

**DETERMINACIÓN EXPERIMENTAL Y CARACTERIZACIÓN FÍSICO-QUÍMICA  
DE LAS CORRIENTES DE DESTILADO Y DE RESIDUO OBTENIDAS DEL  
PROCESO DE DESTILACIÓN MOLECULAR DE PELÍCULA DESCENDENTE  
DEL RESIDUO DE VACÍO DE UN PETRÓLEO BRASILEIRO**

**JULIE ANDREA BALLESTEROS HERNÁNDEZ  
LAURA PLAZAS TOVAR**

**UNIVERSIDAD INDUSTRIAL DE SANTANDER  
FACULTAD DE INGENIERIAS FÍSICOQUÍMICAS  
ESCUELA DE INGENIERIA QUÍMICA**

**2007**

**DETERMINACIÓN EXPERIMENTAL Y CARACTERIZACIÓN FÍSICO-QUÍMICA  
DE LAS CORRIENTES DE DESTILADO Y DE RESIDUO OBTENIDAS DEL  
PROCESO DE DESTILACIÓN MOLECULAR DE PELÍCULA DESCENDENTE  
DEL RESIDUO DE VACÍO DE UN PETRÓLEO BRASILEIRO**

**JULIE ANDREA BALLESTEROS HERNÁNDEZ  
LAURA PLAZAS TOVAR**

**Trabajo de Grado para optar el título de  
Ingeniero Químico**

**Director:  
RUBÉNS MACIEL FILHO  
Ph.D Ingeniero químico**

**Lector:  
PROFESOR VYACHESLAV KAFAROV  
Ph.D Ingeniero químico**

**UNIVERSIDAD INDUSTRIAL DE SANTANDER  
FACULTAD DE INGENIERIAS FISICOQUIMICAS  
ESCUELA DE INGENIERIA QUÍMICA**

**2007**

## DEDICATORIA

*...En memoria de una mujer ejemplo de vida, que me enseñó con cada uno de sus actos el significado de la palabra amor, que con su sonrisa iluminaba cada rincón en el que se encontraba y que con su melodiosa voz hacía vibrar cada uno de mis sentidos.*

*Una mujer a la que admiré por su inmensa nobleza, porque a pesar de sus problemas siempre tenía una cara amable para mostrar y siempre buscaba el lado bueno de cada persona. Porque sufría en silencio para no entristecer a sus seres queridos y porque a pesar de ser una excelente profesional lo dejó todo por su familia.*

*Esa mujer es la mujer a que le debo la vida, mi madre... Esperanza Hernández de Ballesteros.*

*Nunca olvidaré su mirada y sus últimas palabras para mí... " que tengas un buen viaje, mucho juicio, estudia mucho por allá y que Dios te bendiga".*

*Perdóname por cada una de las lágrimas que te hice derramar.*

*Tu partida marca el inicio de mi nueva vida y lucharé por demostrarte que lo que tu cosechaste florecerá en mi mañana.*

*Siempre estarás en mi corazón... Te amo y te amaré por siempre.*

*A Mauricio López Bonilla, con quien descubrí el verdadero significado de la amistad. Un amigo muy especial que con un abrazo me brindaba su apoyo y hacía olvidar mi tristeza. Que le devolvió el brillo a mis ojos y me hizo recordar que a pesar de lo difícil de las circunstancias siempre se puede sonreír y que cuando creamos estar en lo más profundo de la soledad siempre aparecerá un ángel para cuidarnos.*

*Gracias por cada uno de los momentos compartidos y nunca olvides que siempre estaré ahí para cuando me necesites.*

*"A lo largo de nuestra vida siempre tendremos algún momento en el que se piensa que todo está perdido y que nada tiene sentido, pero es justo de ese momento del que tiene que salir la mayor fuerza para continuar nuestro camino y seguir adelante..."*

**JULIE ANDREA BALLESTEROS H.**

## DEDICATORIA

*A mi familia, quienes fueron, son y seguirán siendo un gran pilar para la consecución de mis objetivos. Hoy las páginas de este libro, orgullo propio y de mis padres y hermano, enmarcan el fruto de un camino que un día decidí comenzar a recorrer.*

*A mi papi, Miguel Antonio, quien constantemente disfruta de mis triunfos, alegra mis derrotas, anima mi camino y con sus experiencias me enseña lo valioso de la vida.*

*A Diego Andrés Guerrero...amor un día te conocí, otro día te descubrí y desde entonces has sido parte de este proceso. Por esto cada una de las páginas del presente escrito.....contar contigo es un gran apoyo.*

*A Julie Andrea Ballesteros, un ser de quien admiro su valentía, su entrega, su alegría y su fuerza en el desarrollo de metas y proyectos de vida.*

*No cabe duda de que una tesis es un punto trascendental en el mundo académico, pero también es cierto que es un eslabón muy importante en la cadena de una vida....Hoy lo es en esta "la mi vida".*

**LAURA PLAZAS TOVAR**

## AGRADECIMIENTOS

*A Dios por llenar nuestra vida de bendiciones.*

*A nuestras familias... quienes fueron unos de los principales precursores de este logro; gracias por el amor, apoyo, fuerza y comprensión brindados en este proceso.*

