1.074	3.27
Asfaltenos	1.129	1.121	0.71	1.133	0.35	1.119	1.122	0.27	1.129	0.89
Peso Molecular										
Saturados	535.55	536.57	0.19	533.81	0.32	544.96	544.19	0.14	543.75	0.22
Aromáticos	646.81	646.51	0.05	647.99	0.18	651.35	652.16	0.13	649.48	0.29
Resinas	801.26	801.71	0.06	852.95	6.45	841.21	841.42	0.02	835.58	0.7
Asfaltenos	1185.00	1256.13	6.00	1225.02	3.42	1171.00	1171.00	0.00	1208.0	3.16

En la tabla 14, se observa que no existe diferencia significativa entre los valores predichos por los modelos de regresión MCP por espectroscopia infrarroja y los valores de referencia, solo en tres de las propiedades evaluadas con las muestras de validación (densidad de resinas y peso molecular de asfaltenos) el error relativo están en un rango entre 3,07 y 6,85 %. Mientras que algunos de los modelos por espectroscopia UVVIS presentan errores relativos más críticos con valores entre 3 y 17.95 %.

En vista de los resultados reportados en la tabla anterior se espera encontrar desempeños satisfactorios con los modelos de predicción obtenidos con las técnicas de espectroscopia mencionadas. Sin embargo, se considera la necesidad de aumentar el número de muestras en estudio para abarcar mejores modelos de calibración y así poder estimar resultados con un alto nivel de repetibilidad.

4.3 MODELAMIENTO TERMODINÁMICO

En el modelamiento termodinámico del proceso de desasfaltado de fondos de vacío, se ha considerado que este proceso esta gobernado por los principios de un calculo flash isotérmico, en donde las fases presentes como aceite desmetalizado y fracción asfaltenica se encuentran en equilibrio.

Para ajustar la EDE-PR modificada con el tercer parámetro de corrección de volumen de acuerdo con la sección 3.4, fue necesario desarrollar correlaciones adecuadas para calcular los parámetros de interacción binarios I_{ij} , propiedades críticas y factor acéntrico de las fracciones SARA de los fondos de vacío. A continuación se pueden apreciar los resultados obtenidos para el desarrollo de las correlaciones mencionadas.

4.3.1 Propiedades críticas y factor acéntrico de fracciones SARA

Se considera que debido a la complejidad química y composicional de las fracciones SARA de los fondos de vacío, no existen correlaciones simples para estimar sus propiedades físicas y criticas. Sin embargo, para facilitar el desarrollo de estas correlaciones, se ha considerado que estas fracciones SARA están constituidas por especies aromáticas policondensadas representadas por moléculas modelo y sus propiedades criticas y fisicoquímicas se pueden determinar en función del peso

molecular y densidad, como se describe en los trabajos realizados por Golam^[44], Akbarzadeh^[45] y Garnier^[46].

Después de una amplia revisión bibliográfica se han seleccionado un conjunto de moléculas modelo representativas para las fracciones de fondos de vacío (tabla 2), sus propiedades críticas y densidades se estimaron con los métodos aportados por Avauilleé^[42] y Saotú^[43] respectivamente.

Para establecer las correlaciones apropiadas se han establecido dos tipos de correlaciones de propiedades críticas y factor acéntrico en función del peso molecular y peso molecular – densidad. Con base en el estudio de moléculas modelo se encontraron las correlaciones en función del peso molecular para la estimación de propiedades críticas de fracciones SARA de fondos de vacío (actuales), las cuales fueron comparadas con las correlaciones reportadas por Akbarzadeh^[45], como se ilustra en la siguiente figura:

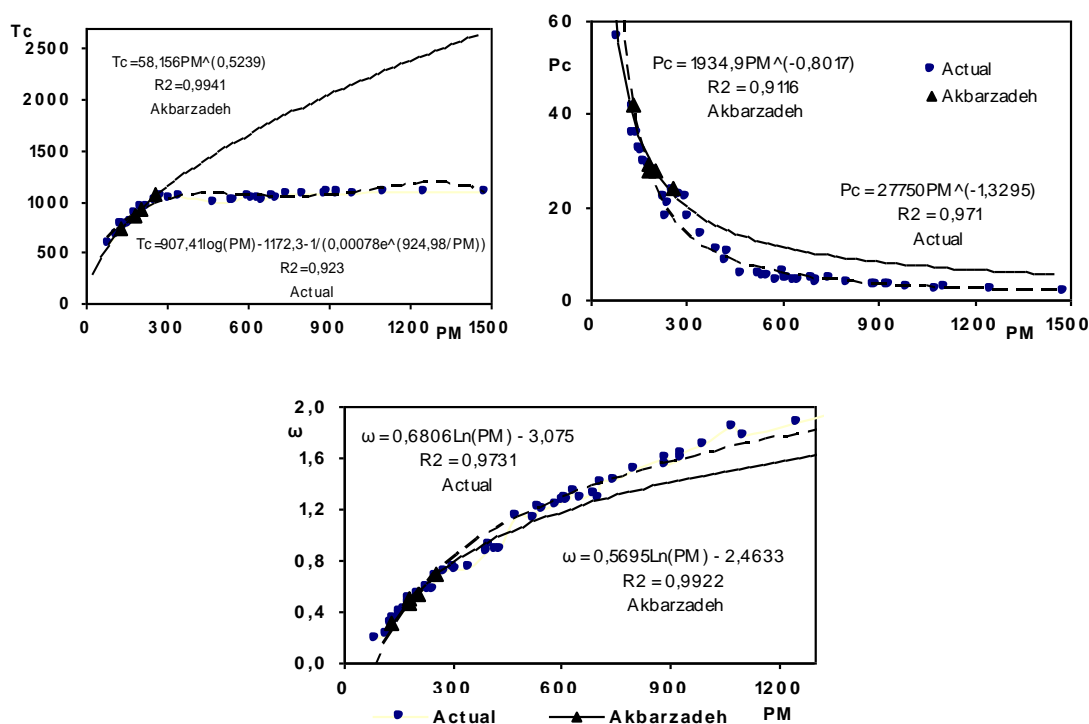


Figura 10. Correlaciones de propiedades críticas en función del peso molecular.

En la tabla 15 se comparan las correlaciones generalizadas de Akbarzadeh con las reportadas en este trabajo (actuales) con la validación de 8 compuestos seleccionados de la tabla 2.

Tabla 15. Evaluación de propiedades críticas en función del peso molecular.