*Al Prof. Dr. Rubéns Maciel Filho y a la Profa. Dra. Maria Regina Wolf Maciel por la oportunidad de crecimiento personal e intelectual. Sus energías, disposición, entusiasmo, optimismo, dedicación y productividad dejarán marcas imborrables en nuestras vidas.*

*A los Ingenieros Químicos Ph.D Vyacheslav Kafarov y Ph.D Álvaro Ramírez García, por su ayuda y absoluta confianza.*

*Al Dr. Cesar Benedito Batistella, por los conocimientos proporcionados para el cumplimiento de los objetivos planteados para este trabajo.*

*A las Ingenieras Químicas M.Sc Alessandra Winter y Lamia Zuñiga Liñan quienes guiaron y orientaron nuestro trabajo; sus experiencias, ayuda y consejos fueron determinantes.*

*A nuestra "Alma Mater", Universidad Industrial de Santander, que gracias a su gran capacidad científica y académica tuvimos la oportunidad de acceder a una de las más interesantes experiencias académica.*

*A sectores de CENPES/PETROBRAS por permitirnos el material para la realización y desarrollo de nuestro trabajo.*

*A todos los colegas del laboratorio LDPS /LOPCA con los que compartimos día a día, durante la permanencia en el Brasil.*

*A profesores y funcionarios de la UNICAMP y de la UIS que estuvieron con nosotros en este tiempo, acompañándonos en este proceso de crecimiento intelectual e integral.*

## TABLA DE CONTENIDO

	Pág.
1. INTRODUCCIÓN.....	1
2. CARACTERIZACIÓN DEL CRUDO Y SUS FRACCIONES.....	3
2.1 Curva del Punto de Ebullición Verdadero.....	4
3. DESCRIPCIÓN DEL PROCESO DE DESTILACIÓN MOLECULAR.....	5
3.1 Características del proceso de destilación molecular.....	5
3.2 Aspectos fenomenológicos y operacionales de la destilación molecular.....	7
3.2.1 Relación entre la temperatura de ebullición y el peso molecular.....	7
3.2.2 Fenomenología de la destilación molecular.....	8
3.2.3 Temperatura de operación.....	8
3.2.4 Tiempo de residencia del material.....	9
3.2.5 Consideraciones sobre el recorrido medio libre.....	9
3.2.6 Tasa de evaporación.....	9
3.2.7 Consideraciones sobre la eficiencia y el efecto térmico.....	9
3.2.8 Capa destilante.....	10
3.2.9 Alto vacío.....	10
3.3 Equipos empleados en la destilación molecular.....	10
3.3.1 Destilador molecular de película descendente.....	12
4. METODOLOGÍA ADOPTADA PARA LA DESTILACIÓN MOLECULAR, EL DISEÑO EXPERIMENTAL Y LA	

	CARACTERIZACIÓN FSICO-QUÍMICA.....	15
4.1	Proceso de destilación molecular.....	15
4.2	Diseño experimental.....	15
4.3	Caracterización de las corrientes de destilado y residuo obtenidas.....	16
5.	RESULTADOS Y ANÁLISIS.....	18
		18
5.1	Reconocimiento del equipo y de la operación.....	18
5.2	Proceso de destilación molecular del residuo de vacío de 400 °C+ del petróleo “Gama+Sigma”.....	18
5.2.1	Estudio y ensayos preliminares del proceso.....	
5.2.2	Cálculos de los efectos entre las variables del proceso.....	19
5.2.3	Determinación de las condiciones de operación de la operación.....	20
5.2.4	Resultados del proceso de destilación molecular y análisis estadístico.....	20
5.2.4.1	Modelo experimental.....	21
5.2.4.2	Análisis de la varianza.....	22
5.2.5	Construcción de la extensión de la curva PEV convencional.....	22
5.3	Resultados de la caracterización de las fracciones del residuo de vacío de 400 °C+ del petróleo “Gama+Sigma”.....	24
5.3.1	Análisis elemental y razón H/C.....	24
5.3.2	Determinación del Peso Molecular.....	26
5.3.3	Determinación de densidades.....	26
5.3.4	Análisis por el método SARA.....	28
5.3.5	Análisis de metales.....	29
5.3.6	Contenido de asfáltenos.....	30
5.3.7	Contenido de azufre.....	30

5.3.8	Análisis de penetración, viscosidad y punto de ablandamiento.....	31
6.	CONCLUSIONES DEL TRABAJO.....	33
7.	REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	35

## LISTA DE FIGURAS

	Pág.
<b>Figura 1.</b> Esquema simplificado de los procesos de refinado.....	3
<b>Figura 2.</b> Temperatura de Ebullición de compuestos termo-sensibles ( $1 \cdot 10^{-3}$ mmHg) (Adaptado de Myers Vacuum, 2003).....	7
<b>Figura 3.</b> Destilador (evaporador) molecular centrífugo: Vista lateral (A) e frontal (B) (Batistella, 1996).....	11
<b>Figura 4.</b> Destilador (Evaporador) molecular de película agitada - Vista lateral (A) y superior (B).....	11
<b>Figura 5.</b> Foto en detalle del Destilador Molecular de Película descendente perteneciente al LDPS/FEQ/UNICAMP.....	12
<b>Figura 6.</b> Representación esquemática del destilador molecular de película descendente perteneciente al LDPS/FEQ/UNICAMP.....	14
<b>Figura 7.</b> Foto en detalle de los carruseles colectores de residuo e destilado del destilador molecular de película descendente perteneciente al LDPS/FEQ/UNICAMP.....	14
<b>Figura 8.</b> Metodología para la destilación molecular.....	15
<b>Figura 9.</b> Metodología del proyecto.....	17
<b>Figura 10.</b> Gráfico comparativo de los resultados experimentales con los resultados del modelo lineal para la variación en porcentaje de destilado versus la temperatura del evaporador para el residuo de vacío de $400\text{ }^{\circ}\text{C}^{+}$ del petróleo "Gamma+Sigma".....	22
<b>Figura 11.</b> Extensión de la curva PEV convencional obtenida por el proceso de destilación molecular para la muestra de residuo de vacío de $400\text{ }^{\circ}\text{C}^{+}$ del petróleo "Gamma+Sigma".....	23

## LISTA DE TABLAS

	Pág.
<b>Tabla 1.</b> Principales características de los métodos empleados en la determinación de la curva PEV.....	4
<b>Tabla 2.</b> Comparación del proceso de destilación molecular con los dos tipos más convencionales de separación líquido vapor.....	6
<b>Tabla 3.</b> Características del destilador molecular centrífugo y del destilador molecular de película agitada.....	11
<b>Tabla 4.</b> Análisis para caracterizar las fracciones obtenidas de la destilación molecular.....	16
<b>Tabla 5.</b> Condiciones de operación de los ensayos preliminares.....	18
<b>Tabla 6.</b> Rendimiento de los destilados y de los residuos obtenidos de los ensayos preliminares de destilación molecular.....	19
<b>Tabla 7.</b> Efectos estimados de las variables independientes.....	19
<b>Tabla 8.</b> Determinación de los efectos significativos.....	20
<b>Tabla 9.</b> Condiciones de operación de la destilación molecular.....	20
<b>Tabla 10.</b> Rendimiento de los destilados y de los residuos obtenidos de la destilación molecular del residuo de vacío de 400°C del petróleo “Gamma+Sigma”.....	21
<b>Tabla 11.</b> Cálculos de los residuos del modelo lineal.....	21
<b>Tabla 12.</b> Porcentajes de H, C, y N y relaciones H/C determinados en las muestras de destilado recolectadas del proceso de destilación molecular, partiendo del residuo de vacío de 400 °C <sup>+</sup> del petróleo “Gama+Sigma”.....	25
<b>Tabla 13.</b> Porcentajes de H, C, y N y relaciones H/C determinados en las muestras de destilado recolectadas del proceso de destilación molecular, partiendo del residuo de vacío de 560 °C <sup>+</sup> del petróleo “Omega”.....	25
<b>Tabla 14.</b> Porcentajes de H, C, y N y relaciones H/C determinados en las	

	muestras de residuo recolectadas del proceso de destilación molecular, partiendo del residuo de vacío de 560°C <sup>+</sup> del petróleo “Omega”.....	25
<b>Tabla 15.</b>	Pesos moleculares obtenidos para las muestras de destilados y residuos recolectadas del proceso de destilación molecular, partiendo de residuos de vacío de 400 °C <sup>+</sup> y 560 °C <sup>+</sup> de los petróleo “Gama+Sigma” y “Omega” respectivamente.....	26
<b>Tabla 16.</b>	Densidades determinadas en las muestras de destilado recolectadas del proceso de destilación molecular, partiendo del residuo de vacío de 400 °C <sup>+</sup> del petróleo “Gama+Sigma”.....	27
<b>Tabla 17.</b>	Densidades determinadas en las muestras de destilado recolectadas del proceso de destilación molecular, partiendo de residuos de vacío de 560 °C <sup>+</sup> del petróleo “Omega”.....	27
<b>Tabla 18.</b>	Densidades determinadas en las muestras de residuo recolectadas del proceso de destilación molecular, partiendo de residuos de vacío de 560 °C <sup>+</sup> del petróleo “Omega”.....	28
<b>Tabla 19.</b>	Porcentaje de saturados (S), aromáticos (A), resinas (R) y asfáltenos (A) determinados en las muestras de destilado recolectadas del proceso de destilación molecular, partiendo del residuo de vacío de 400 °C <sup>+</sup> del petróleo “Gama+Sigma”.....	28
<b>Tabla 20.</b>	Porcentaje de saturados (S), aromáticos (A), resinas (R) y asfáltenos (A) determinados en las muestras de destilado recolectadas del proceso de destilación molecular, partiendo del residuo de vacío de 560 °C <sup>+</sup> del petróleo “Omega”.....	28
<b>Tabla 21.</b>	Metales (Níquel (Ni), Hierro (Fe), y Vanadio (V)) determinados en las muestras de destilado recolectadas del proceso de destilación molecular, partiendo del residuo de vacío de 400 °C <sup>+</sup> del petróleo “Gama+Sigma”.....	29
<b>Tabla 22.</b>	Metales (Níquel (Ni), Hierro (Fe), y Vanadio (V)) determinados en las muestras de destilado recolectadas del proceso de	