Compuesto	Literatura				Correlaciones de Akbarzadeh						Correlaciones Actuales					
	PM	Tc °K	Pc bar	ω	Tc °K	% Error	Pc bar	% Error	ω	% Error	Tc °K	% Error	Pc bar	% Error	ω	% Error
Naftaleno	128,2	748	40,5	0,302	139,46	1,14	39,52	2,43	0,3	0,39	738,9	1,22	43,73	7,99	0,23	24,39
Acenaftileno	152,2	818	38,1	0,33	809,02	1,10	34,44	9,62	0,40	20,77	804,53	1,65	34,81	8,63	0,35	4,59
Floranteno	202,2	943	31,9	0,41	938,84	0,44	27,42	14,03	0,56	36,66	906,30	3,89	23,86	25,19	0,54	31,34
Criseno	228,29	1029	28,5	0,46	1000,47	2,77	24,88	12,70	0,63	36,83	945,14	8,15	20,31	28,75	0,62	35,02
Piceno	278,35	1101	24,8	0,52	1109,98	0,82	21,22	14,42	0,74	42,76	999,60	9,21	15,60	37,09	0,76	45,39
Coroneno	300,6	1111	25,2	0,54	1155,61	4,02	19,96	20,81	0,79	45,58	1017,16	8,45	14,09	44,10	0,81	49,70
FU1	603	1061,8	6,17	1,27	1664,19	56,73	11,42	85,09	1,18	6,88	1076,28	1,36	5,58	9,52	1,28	0,96
DTQ	1104	1101,3	2,8	1,767	2284,58	107,44	7,03	151,16	1,53	13,58	1039,28	5,63	2,50	10,78	1,69	4,15

En la figura 10 se observa que las correlaciones de Akbarzadeh logran predecir valores confiables de temperatura crítica, presión crítica y factor acéntrico para compuestos poliaromáticos con pesos moleculares menores a 300, sin embargo para compuestos con pesos moleculares superiores a 300 se presentan errores relativos significativos como se observa en la tabla anterior. Caso contrario sucede con las correlaciones actuales, en donde presentan menores errores relativos en la estimación de las mismas propiedades críticas y factor acéntrico para compuestos con alto peso molecular.

Con lo anterior se puede establecer que las correlaciones actuales en función del peso molecular presentan mayor aceptabilidad en la estimación de propiedades para fracciones SARA de fondos de vacío, considerando que estas fracciones se caracterizan por tener altos pesos moleculares.

Para disminuir los errores relativos encontrados en la tabla 15, en este trabajo se han considerado los aportes de Zhang Jianzhong^[40], el cual consideran que las propiedades físicas y críticas para una sustancia pura se pueden determinar a partir de dos propiedades físicas como parámetros capaces de caracterizar las fuerzas moleculares y el tamaño molecular. Con base en lo anterior, para la predicción de propiedades críticas en función del peso molecular (PM) y densidad (d) de las fracciones SARA de los fondos de vacío se han encontrado las siguientes expresiones:

$$\ln T_c = 4,31421 + 0,000174615 * PM + 0,240237 * \ln PM + 1,14961 * d - 0,709751 * \ln d - 0,000334662 * PM * d$$

$$R^2 = 0,9818 \quad (78)$$

$$\ln P_c = 4,56803 - 0,00105787 * PM - 1,22782 * \ln PM + 5,04354 * d - 5,05039 * \ln d + 0,000792096 * PM * d$$

$$R^2 = 0,9831 \quad (79)$$

$$\ln \omega = -6,85735 - 0,000370537 * PM + 1,04643 * \ln PM + 0,721861 * d - 0,645741 * \ln d - 0,000175723 * PM.d$$

$$R^2 = 0,994$$

(80)

En vista de los valores encontrados para los coeficientes de determinación, se pueden realizar predicciones futuras en el estudio de propiedades críticas para fracciones SARA de fondos de vacío. En la tabla 16, se reportan las propiedades de los compuestos evaluados en la tabla 15, con las correlaciones encontradas en función del peso molecular y densidad.

Tabla 16. Estimación de propiedades críticas en función del peso molecular y densidad.

Compuesto	Correlaciones en función de PM y d.					
	Tc °K	% Error	Pc bar	% Error	ω	% Error
Naftaleno	749,6	0,22	37,4	7,61	0,326	7,78
Floranteno	915,6	2,90	24,9	21,99	0,518	26,38
Criseno	886,2	13,88	19,1	33,04	0,570	23,93
Piceno	989,0	10,17	17,6	29,20	0,698	34,22
Coroneno	1047,7	5,69	18,2	27,88	0,759	40,63
FU1	1052,0	0,93	5,7	6,85	1,287	1,36
DTQ	1087,6	1,24	2,5	9,49	1,836	3,91

Comparando los resultados de la tabla 15 y 16, se puede establecer que las propiedades críticas en función del peso molecular y densidad, presentan menores porcentajes de error y sus porcentajes son aun menores para compuestos que poseen altos pesos moleculares. Además, estas últimas correlaciones se ajustan para un amplio número de componentes, por esta razón se establece que las correlaciones en función del peso molecular y densidad son las apropiadas en este estudio para estimar el factor acéntrico, temperatura y presión crítica de las fracciones SARA en fondos de vacío.

4.3.2 Estimación de parámetros de interacción binario, I_{ij}

En la tabla 17 se define una lista de fondos de vacío seleccionados y los rendimientos de desasfaltado encontrados para tres temperaturas de 100, 115 y 120 °C con presiones correspondientes de 350, 400 y 450 psia respectivamente; y tres relaciones de solvente – carga S/C en volumen de 5, 6,5 y 8,5.

Tabla 17. Resultados para pruebas del proceso de desasfaltado de fondos de vacío.