	destilación molecular, partiendo del residuo de vacío de 560 °C <sup>+</sup> del petróleo “Omega” .....	29
<b>Tabla 23.</b>	Contenido de asfáltenos determinados en las muestras de destilado recolectadas del proceso de destilación molecular, partiendo del residuo de vacío de 400 °C <sup>+</sup> del petróleo “Gama+Sigma” .....	30
<b>Tabla 24.</b>	Contenido de asfáltenos determinados en las muestras de destilado recolectadas del proceso de destilación molecular, partiendo del residuo de vacío de 560 °C <sup>+</sup> del petróleo “Omega”.	30
<b>Tabla 25.</b>	Contenido de azufre determinados en las muestras de destilado recolectadas partiendo de residuos Gama 400 °C y de vacío en el destilador molecular.....	31
<b>Tabla 26.</b>	Contenido de azufre determinados en las muestras de destilado recolectadas partiendo de residuos Omega 560 °C y de vacío en el destilador molecular.....	31
<b>Tabla 27.</b>	Penetración determinada en las muestras de residuo recolectadas del proceso de destilación molecular, partiendo del residuo de vacío de 400 °C <sup>+</sup> del petróleo “Gama+Sigma” .....	32
<b>Tabla 28.</b>	Penetración determinada en las muestras de residuo recolectadas del proceso de destilación molecular, partiendo del residuo de vacío de 560 °C <sup>+</sup> del petróleo “Omega” .....	32

## LISTA DE ANEXOS

		Pág.
ANEXO A	Procesos de refinación.....	37
A.1	Descripción de los procesos de refinación.....	37
A.1.1	Productos y subproductos del petróleo.....	39
ANEXO B	El proceso de Destilación Molecular.....	41
B.1	Desarrollo del proceso de Destilación Molecular a través de la historia.....	41
B.2	Aplicaciones del proceso de destilación molecular.....	43
B.3	Destilador molecular de película descendente.....	44
B.3.1	Sistemas periféricos.....	45
B.3.1.1	Sistema de alimentación.....	45
B.3.1.2	Sistema de agitación.....	45
B.3.1.3	Sistema de colecta de las corrientes efluentes del destilador.....	45
B.3.1.4	Sistema para control de temperatura.....	46
B.3.1.5	Sistema de vacío.....	46
B.3.2	Procedimientos de partida y parada del módulo de destilación molecular.....	46
B.3.2.1	Estableciendo las condiciones de vacío para el sistema.....	47
B.3.2.2	Estableciendo las condiciones iniciales de destilación.....	48
B.3.2.3	Interrumpiendo la destilación molecular.....	49
B.3.2.4	Quebrando el vacío.....	50
B.3.2.5	Cuidados y mantenimiento del módulo de destilación molecular.....	50
ANEXO C	Caracterización de las corrientes de destilado y residuo obtenidas.....	51

C.1	Análisis elemental.....	51
C.2	Osmometría de presión de vapor.....	51
C.3	Densidad ISO 12185 e ASTM D70.....	58
C.4	Método SARA ASTM D4124.....	58
C.5	Metales ASTM D1193, D5184 y N-1612.....	58
C.6	Método para la determinación de Asfáltenos ASTM D6560.....	59
C.7	Método para la determinación de azufre ASTM D4294 o D1552.....	59
C.8	Penetración ASTM D5.....	59
C.9	Determinación de la Viscosidad ASTM D4402.....	60
C.10	Punto de ablandamiento ASTM D36.....	60
ANEXO D	Resultados de las pruebas preliminares de la destilación molecular del lubricante neutro medio.....	61
ANEXO E	Análisis Estadístico.....	62
E.1	Análisis gráfico del efecto de la temperatura de la destilación molecular.....	62
E.2	Análisis de varianza.....	63
ANEXO F	Estudio para la extensión de las curvas PEV.....	66

## LISTA DE SÍMBOLOS

$b_0, b_1$	Parámetros del modelo que definen la localización de una recta
$e$	Residuo dejado por el modelo $\left[ \frac{g_{\text{destilado}}}{g_{\text{totales}}} \right]$
$F_{1,n-2}$	Distribución que relaciona las medias cuadráticas $\frac{MQ_R}{MQ_r}$ , donde 1 y $n-2$ son los grados de libertad de cada media cuadrática.
$i$	Corriente [A]
$K_a$	Constante de la muestra para determinación de peso molecular por medio de osmometría de presión de vapor. $\left[ \frac{g^* mV}{Kg} \right]$
$K_p$	Constante del patrón para determinación de peso molecular por medio de osmometría de presión de vapor. $\left[ \frac{g^* mV}{mol} \right]$
$m_i$	Masa de cada especie [Kg]
$m_i$	Masa total de la muestra [Kg]
$M_i$	Peso molecular de cada especie $\left[ \frac{g}{mol} \right]$
$\overline{M}_n$	Peso molecular media numérica $\left[ \frac{g}{mol} \right]$
$MQ_r$	Media cuadrática residual
$MQ_R$	Media cuadrática debida a la regresión
$n_i$	Número de moles de la especie molecular i [mol]
$N$	Número de moles de una muestra [mol]
$Q$	Flujo de alimentación $\left[ \frac{ml}{h} \right]$
$R_o$	Resistencia de referencia [Ohm]
$S_{\text{efecto}}$	Desviación estándar, error padrón del efecto
$t_2$	Punto de la distribución de <b>Student</b>
$T_{\text{alimentación}}$	Temperatura del alimento [°C]

$T_{condensador}$	Temperatura del condensador [ $^{\circ}C$ ]
$T_i$	Temperatura del evaporador para cada rendimiento [ $^{\circ}C$ ]
$T_{salida\ del\ residuo}$	Temperatura de salida del residuo [ $^{\circ}C$ ]
$T, T_{evaporador}$	Temperatura del evaporador [ $^{\circ}C$ ]
$X_a$	Concentración expresada en unidades másicas $\left[ \frac{g_{soluta}}{Kg_{solvente}} \right]$ .
$w$	Concentración molal de soluto $\left[ \frac{mol}{Kg_{solvente}} \right]$
$w_p$	Concentración molal del patrón $\left[ \frac{mol}{Kg_{solvente}} \right]$
%C	Porcentaje de carbono
% Destilado , % $D_i$	Porcentaje de destilado experimental $\left[ \frac{g_{destilado}}{g_{totales}} \right]$
% $\widehat{D}_i$	Porcentaje de destilado previsto $\left[ \frac{g_{destilado}}{g_{totales}} \right]$
%H	Porcentaje de hidrógeno
%N	Porcentaje de nitrógeno
% Residuo	Porcentaje de residuo experimental
$\alpha$	Constante de proporcionalidad
$\Delta R$	Variación de la resistencia [ $Ohm$ ]
$\Delta s$	Diferencial de potencial [ $mV$ ]
$\Delta T$	Variación de la temperatura [ $^{\circ}C$ ]

## LISTA DE ABREVIATURAS Y SIGLAS

C	Concentración
CAP	Cimento asfáltico petrolero
CENPES	Centro de Pesquisa
CFS/DS	Cromatografía por fluidos supercríticos/Destilación simulada
CG/DS	Cromatografía gaseosa/destilación simulada
CG-AT/DS	Cromatografía gaseosa a altas temperaturas/destilación simulada
CLAE/DS	Cromatografía líquida de alta eficiencia/destilación simulada
CT	Condición termodinámica
ASTM	American Society for Testing and Materials
FCC	Craqueo catalítico en lecho fluidizado
Fe	Elemento químico: Hierro
GLP	Gas licuado del petróleo
H/C	Relación Hidrógeno/Carbono
LDPS	Laboratorio de desenvolvimiento de procesos de separación
LOPCA	Laboratorio de optimización y control avanzado
N	Elemento químico: Nitrógeno
Ni	Elemento químico: Níquel
O	Elemento químico: Oxígeno
PETROBRAS	Petróleo Brasileiro S.A.
PEV	Punto de ebullición verdadero
S	Elemento químico: Azufre
TAE	Temperatura atmosférica equivalente
UNICAMP	Universidad Estatal de Campinas
V	Elemento químico: Vanadio

## RESUMEN

**Título:** DETERMINACIÓN EXPERIMENTAL Y CARACTERIZACIÓN FÍSICO-QUÍMICA DE LAS CORRIENTES DE DESTILADO Y DE RESIDUO OBTENIDAS DEL PROCESO DE DESTILACIÓN MOLECULAR DE PELÍCULA DESCENDENTE DEL RESIDUO DE VACÍO DE UN PETRÓLEO BRASILEIRO\*

**Autores:** Julie Andrea Ballesteros Hernández, Laura Plazas Tovar†

**Palabras Clave:** *Destilación molecular, crudos brasileros, fracción pesada de crudo, caracterización del crudo, diseño experimental, temperatura atmosférica equivalente.*

Los métodos convencionales para caracterizar y definir el rendimiento de los crudos están padronizados por la **Americam Society for Testing of Materials** (ASTM) y son: los métodos ASTM D-2892 y ASTM D-5236. El primer método describe la destilación atmosférica de crudos para aquellas fracciones que alcanzan valores de temperatura de ebullición por debajo de los 400 °C; el segundo método permite destilar a presiones reducidas (50-0,1 mmHg) aquellos componentes que ebullicen a temperaturas superiores de 400 °C hasta una temperatura atmosférica equivalente de 565 °C.