Muestra	S/C	T °C	P psia	Aceite desmetalizado, DAO					Fondos asfaltenicos				
				% Rend.	d g/ml 15 °C	% Sat	% Arom	% Resin	d g/ml 15 °C	% Sat	% Arom	% Resin	% asfalt
2	5	100	350	55	0.962	25.2	59.8	15	1.045	6.7	36.6	38.8	14.7
	6.5	100	400	60	0.962	22.8	61.9	15.3	1.052	4.3	34	39.3	20.7
	8.5	100	450	61	0.960	27.7	56.6	15.7	1.061	4.6	34.1	37.5	21.8
	5	115	350	46	0.955	27.9	59.2	12.9	1.038	7.8	39	39.5	12.9
	6.5	115	400	56	0.961	29.5	54.4	16.1	1.06	3.2	41	36	19
	8.5	115	450	57	0.957	29.3	56.6	14.1	1.051	5.7	35.2	39.9	15.8
	5	120	350	47	0.953	27.4	60.6	12	1.031	11.2	39.1	35.4	11.2
	6.5	120	400	53	0.961	24.9	60.4	14.7	1.061	5.2	46	39.9	8.2
	8.5	120	450	54	0.959	28.1	57.5	14.4	1.059	4.8	37.6	37.9	17.5
4	5	100	350	53	0.968	26.8	58.9	14.3	1.057	6.8	36.1	36.4	16.8
	6.5	100	400	58	0.966	27.4	57.6	15	1.057	8.9	37	36.6	14.3
	8.5	100	450	60	0.968	30.9	55.1	14	1.062	9.2	38.4	36.3	13.9
	5	115	350	50	0.963	27.7	59.6	12.7	1.059	5.6	35.2	36.3	19.6
	6.5	115	400	53	0.965	28	59.9	12.1	1.063	7.7	35	38	15.6
	8.5	115	450	56	0.964	32.2	53.6	14.2	1.064	7.4	33.2	40.3	16.5
	5	120	350	47	0.960	29.9	56.2	13.9	1.060	8.9	38	37.4	13.1
	6.5	120	400	50	0.961	33.3	52.6	14.1	1.063	-	-	-	-
	8.5	120	450	55	0.964	31.3	53.5	15.2	1.058	6.6	35.8	37.6	17
5	5	100	350	56	0.966	31.2	53.7	15.1	1.066	7.2	29.9	42	20.9
	6.5	100	400	57	0.966	28.4	56.1	15.5	1.061	8.2	30.3	35.2	23.9
	8.5	100	450	61	0.966	29.9	55	15.1	1.066	4.6	16.4	51.1	26.2
	5	115	350	48	0.960	33.2	51.7	15.1	1.049	10.5	36.9	35.4	17
	6.5	115	400	53	0.961	30.4	54.6	15	1.062	5.8	27.5	39.4	26.8
	8.5	115	450	54	0.966	30.7	56.1	13.2	1.063	8.5	37.6	38.6	12.2
	5	120	350	46	0.961	30.1	56.5	13.4	1.06	8.8	46.1	34.2	9.1
	6.5	120	400	50	0.962	34.7	52.2	13.1	1.062	6	31.6	45	17.4
	8.5	120	450	52	0.964	29.5	57.7	12.8	1.0585	5.8	35.6	38.3	17.4
6	5	100	350	54	0.967	28	58.1	13.9	1.064	4.4	26.2	47.9	21.5
	6.5	100	400	57	0.966	28.9	59	12.1	1.064	5.2	28.5	41.4	23.9
	8.5	100	450	60	0.969	26.7	60.6	12.7	1.064	4.4	21.7	48.1	25.8
	5	115	350	47	0.962	30.6	57.6	11.8	1.044	8.7	31.2	42	17.6
	6.5	115	400	52	0.963	32.4	54.2	13.4	1.059	6.6	24.3	47.3	21.8
	8.5	115	450	55	0.964	31	54.9	14.1	1.063	4.8	22	50.6	22.6
	5	120	350	46	0.961	26.7	61.2	12.1	1.056	5.6	36.9	37.6	19.2
	6.5	120	400	49	0.960	27.7	60.4	11.9	1.055	5	38.3	36.8	18.5
	8.5	120	450	54	0.963	21.4	66.4	12.2	1.066	3.7	30.7	42.3	22.4
8	5	100	350	53	0.964	28.9	51.8	19.3	1.047	7.7	29.3	34.8	28.2
	6.5	100	400	56	0.968	26.2	58.1	15.7	1.055	7.2	30	34.4	28.4
	8.5	100	450	59	0.967	27.3	57.5	15.2	1.051	8.5	32.8	29.7	29
	5	115	350	50	0.967	30.7	53	16.3	1.053	7.8	36.4	33.3	22.5
	6.5	115	400	53	0.965	27.9	56.9	15.2	1.051	6.7	30.5	32.8	30
	8.5	115	450	56	0.969	24.6	57.4	18	1.053	7	30.2	31.6	31.2
	5	120	350	46	0.964	32.1	55.2	12.7	1.051	8.2	34.5	34.1	23.2
	6.5	120	400	50	0.961	33.3	53.7	13	1.048	9.1	36.3	30.3	24.3
	8.5	120	450	53	0.964	30.8	54.9	14.3	1.051	8.4	37.5	31.4	22.7
10	5	100	350	65	0.9618	23.7	44.5	31.8	1.0608	-	-	-	-
	6.5	100	400	67	0.9626	20.7	53.5	25.8	1.0569	-	-	-	-
	8.5	100	450	69	0.9623	20.5	60.5	19	1.0705	-	-	-	-
	5	115	350	58	0.9565	26	55.3	18.7	1.06	-	-	-	-
	6.5	115	400	60	0.9555	26.2	54.3	19.5	1.0616	-	-	-	-
	8.5	115	450	63	0.9591	26.4	61	12.6	1.0545	-	-	-	-
	5	120	350	54	0.9575	28.8	48.2	23	1.036	-	-	-	-
	6.5	120	400	59	0.9564	31.6	55.9	12.5	1.0624	-	-	-	-
	8.5	120	450	64	0.9595	26.3	55.1	18.6	1.0592	-	-	-	-
11	5	100	350	50	0.9725	20.6	63	16.4	1.0656	-	-	-	-
	6.5	100	400	54	0.9742	22.4	63.2	14.4	1.0656	-	-	-	-
	8.5	100	450	56	0.9736	19.7	63.8	16.5	1.0705	-	-	-	-
	5	115	350	44	0.9652	22.8	63	14.2	1.0616	-	-	-	-
	6.5	115	400	46	0.9693	23.3	59.1	17.6	1.0514	-	-	-	-
	8.5	115	450	50	0.9687	21.8	64.1	14.1	1.0569	-	-	-	-
	5	120	350	41	0.9631	23.1	62.2	14.7	1.0624	-	-	-	-
	6.5	120	400	42	0.9639	24.1	64.8	14.1	1.0522	-	-	-	-
	8.5	120	450	47	0.9698	22.6	64.2	13.2	1.0616	-	-	-	-
15	5	100	350	60	0.954	29.8	56	14.2	1.0514	-	-	-	-
	6.5	100	400	62	0.9544	32.7	51.4	15.9	1.0553	-	-	-	-
	8.5	100	450	64	0.957	34.6	51.3	14.1	1.0444	-	-	-	-
	5	115	350	53	0.9499	36.8	50.2	13	1.0459	-	-	-	-
	6.5	115	400	61	0.9519	36.7	49.8	13.5	1.0467	-	-	-	-
	8.5	115	450	64	0.9564	35.3	49.2	15.5	1.0452	-	-	-	-
	5	120	350	50	0.9534	35.7	48.5	15.8	1.0367	-	-	-	-
	6.5	120	400	57	0.9487	40.6	46.7	12.7	1.0413	-	-	-	-
	8.5	120	450	64	0.9519	29.4	56.4	14.2	1.0405	-	-	-	-

Con cada una de las pruebas realizadas de desasfaltado, se ajustaron los parámetros de interacción binaria I_{ij} de la EDE-PR con el rendimiento y la densidad experimental de la corriente de DAO. Para el desarrollo fue necesario trabajar con relaciones en masa de relación S/C para determinar las composiciones molares de cada uno de los componentes participantes. Para la conversión de volumen a masa se relacionó la densidad de mezcla con base en la densidad de cada componente evaluadas bajo las diferentes condiciones de operación. Debido a los efectos de presión y temperatura sobre la densidad de los solventes se aplicaron las correlaciones de Lu^[104]. En la tabla 18 se muestran las composiciones y propiedades principales de los componentes de la mezcla como solvente utilizado.

Tabla 18. Densidad y composición de los solventes a 25 °C y 1 atm.

Solvente	d, gr/ml 20 °C – 1 atm	Fracción molar, xi	Peso Molecular	Tc °K	Pc bar	ω
Propano	0.5064	0.060	44.1	369.8	42.5	0.145
i-Butano	0.5584	0.228	58.1	408.2	36.5	0.176
n-Butano	0.5602	0.691	58.1	425.2	38.0	0.193
n-Pentano	0.5375	0.004	72.2	469.7	33.7	0.251
i-Pentano	0.5639	0.012	72.2	460.4	33.8	0.227
n-Hexano	0.5644	0.005	86.2	507.4	30.1	0.296

Para simplificar los estudios fue necesario agrupar el propano con i-butano (C_3 - iC_4) y n-pentano con n-hexano (nC_5 – nC_6) como dos nuevos componentes, sus propiedades fisicoquímicas y críticas fueron calculadas aplicando las reglas de mezcla de Lee – Kesler^[36].