Con el objetivo de desarrollar una metodología para la obtención y caracterización de fracciones pesadas, el Laboratorio de Desarrollo de Procesos de Separación (LDPS) y el Laboratorio de Optimización y Control Avanzado (LOPCA), ambos de la Facultad de Ingeniería Química de la Universidad Estatal de Campinas (UNICAMP/Brasil), fue desarrollada una metodología fundamentada en el proceso **Short Path** o Destilación Molecular. En este trabajo se emplea esta técnica, en el equipo de película descendente disponible en el Laboratorio LDPS, al residuo de 400 °C<sup>+</sup> del petróleo "Gama+Sigma" obtenido de la destilación a vacío. Para ello, a través del diseño factorial se analizó la variación del porcentaje de destilado obtenido del proceso con la variación de las variables del proceso: temperatura del evaporador, temperatura del condensador, razón de alimentación, temperatura del alimento y la agitación. El diseño factorial permitió concluir que la variable que más influye en el rendimiento del destilado es la temperatura del evaporador seguida de la razón de alimentación cuando se desea un alto rendimiento de destilado.

En la etapa final de este trabajo se presenta la caracterización físico-química de las corrientes (destilado y residuo) obtenidas del proceso en estudio. Los análisis realizados y propiedades determinadas fueron: razón hidrógeno/carbono, peso molecular, densidad, contenido de asfaltenos, azufre, metales, penetración, viscosidad y punto de ablandamiento.

---

\* Trabajo de Grado

† Facultad de Ingenierías Físicoquímicas. Escuela de Ingeniería Química. Dir. Rubéns Maciel Filho

## ABSTRACT

**Title:** PHYSICO-CHEMICAL CHARACTERIZATION AND EXPERIMENTAL DETERMINATION OF DISTILLATES AND RESIDUAL STREAMS OF A VACUUM RESIDUAL OF BRAZILIAN PETROLEUM THROUGH THE MOLECULAR DISTILLATION PROCESS OF DOWN THIN\*

**Authors:** Julie Andrea Ballesteros Hernández, Laura Plazas Tovar†

**Keywords:** *Molecular distillation, Brazilian petroleum, heavy petroleum fractions, petroleum characterization, experimental design, equivalent atmospheric temperature*

The conventional methods to characterize and define the yield of crude are standardized by the **American Society for Testing of Materials** (ASTM), and they are: the STM D-2892 y ASTM D-5236 methods. The former describes the atmospheric distillation for those fractions which boiling point is lesser than 400 °C. The second method allows to distillate at reduced pressures (50-0,1 mmHg) those components which boiling point is between 400 °C and 565 °C of equivalent temperature.

Based on the objective of developing a methodology to obtain and characterize heavy fractions, the Laboratory of development of separation process (LDPS) together with the Laboratory of optimization and advanced control (LOPCA), belonging to the Faculty of Chemical Engineering of the Estate University of Campinas (UNICAMP/Brazil) have developed a methodology based on the *Short Path* process or *Molecular Distillation*. In this work was applied this technique, using the descendent film equipment available in the laboratory LDPS, to the vacuum residual of 400°C+ originated from the crude "Gama+Sigma" obtained by vacuum distillation. The variation of obtained distillate percentage with the process variables such as: boiler temperature, condenser temperature, feed ratio, feed temperature, and stirring was analyzed based on a properly experiments design. It was concluded that the most important variable in the yield of distillate was the boiler temperature and the feed ratio when high yield is desired.

In the final step of this work, physico chemical a characterization of process streams (distillate and residual) is presented. The developed analysis and determined properties were: hydrogen/carbon ratio, molecular weight, density, asphaltenes content, sulphur, metals, viscosity, penetration and softening points.

---

\* Graduation Project

† Physicochemical faculty. Chemical Engineering School. Director: Rubéns Maciel Filho

## 1. INTRODUCCIÓN

Grandes cantidades de crudo procesado en las refinerías son dejadas de lado como residuo de destilación (atmosférica o de vacío) y su valor comercial es relativamente pequeño. Una caracterización estructural más detallada es necesaria e importante antes de definir rutas optimizadas de procesamiento para que las mejoras de esos materiales puedan ser alcanzadas, para la validación del desarrollo de los productos y por los aspectos ambientales.

El desarrollo de una tecnología para la obtención y caracterización de fracciones pesadas representa un avance considerable que, como consecuencia inmediata, proporciona un mayor aprovechamiento del crudo, además de ganancias en la calidad del producto final.

En el Laboratorio de Desenvolvimiento de Procesos de Separación (LDPS) y el Laboratorio de Optimización y Control Avanzado (LOPCA), ambos de la Facultad de Ingeniería Química de la UNICAMP (FEQ/UNICAMP), en compañía con el órgano financiador de esos estudios, fue desarrollada una tecnología fundamentada en el proceso **Short Path** o Destilación Molecular en la separación de productos térmicamente sensibles (**Batistella et al.**, 1996). Las conclusiones de este trabajo permitieron visualizar el potencial de este método, pues este proceso presenta tiempos de operación extremadamente cortos y condiciones de temperatura reducidas, siendo ideal para el trabajo con productos de elevado peso molecular y sensibles a la temperatura. Los alcances obtenidos en estos estudios motivaron a las investigaciones sobre la Destilación Molecular aplicada a la caracterización de fracciones pesadas de petróleo (del tipo de residuos atmosféricos y de vacío obtenidas de las destilaciones respectivamente). En **Winter A. et al.**, (2006), a través de la destilación molecular, fueron estudiadas dos fracciones de óleos lubricantes a partir de diferentes tipos de crudos brasileiros.

Con las potencialidades de la destilación molecular para la caracterización de fracciones pesadas comúnmente encontrados en el Brasil, es posible determinar la curva de punto de ebullición verdadero (PEV), la cual permite conocer el petróleo en función de la volatilidad y el rendimiento durante el refinado. Así lo que presenta este proyecto toma gran importancia debido a que pretende explorar sobre estos estudios en mención, aplicado a la fracción del residuo de  $400\text{ }^{\circ}\text{C}^{+}$  del petróleo "gama+sigma" obtenida de la destilación a vacío; y con posterior caracterización físico-química de las fracciones tanto de destilado como de residuo obtenidas del proceso en estudio.

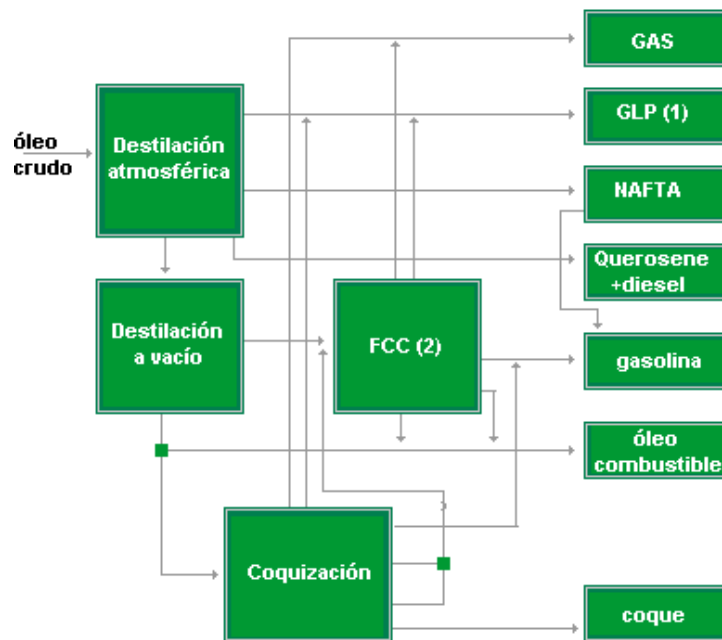
Con base en lo anterior, la destilación molecular fue realizada en el equipo de película descendente disponible en el Laboratorio LDPS (FEQ/UNICAMP). La metodología involucró una etapa de ensayos preliminares (con lubricante neutro medio) y otra etapa posterior con el residuo de vacío de  $400\text{ }^{\circ}\text{C}^{+}$  del petróleo "Gama+Sigma". Para la última etapa experimental se analizó la variable porcentaje de destilado (variable de respuesta) con la variación de las variables del proceso: temperatura del evaporador, temperatura del condensador, flujo de alimentación, temperatura del alimento y la agitación a través del diseño factorial (con el software **STATISTICA** 7.0), obteniéndose con ello la validación de las mejores condiciones operacionales, la variable (temperatura del evaporador) que influye más en el proceso y el modelo estadístico que describe el comportamiento del proceso en el intervalo operacional estudiado.

Este trabajo de grado fue dividido en siete apartados, relacionando los siguientes aspectos: Introducción, revisión bibliográfica de los temas más relevantes para el buen entendimiento del contexto de la tesis, metodología utilizada, presentación y discusión de los resultados obtenidos del diseño factorial, del proceso de destilación molecular y las caracterizaciones físico-químicas de las corrientes (destilado y residuo) obtenidas; y en el post-texto, las conclusiones y las referencias bibliográficas.

## 2. CARACTERIZACIÓN DEL CRUDO Y SUS FRACCIONES

Los crudos brasileiros explorados actualmente están cada vez más pesados y por eso se diferencian de los crudos comúnmente comercializados hasta hoy. Grandes esfuerzos vienen siendo exigidos para un mejor aprovechamiento en las unidades de refino, a través de una adecuada caracterización de las fracciones pesadas.

La refinación es constituida por una serie de operaciones de “beneficio” a las cuales el crudo es sometido para la obtención de productos específicos. Refinar crudo, por tanto, es separar las fracciones deseadas, procesarlas y transformarlas en productos de interés económico (Figura 1).



**Figura 1.** Esquema simplificado del proceso de refino  
(1) GLP: Gas licuado del petróleo; (2) Craqueo catalítico en lecho fluidizado

Los procesos son seleccionados de acuerdo con los productos que serán manufacturados y el mercado que la refinación piense abastecer. Los procesos que normalmente son incluidos en las refinerías modernas son destilación,

**cracking**, polimerización, alquilación, desulfurización, desalinización, deshidratación, hidrogenación y están descritos resumidamente en el anexo A.