Los valores de los parámetros de interacción binaria generalmente se encuentran como constantes empíricas^[105], sin embargo para el modelamiento del comportamiento de fases de hidrocarburos de diferente naturaleza muchos autores han encontrado la relación de estos parámetros con rigurosidad en función de la naturaleza de los componentes y su relación molar^[106], condiciones de presión y temperatura^[107] e incluso en función de ciertas propiedades críticas y factor acéntrico^[108].

Con los ajustes correspondientes para cada prueba de desasfaltado de la tabla 17 y teniendo en cuenta la complejidad de los fondos de vacío, la diversidad de las especies presentes, se obtuvieron correlaciones generalizadas para los parámetros I_{ij} en función de la naturaleza de cada fracción SARA, naturaleza del solvente y condiciones operacionales de temperatura y presión. A continuación muestran las

expresiones encontradas para los parámetros l_{ij} entre los solventes y cada una de las fracciones SARA de los fondos de vacío:

- Parámetro l_{ij} ($C_3 - iC_4$) - fracciones SARA.

$$l_{ij} = 4,538 - 107,567T^{0,725}M_2^{0,425} + 1,61 * 10^{-9} (\ln M_1^{4,725})^2 - 9,13 * 10^{-5} \ln M_1^{4,725} + T^{0,725} \ln(P_r^{12,044} / M_1^{0,05238}) - 5,873T_r^{0,385} + 272,88T^{1,45} - 124,697T^{0,725} + 40,325M_2^{0,425}$$

- Parámetro l_{ij} C_4 - fracciones SARA.

$$l_{ij} = -6,8674 + \ln(M_2^{0,415})^4 \ln(M_1^{5,3282*10^{-9}} / P_r^{0,361}) - \ln(M_1^{2,78*10^{-6}} P_r^{0,2603}) + 1,379 * 10^{-5} \ln(M_2)^8 \ln(M_2^{0,415})^4 (4,806 * 10^{-2} T_r^{0,375} - 0,982T^{0,705} + 0,1644M_2^{0,415} - 17,22 * 10^{-2}) + T_r^{0,375} (8,959 + 7,691 * 10^{-7} \ln M_1^{7,275} - 2,644T_r^{0,375})$$

- Parámetro l_{ij} iC_5 - fracciones SARA.

$$l_{ij} = -0,62345 + \ln M_1^{4,725} (5,0638 * 10^{-4} - 3,05 * 10^{-3} T^{0,725} - 1,477 * 10^{-4} T_r^{0,385}) - 3,65 * 10^{-8} (\ln M_1^{4,725})^2 + M_2^{0,425} \ln(P_r^{0,2361} M_1^{0,002155}) - 5,51 * 10^{-2} T^{1,45} + 1,9082M_2^{0,425} - 2,575T^{0,725} \ln P_r^{0,225} + 0,575T^{0,725} T_r^{0,385} - 0,422T_r^{0,385} M_2^{0,425}$$

- Parámetro l_{ij} ($nC_5 - nC_6$) - fracciones SARA.

$$l_{ij} = -1,2738 - 1,0026 * 10^{-4} T^{0,705} \ln M_1^{6,775} + M_2^{0,425} \ln(M_1^{1,461E-4} / P_r^{0,62186}) - 9,171 * 10^{-11} (\ln M_1^{6,775})^2 + 4,554M_2^{0,425} + 2,25 * 10^{-2} T_r^{0,75} - 1,707T^{0,705} + 2,05 * 10^{-5} \ln M_1^{6,775} + 0,1907T^{1,41} - 4,631 * 10^{-6} T_r^{0,375} \ln M_1^{6,775} + 0,259(\ln P_r^{0,295})^2$$

Donde:

$$M_1 = PM_{ij} / x_{ij}$$

$$M_2 = x_{ij} PM_{ij}$$

$$T_r = x_{ij} T / Tc_{ij}$$

$$Pr = x_{ij} P / Pc_{ij}$$

$$T = x_{ij} Tc_{ij}$$

$$x_{ij} = x_i / x_j$$

$$PM_{ij} = PM_i / PM_j$$

$$Tc_{ij} = Tc_i / Tc_j$$

$$Pc_{ij} = Pc_i / Pc_j$$

i = fracciones SARA, y j = solvente

4.3.4 validación del proceso de desasfaltado

De las variables involucradas para validar el modelo termodinámico, se requiere conocer la composición, las propiedades críticas y fisicoquímicas como peso molecular

y densidad de los solventes así como para las fracciones SARA de los fondos de vacío, para calcular los rendimientos de desasfaltado.

Siguiendo la metodología descrita, para determinar las propiedades fisicoquímicas mencionadas para las fracciones SARA de los fondos de vacío, como herramienta se utilizaron modelos de regresión MCP desarrollados a partir de las técnicas de espectroscopia infrarroja y UVVIS.

En las tabla 19 y 20 se presentan los rendimientos de desasfaltado experimentales y calculados mediante el modelo termodinámico determinado, para los fondos de vacío seleccionados para la validación con base en los modelos de predicción de regresión MCP.

Tabla 19. Predicción del rendimiento de desasfaltado a partir de modelos MCP por espectroscopia Infrarroja y UV-VIS, para el fondo de vacío 4.

S/C	T °C	% DAO Experimental	Espectroscopia infrarroja			Espectroscopia UV-VIS		
			% DAO Calculado	Diferencia	% Asf DAO	% DAO Calculado	Diferencia	% Asf DAO
5	100	53	53.6	0.57	0.06	52.6	0.45	0.15
5	115	50	49.4	0.57	0.16	49.9	0.07	0.38
5	120	47	48.7	1.74	0.19	47.7	0.69	0.37
6.5	100	58	58.8	0.75	0.01	58.1	0.10	0.08
6.5	115	53	51.3	1.73	0.50	53.7	0.65	0.21
6.5	120	50	52.0	1.96	0.50	51.6	1.56	0.15
8.5	100	60	61.9	1.95	0.00	61.5	1.48	0.02
8.5	115	56	53.4	2.62	0.03	54.8	1.20	0.07
8.5	120	55	57.4	2.43	0.00	56.3	1.30	0.12

Tabla 20. Predicción del rendimiento de desasfaltado a partir de modelos MCP por espectroscopia Infrarroja y UV-VIS, para el fondo de vacío 5.

S/C	T °C	% DAO Experimental	Espectroscopia infrarroja			Espectroscopia UV-VIS		
			% DAO Calculado	Diferencia	% Asf DAO	% DAO Calculado	Diferencia	% Asf DAO
5	100	56	55.9	0.15	0.20	54.7	1.27	0.29
5	115	48	47.5	0.49	0.29	47.9	0.10	0.25
5	120	46	47.5	1.53	0.29	47.5	1.48	0.25
6.5	100	57	57.9	0.94	0.03	58.4	1.43	0.03
6.5	115	53	52.0	0.97	0.19	53.1	0.10	0.07
6.5	120	50	52.8	2.83	0.28	52.6	2.64	0.12
8.5	100	61	59.5	1.49	0.02	57.7	3.30	0.08
8.5	115	54	54.2	0.24	0.00	56.2	2.19	0.02
8.5	120	52	51.1	0.91	0.00	52.6	0.58	0.08

En las figuras 11 y 12 se ilustran los resultados de los rendimientos de desasfaltado experimentales y calculados para los fondos de vacío 4 y 5 respectivamente.

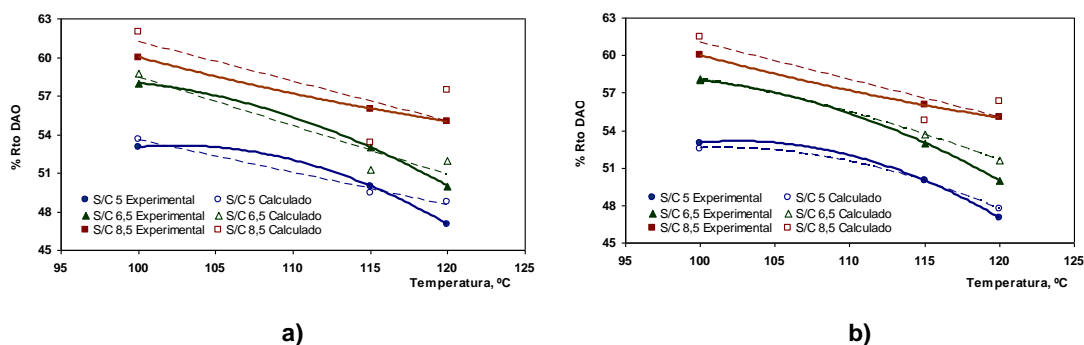


Figura 11. Estimación del rendimiento de desasfaltado (% DAO) para el fondo de vacío 4 a partir de modelos MCP por espectroscopia: a) Infrarroja y b) UV-VIS.

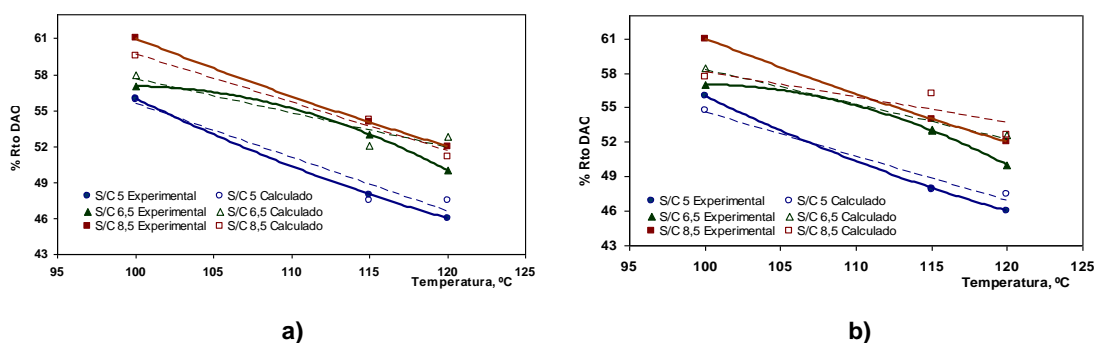


Figura 12. Estimación del rendimiento de desasfaltado (% DAO) para el fondo de vacío 5 a partir de modelos MCP por espectroscopia: a) Infrarroja y b) UV-VIS.

Como se observa, el rendimiento de desasfaltado incrementa con el aumento de la presión de operación y la relación de S/C; entre tanto a medida que aumenta la temperatura de operación se reduce el rendimiento de desasfaltado DAO, debido a la disminución del poder de solvencia del solvente, por que la energía de cohesión con respecto a las fracciones mas livianas (gaseleos) decrece con el incremento de la temperatura.

Comparando los resultados encontrados con los estudios realizados por Suoqui Zhao^[3] y Parra^[109], se aprecia que el modelo propuesto en este trabajo logra predecir tendencias coherentes en el proceso de desasfaltado.

Considerando la validación de las pruebas con los modelos de regresión MCP a partir de las dos técnicas de espectroscopia, se puede indicar que la reproducibilidad presenta contenidos en porcentaje en peso de asfaltenos en la corriente de DAO inferiores al 0.5 %.

Entre tanto, las diferencias del rendimiento de desasfaltado entre los resultados experimentales y calculados por la metodología propuesta, tienden a ser mayores

cuando se realiza la validación con los modelos de regresión MCP estimados por espectroscopia infrarroja. De acuerdo con los estudios realizados, se ha encontrado que los mayores valores de RMSE coinciden con los modelos de regresión MCP por espectroscopia infrarroja para la predicción de pesos moleculares en comparación con los modelos para las propiedades de densidad y composición SARA en fondos de vacío. Por tanto, estos resultados en gran medida afectan de forma directa la sensibilidad de los parámetros I_{ij} , los cuales podrían explicar la variabilidad de los resultados del rendimiento de desasfaltado.

Los valores predichos con el modelo propuesto y los valores de referencia de las pruebas de desasfaltado presentan diferencias menores a 3 unidades entre sí, lo que demuestra un buen desempeño de la metodología planteada. En vista de los resultados obtenidos, se considera que con el modelo ajustado y a partir de pruebas de espectroscopia infrarroja y ultravioleta visible, es posible evaluar la influencia de la temperatura, presión, composición de carga y relación solvente-carga, sobre la predicción del rendimiento del proceso de desasfaltado en pruebas piloto con respuestas confiables en cortos periodos de tiempo.

5. CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES

El análisis de las propiedades fisicoquímicas como densidad y peso molecular de las fracciones SARA en fondos de vacío, permitió desarrollar las correlaciones adecuadas de temperatura crítica, presión crítica y factor acéntrico con base en estudios de moléculas modelo evaluadas a partir de métodos de contribución de grupos.

Con los resultados de las corridas del proceso de desasfaltado de fondos de vacío con solventes parafínicos, propiedades críticas y fisicoquímicas tanto de los solventes así como de las fracciones SARA de los fondos de vacío, permitieron encontrar los parámetros de interacción binaria I_{ij} adecuados para el ajuste de la ecuación de estado de Peng – Robinson. Además, la comparación de los valores del rendimiento en el proceso de desasfaltado comparados con los valores calculados mostró su buen desempeño en pruebas piloto del Instituto Colombiano del Petróleo.

El empleo de las técnicas quimiométricas con base en estudios de análisis multivariable permitió el desarrollo de correlaciones de regresión sobre mínimos cuadrados parciales MCP, como métodos alternos en la predicción de las propiedades de densidad, peso molecular y porcentaje de las fracciones SARA en fondos de vacío a partir de las técnicas de espectroscopia infrarroja y UV-VIS.

A partir de los modelos de regresión MCP encontrados por espectroscopia infrarroja y UV-VIS para la predicción de propiedades empleadas en el modelo termodinámico ajustado mediante la EDE – PR, permite obtener rendimientos de desasfaltado satisfactorios en cortos periodos de tiempo y con mínima cantidad de muestra preparada, en comparación con las horas requeridas, condiciones analíticas y operacionales del proceso de desasfaltado en planta piloto.

Los resultados obtenidos en este trabajo indican que es posible estudiar la influencia de las variables que determinan el comportamiento termodinámico del proceso de desasfaltado con solventes, basado en la ecuación de estado de Peng–Robinson y la estimación de propiedades fisicoquímicas de los fondos de vacío, usando métodos quimiométricos de análisis multivariable con base en cualquiera de las técnicas de espectroscopia infrarroja y ultravioleta visible.

Considerando el potencial de la espectroscopia infrarroja y UV-VIS para la predicción de propiedades y rendimientos de desasfaltado a partir de modelos de regresión MCP y la EDE – PR ajustada, se recomienda ampliar el número de muestras de fondos de vacío y otras dietas de carga a evaluar bajo las mismas condiciones de trabajo, para encontrar un modelo de gran rigurosidad y que pueda ser aplicado como herramienta futura en la simulación de la unidad comercial de desasfaltado de la refinería de Barrancabermeja.

6. BIBLIOGRAFIA

1. Andersen, S. and Birdi, K. Influence of Temperature and solvent on the precipitation of asphaltenes. En: Fuel Science and Technology International. Vol. 8, No. 6 (1990); p. 593 – 615.
2. Suoqi Zhao, Renan Wang, and Shixioing Lin. High – Pressure Phase Behavior and Equilibria for Chinese Petroleum Residua and Light Hydrocarbon Systems. Part I. Petroleum Science and Technology of 2006. Vol. 24, p 285 – 295.
3. Suoqi Zhao, Renan Wang, and Shixioing Lin. High – Pressure Phase Behavior and Equilibria for Chinese Petroleum Residua and Light Hydrocarbon Systems. Part II. Petroleum Science and Technology of 2006. Vol. 24, p 297 – 318.
4. Petersen, J. C., Quantitative Functional Group Analysis of Asphalts Using Differential Infrared Spectrometry and Selective Chemiaçcal Reactions-Theory and Application, En: *Transportation Research Record*, 1990, 2, 1-10.
5. ASTM D-3279. Standard Test Method for n-Heptane Insoluble. 1990.
6. ASTM D-4124. Standard Test Method for Separation of Asphalt Into for Fractions. 1991.
7. Bonilla, H., “Análisis SARA (Saturados, Aromáticos, Resinas, Asfaltenos) para Petróleo y Bitúmen de rocas sedimentarias, INGEOMINAS.
8. Barth, E. J., Asphalt: Science and Tecnology, Gordon and Breach Science Publishers, 1984, 112-170 y 182-207.
9. Corbett, L. W., Composition of asphalt based on generic fractionation, using solvent deasphalting and elution-adsorption chromatography. En: *Anal. Chem.*, 1979, 41, 4, 576-579.
10. Bonilla, H., “Análisis SARA (Saturados, Aromáticos, Resinas, Asfaltenos) para Petróleo y Bitúmen de rocas sedimentarias, INGEOMINAS.
11. UL-Hasan, M., Nahid. D. S., and Arab, M., Separation and Characterization of Asphaltenes from Saudi Arabian Crudes, En: *Fuel*, 1988, 67, 1131-1134
12. GAWEL, I. Structural Investigation of Asphalts produced from paraffinic-base crude oil by different methods, En: *Fuel*, 1987, 66, 5, 618-621.
13. Nellensteyn, F. J. The Constitution of Asphalt, En: *Journal of the Institute of Petroleum Techonology*, 1924, 10, 311.
14. Andersen, S. and Birdi, K. Influence of Temperature and solvent on the precipitation of asphaltenes. En: Fuel Science and Technology International. Vol. 8, No. 6 (1990); p. 593 – 615.
15. Hotier, G. Cormerals, F. and Magnin, C. A new approach to supercritical solvent recovery in deasphalting. Symposium on advances in resid upgrading. Denver, abril 5 – 10. 1987, pp. 496 – 501.
16. Mannistu, K. D, Yarranton, H. W, and Masliyah, J. H. Solubility modelling of asfaltene in organic solvents. Energy and fuels. 1997. Vol. 11, pp. 615-622.
17. Quin X, Wang P, Sepehrnoori K, and Pope, G. A. Modelling asphaltene precipitation in reservoir simulation. Ind. Eng. Chem. Res. 2000, Vol. 39, pp. 2644 – 2654.
18. Vafaie – Sefti, M. Mousavi – Dehghani, S. A. Zadeh- Mohammad, M. A simple model for asfaltene deposition in petroleum mixtures. Fluid Phase Equilibria. 2003, Vol. 206, pp. 1-11.
19. Gearhart, J. Solvent treat resids. En: Hydrocarbon Processing Technology. Vol. 27, (19919; P. 279 – 285.
20. Songwel, A. and Richard J. Sadus. Equations of State for the Calculation of fluid Phase Equilibria. School of Information Technology – Australia. Published in 2000: AIChE J. 46. p. 169 -196.
21. Peng, D. and Robinson D.B. A New Two Constant Equation of State. Ind. Eng. Chem., Fundamental. Vol. 15, No. 1, 1976.
22. Jhavery, B.S. and Youngren, G. K. Three parameter modification of the Peng Robinson equation of state to improve volumetric predictions. Spere, August 1988. pp. 1033.
23. Yang. Z., Ma, C. F, Lin, X. S. Yang, J. T and Guo, T. M. Experimental and Modelling Studies on the Asphaltene Precipitation in Degassed and Gas – Injected Reservoir Oils. Fluid Phase Equilibria 157 1999. p. 143 – 158.
24. Peneloux, A., Rauzy, E., and Freze, R. Aconsistenr correction for Redlich Kwong Soave volumes. Fluid Phse Equilibria. 1982. Vol 8. pp. 7.
25. Leiva, Miguel, A. Lira, R. Estudio comparativo de ecuaciones de estado. Revista del Instituto Mexicano del Petróleo. 1981, Vol. 13, No. 3, pp. 51 – 65.
26. Walas, S. M. Phase equilibria in chemical engineering. Butterworth publishers. Boston. 1985, pp. 3 – 107.
27. Rassamdana, H. Dabir, B. Farhrani, M. Huhammad, S. Asphalt flocculation and deposition: I. the onset of precipitation. AIChE journal. 1996, Vol. 42, pp. 10-22.
28. Mannistu, K. D, Yarranton, H. W, and Masliyah, J. H. Solubility modelling of asfaltene in organic solvents. Energy and fuels. 1997. Vol. 11, pp. 615-622.

29. Ahmed, Tarek. Contributions in Petroleum Geology and Engineering – Hydrocarbon Phase Behavior, Gulf Publishing Company. Houston, 1989.
30. Prausnitz, J. et al. Termodinámica Molecular de los Equilibrios de Fases. Universidad de California – Berkeley. Tercera edición Prentice Hall Iberia, 2000.
31. Valderrama, O. J. The state of the cubic equations of state. Ind. Eng. Chem. Res. 2003, Vol. 42, pp. 1603 – 1618.
32. Wilson, G. M. A new expression for the excess free energy of mixing. J. Am. Chem. Soc. 1964, vol. 86, pp. 86, 127.
33. Pedersen; K.S.; Fredenslund, A and Thomassen, P. Properties of Oil and Natural Gases. Gulf Publishing Company 1989.
34. Wu. Shulin Chen. A modified Peng-Robinson Equation of State. Chem. Eng. Comm., 1996. Vol 156. pp 215-225.
35. Jhavery, B.S. and Youngren, G. K. Three parameter modification of the Peng Robinson equation of state to improve volumetric predictions. Spere, August 1988. pp. 1033.
36. Curtis H. Whitson. Michael R. Brule. Phase Behavior. Monograph volume 20. SPE. Society of petroleum engineers Inc, Texas. 2000. pp 47-67.
37. Oliver Pfohl. Evaluation of an improved volume of translation for the prediction of hydrocarbon volumetric properties. Fluid Phase Equilibria. Vol. 163. pp. 157-159.
38. Riazi M. and Daubert. T. Characterization parameters for petroleum fractions. Ind. Eng. Chem. Res. 1987. Vol. 26. p. 755 - 759.
39. Jalowka, J, and Daubert. T. Group contribution method to predict critical temperature and pressure of hydrocarbons. Ind. Eng. Chem. Process. Des. Dev. 1986. Vol 25. p. 139 – 142.
40. Zhang Jianzhong, Zhan Biao and Zhao Suoqui. Simplified prediction of critical properties of nonpolar compounds, petroleum, and coal liquid fractions. Ind. Eng. Chem. Res. 1998. Vol. 37. p. 2059,2060.
41. Riazi. M. R. and Al-Sahhaf. T. physical properties of heavy petroleum fractions and crude oils. Fluid Phase Equilibria 117 1996. p. 217 – 224.
42. Avaullee, L. Trasy, L. Neau, E. and Jaubert, J. N. thermodynamic modelling for petroleum fluids: I. Equation of state and group contribution for the estimation of thermodynamic parameters of heavy hydrocarbons. Fluid phase equilibria. 1997, Vol. 139, pp. 155-170.
43. Satou, M. Nakamura, T. Chiba, T. Hattori, H. Contributions of aromatic conjunction and aromatic inner carbons to molar volume of polyaromatic hydrocarbons. Fuel. 2000, Vol. 79, pp. 1057–1066.
44. Golam, R. Mansouri, S. Cubic EOS calculates heavy oil SARA fractions. Oil and Gas Journal. December 11 of 2006. p. 48-49.
45. Akbarzadeh, K. Alboudwarej, H. Ayatollahi, S. Yarranton, W. Estimation of SARA fraction properties with the SRK EOS. JCPT. 2004, Vol. 43, No 9, pp. 31 – 39.
46. Garnier, S. Neau, E. Alessi, P. Cortesi, A. and Kikic, I. Modelling solubility of solids in supercritical fluids using fusion properties. Fluid Phase equilibria. 1999, Vol 158 – 160, pp. 491-500.
47. Murgich, J. Rodríguez, M. Aray, Y. Molecular Recognition and Molecular Mechanics of Micelles of Some Model Asphaltenes and Resins. *Centro de Química, IVIC, Apartado 21827, Caracas 1020A, Venezuela. Received June 15, 1995. Revised Manuscript Received August 18, 1995X.*
48. Kotlyar, L, S. Woods, R, J. Sparks, B, D. Effect of thermal and hydro-catalytic treatment on the molecular chemistry of narrow fractions of athabasca bitumen pitch. Energy and Fuel. 2001, Vol. 15, pp. 113 – 119.
49. Rogel, E.; Leon, O.; Espidel, J.; Gonza´lez, J. 1999 SPE Latin American and Caribbean Petroleum Engineering Conference, *SPE53998*, Venezuela, 1999.
50. Rogel, E. Simulation of Interactions in Asphaltene Aggregates. *Departamento de Producción, PDVSA-INTEVEP, Apdo. 76343, Caracas-1070A, Venezuela. Received August 2, 1999. Revised Manuscript Received January 14, 2000.*
51. Rogel, E. Carbognani, L. Density estimation of Asphaltenes Using Molecular Dynamics Simulations. Energy and fuels. 2003, Vol. 17, pp. 378 – 386.
52. Zander, M. Recent advances in pitch characterization. FUEL, 1987, Vol 66, November.
53. Hideo Nishiumi and Tsutomu Aray. Generalization of the binary interaction parameter of the Peng-Robinson equation of state by component family. Fluid Phase Equilibria. 1988, Vol. 42, pp. 43 – 62.
54. Aris Kordas, A. Konstantinos, T. Stamataki, S and Tassios, D. A generalized correlation for the interaction coefficients of CO₂- hydrocarbon binary mixtures. Fluid Phase Equilibria. 1994, Vol. 93, pp. 141-166.
55. Katz, D.L, and Firoozabadi, A. Predicting phase behavior of condensate / crude –oil systems using methane interactions coefficients. Journal of petroleum technology. 1987, pp. 185-191.
56. Cerril, R.C. Hartman, K.J. and Creek, J.L. A comparison of equation of state tuning methods. 1994. SPE 28598. pp. 5.
57. Pedersen; K.S.; Fredenslund, A and Thomassen, P. On the dangers of tuning equations of state parameters. Chem. Eng. Sci. 1988, pp. 269-278.
58. Varotsis, N. Stewart, G. Todd, A, C. and Clancy, M. Phase behavior of systems comprising north sea reservoir fluids and injection gases. JPT. Nov, 1986.

59. Alboudwarej, H. Akbarzadeh, K. Beck, J. Svrcek, Y. and Yarranton, H. A generalized regular solution model for asphaltene precipitation from bitumens and solvents. *AICHE*. 2003, Vol 49. No. 11, pp. 2948-2956.
60. Torres, R. La ecuación de estado y el equilibrio químico. *Revista del instituto colombiano del petróleo*. 1996. pp. 61 – 67.
61. Barton, F. E. Theory and principles of near infrared spectroscopy. En: *Spectroscopy Europe*. Vol 14, N°1 (2002). p. 12-18.
62. Galen, W. Swing. *Métodos instrumentales de análisis químicos*. Mc Graw-Hill. 1979, pp. 48-100.
63. Skoog, A. D. *Análisis Instrumental*. Mc Graw-Hill. 1990, pp. 179-199, 221-331.
64. Clark, B. J. Frost, T. Rusell, M. A. *UV spectroscopy techniques, instrumentation, data handling*. First edition, 1993. London, New york. Chapman & Hall.
65. Ostlund, A., Wattana, P., Nydén, M., and Fogler, S. Characterization of fractionated asphaltenes by UV-VIS and NMR self – difusion spectroscopy. *Journal of colloid and interface science*. 2004. Vol. 271, pp. 377-380.
66. Evdokimov, I. N., Eliseev, N. Y., Akhmetov, B. R. Assembly of asphaltene molecular aggregates as studied by near – UV/Visible spectroscopy. I. structure of the absorbance spectrum. *Journal of Petroleum Science and Engineering*. 2003, Vol. 37, pp. 135-143.
67. Davies, T. The history of near infrared spectroscopic analysis: past, present and future – “From sleeping technique to the morning star of spectroscopy”. En: *Analisis Magazine*. Vol 26, N°4 (1998). p. M17-M19.
68. Ciurczak, E. W. Principles of near-infrared spectroscopy. En : Burns, D. A. & Ciurczak, E. W. *Handbook of near-infrared analysis*. New York: Taylor & Francis Group, 2001.
69. Cohelo, R. R., Hovell, I. De Bello Monte. M. B., Characterization of aliphatic chains in vacuum residues (VRs) of asphaltenes and resins molecular modelling and FT-IR techniques. *Fuel processing technology*. 2006. Vol. 87. pp. 325 – 333.
70. Gerlach, P. Partial Least-Squares path modelling regression: A tutorial. *Analytical Chemical acta*. 1986, Vol. 185. pp. 1-17.
71. Ciurczak, E.W. The used of Near-Infrared spectroscopy in thin – layer chromatography. Part 1. Quantitative measurements. *Spectroscopy international*.1990, Vol. 3, Num. 5, pp. 39-42.
72. Workman J. J. Chemometrics and pat: what does it all mean? The rule of spectroscopy in process analytical technologies. 2005, pp. 18 – 23.
73. Lavine, B. and Workman J. Chemometrics. *Anal. Chem*. 2006, Vol. 78, pp. 4137 – 4145.
74. Siebert. K. Chemometrics in Brewing – A review. *J. Am. Soc. Brew Chem*. 2001. Vol 59. No.4. p. 147 – 156.
75. Howard, M. and workman, J. J. Chemometrics in Spectroscopy. Linearity in calibration: The importance of Non-Linearity. *Spectroscopy*. 2005, Vol. 20, No. 1, pp. 56 – 59.
76. Walmsley, A. D. Improved variable selection procedure for multivariate linear regression. *Analitica chimica acta* 354. 1997, pp. 225 – 232.
77. Aske, N. Kallevik, H. and Sjoblom, J. Detrmination of saturate, aromatic, resin and asphaltenic (SARA) components in crude oils by means of infrared and near infrared spectroscopy. *Energy and fuels*. 2001. Vol. 15, No. 5, pp. 1304 – 1312.
78. Aries, R. Factor analysis applied to sampling methods for infrared spectroscopy. *Spectroscopy International*. 1990, Vol. 3, No. 3, pp. 41 – 44.
79. Rohrbach. B. Computer assisted rating of gasoline octane. En: *Trends in Analitical. Chem*. 1991. Vol. 10. p. 269 – 271.
80. Satya, S. Roehner, M. R., Milind, D. D., and Hanson, V. F., estimation of properties of crude oil residual fractions using chemometrics. *Energy and Fuels*. 2007, Vol. 21, pp. 998 – 1005.
81. Rohrbach. B. Computer assisted rating of gasoline octane. En: *Trends in Analitical. Chem*. 1991. Vol. 10. p. 269 – 271.
82. Short. M. The used of absorption spectroscopy for refined petroleum product discrimination. En: *Spie*. 1991. Vol. 1480. p. 72 – 78.
83. Hernandez. A, Martinez. L, and Caldera. A. determinación simultanea de seis hidrocarburos policíclicos aromáticos en medio micelar por regresión de mínimos cuadrados parciales (PLS – 1), utilizando espectros de fluorescencia de ángulo variable lineal. *Anal. Chim. Acta*. 1997. Vol 350. p. 163.
84. Alciaturi. E, Escobar. M, and De la Cruz. C. Partial least squares (PLS) regression and its application to coal analysis. *Rev. tec. Ing. Univ. Zulia*. 2003. Vol 26. No. 3.
85. Aji. S, Schildknecht-Szydlowski and Fraj. A. Partial least square modeling for the control of refining processes on mid-distillates by near infrared spectroscopy. *Oil and Gas science and Technology*. Vol. 59, No. 3, pp. 303 – 321.
86. Geladi, P. Kowalski, B.R. Partial least squares regression: A tutorial. *Analitica Chimica acta*. 1996, 185. pp. 1-17.
87. Millar, N. J. Millar, C. J. *Estadística y quimiometría para química analítica*. Pearson educación, S.A. Madrid 2002. pp. 221 – 245.

88. Ferré, J. Calibración multivariante en análisis cuantitativo. El modelo inverso. Grupo de Quimiometría, Cualimetría y Nanosensores. 2006. Universidad Rovira i Virgili.
89. Dillon, W. R. and Goldstein, M. Multivariate analysis methods and applications. Wiley series in probability and mathematical statistics. 1984, pp. 1 - 50, 209 – 242.
90. Esbensen, H. K. Multivariate data analysis – in practice. 5th edition. 1994 – 2006 CAMO Software AS. pp. 55-60.
91. Método para determinar análisis SARA. Manual de procedimientos, ICP - Ecopetrol. PTE 114.011
92. Behrenbruch, P. Dedigama, T. Classification and characterization of crude oils based on distillation properties. Journal of petroleum science & engineering. 2007, Vol. 57, pp. 166-170.
93. Curtis H. Whitson. Michael R. Brule. Phase Behavior. Monograph volume 20. SPE. Society of petroleum engineers Inc, Texas. 2000. pp 67-87, 195-120.
94. Riazi. M. R. Characterization and properties of petroleum fractions. First edition. ASTM. Printed in Philadelphia. 2005. pp. 150-197.
95. Norma ASTM D-6352. Método de ensayo para la distribución de puntos de ebullición de destilados de petróleo en un rango de ebullición de 174 a 700 °C por cromatografía de gases.
96. American Society for Testing and Materials. Standard test method for density and relative density of crude oils by digital density analyzer. Philadelphia. ASTM, 1999. (ASTM D 5002 - 99).
97. American Society for Testing and Materials. Standard test method for density (relative density) of solid pitch (pycnometer method). Philadelphia. ASTM, 1998. (ASTM D 2320 - 98).
98. Akbarzadeh, K. Alboudwarej. Svrcek, W. Yarranton, W. A generalized regular solution model for asphaltene precipitation from n-alkane diluted heavy oils and bitumens. Fluid Phase Equilibria 2005, Vol. 232, pp. 159-170.
99. Sabbagh, O. Akbarzadeh, K. Badamchi, A. Svrcek, Y. and Yarranton, W. Applying the PR-EOS to asphaltene precipitation from n-alkane diluted heavy oils and bitumens. Energy and Fuels, 2006. Vol. 20, pp. 625-634.
100. Juhl, L. L and Salivas, J. H. Anal. Chim. Acta, 207 (1988) 125.
101. Pasquini, C. and Ferreira, B. A. Characterization of petroleum using near – infrared spectroscopy: Quantitative modeling for the trae boiling point curve and specific gravity. Fuel, 86. 2007, pp. 1927 – 1934.
102. Falla, F.S. Larini, G. A. C. and Quina, F. H. Characterization of crude petroleum byNIR. Journal of petroleum science and engineering, 51. 2006, pp. 127 – 137.
103. Yahya. H. K, Nabih A. I, and Ihsan. M. S. Spectroscopic and chromatographic analysis of oil from an oil shale flash pyrolysis unit. Energy Conversion and Management, 44. 2003, pp. 125–134.
104. Lu, X. Chem. Eng. 66 [9] 137 (1959).
105. Paolo, A. Cortesi, A. Fermeglia, M. Fontana, M. and Kikic, I. Prediction of solubility in heavy ends by means of phct. *Fluid Phase Equilibria*. 1989, Vol. 53, pp. 397-406.
106. Danesh, A, Tehrani, D-H. and Todd, A. C. Improving predictions of equation of state by modifying its parameters for super critical components of hydrocarbon reservoir fluids. Fluid Phase Equilibria 1995. Vol. 112, pp. 45-61.
107. Stamataki, S. and Tassios, D. Performance of cubic eos at high pressures. Revue de L'institut Francais du petrole. 1998. Vol. 53, N° 3. pp. 367 - 377.
108. Hideo, N. and Tsutomu, a. Generalization of in the binary interaction parameter of the peng – Robinson equation of state by component family. Fluid phase equilibria 1988, Vol. 42, pp. 43 – 62.
109. Parra, J., Martha., and Cañas, A., Wilson. (2007). Thermodynamic model for solvent deasphalting of vacuum residue. Proceedings annual meeting, *AICHEJ Journal* November 4.