## 2.1 Curva del Punto de Ebullición Verdadero (PEV)

Una caracterización mas detallada del crudo permite establecer estrategias y condiciones de procesamiento, divisoando un aprovechamiento máximo de las fracciones pesadas del crudo. El uso de la curva PEV es aceptada como práctica común siendo aceptada mundialmente y se muestra muy útil para el planeamiento y operación en unidades de refinería (**Yang and Wang**, 1999). A partir de esta curva es posible estimar los rendimientos de los productos, que serán obtenidos en el refino, lo que ofrece informaciones importantes, bajo el aspecto operacional, del fraccionamiento del petróleo antes de ser procesado. No obstante, cuando es aplicada a residuos pesados, algunas dificultades son frecuentemente encontradas. La Tabla 1 establece algunos de los métodos, empleados para la determinación de la distribución del punto de ebullición verdadero (curva PEV) de fracciones pesadas y crudos.

Temperatura Operacional (°C)	Fuente del Método	Método	Características
>400	ASTM	ASTM D2892	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Aplicada a fracciones de destilado.</li> </ul>
400-565	ASTM	ASTM D5236	<ul style="list-style-type: none"> <li>• A presiones reducidas de 50-0,01 mmHg.</li> <li>• Evita el craqueamiento.</li> </ul>
>565		CG/DS	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Se obtienen resultados confiables hasta 565 °C.</li> </ul>
	<b>Madhusudan et al., 1998</b>	CG-AT/DS	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Presenta problemas de descomposición térmica.</li> <li>• Método no padronizado.</li> </ul>
	<b>Padlo and Kugler, 1996</b>	CLAE/DS	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Método no padronizado.</li> </ul>
	<b>Satou et al., 2000</b>	CFS/DS	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Técnica reciente y método aun no establecido.</li> </ul>
	<b>Boduszynski, 1987</b>	<b>Short Path</b>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Empleado en el análisis de componentes pesados*.</li> <li>• Presenta tiempos de operación cortos y condiciones de temperatura suave.</li> <li>• Ideal para trabajos con productos de elevado peso molecular y térmicamente sensibles**.</li> </ul>

ASTM: American Society for Testing and Materials  
 CG/DS: Cromatografía gaseosa/Destilación simulada.  
 CG-AT/DS: Cromatografía gaseosa a altas temperaturas/Destilación simulada.  
 CLAE/DS: Cromatografía líquida de alta eficiencia/Destilación simulada.  
 CFS/DS: Cromatografía por fluidos supercríticos/Destilación simulada.  
 \*Batistella (1999), \*\*Batistella e Maciel (1998)

**Tabla 1.** Principales características de los métodos empleados en la determinación de la curva PEV

### 3. DESCRIPCIÓN DEL PROCESO DE DESTILACIÓN MOLECULAR

La destilación molecular (**Molecular Distillation**), o la destilación de paso corto (**Short Path Distillation**) como también es conocida, es un proceso de separación no convencional empleado en mezclas líquidas homogéneas que contengan sustancias termo-sensibles de alto peso molecular (típicamente superior a 180 g/mol) y baja volatilidad.

En este proceso, la mezcla es alimentada a un destilador que posee un evaporador dotado de un condensador. Este evaporador opera a alto vacío y proporciona el calor necesario para que parte de las moléculas alimentadas se volatilicen. Las moléculas que se volatilizaron migran para el condensador, donde tienden a licuarse y son retiradas del equipo. Siendo así, este proceso origina dos corrientes efluentes que son retiradas del proceso. Una constituida de material que no se volatilizó, llamada residuo y otra formada por las moléculas que se volatilizaron durante el proceso, llamada destilado.

#### 3.1 Características del proceso de destilación molecular

La destilación molecular pertenece al tipo de procesos que usa la técnica de separación a condiciones de alto vacío (intervalo de presión entre 1 mbar y 0,001 mbar absoluto), temperaturas reducidas, alta tasa de evaporación (20-40 g/(m<sup>2</sup>s)) (**Cvengros et al.**, 2000) y tiempo de exposición corto del material a temperatura de operación, minimizando, con lo anterior, las pérdidas por descomposición térmica.

Se deben cumplir los siguientes requisitos para que la destilación ocurra:

- Las moléculas generadas deben encontrar un camino libre entre el evaporador y el condensador.
- La presión debe ser baja.

- El condensador debe estar separado del evaporador por una distancia menor que el recorrido medio libre (**Mean Free Path**) de las moléculas que están siendo evaporadas.

Con estas condiciones, teóricamente, el retorno de las moléculas de la fase vapor hasta la fase líquida no ocurre y la tasa de evaporación es debida a la tasa de moléculas que escapan desde la superficie líquida y por tanto, no existe equilibrio de fases como en los procesos de destilación convencionales (**Hickman K.C.D.**, 1943).

Este proceso puede ser mejor caracterizado a través de la comparación con los dos tipos más convencionales de separación líquido vapor (**Burrows**, 1960), que se presentan en la Tabla 2.

	<b>Destilación Convencional</b>	<b>Evaporación</b>	<b>Destilación molecular</b>
<b>Definición</b>	Proceso que consiste en calentar un líquido hasta que sus componentes más volátiles pasen a la fase vapor y a continuación, recuperar dichos componentes por medio de la condensación.	Proceso físico por el cual átomos o moléculas en estado líquido pasan al estado gaseoso, por haber tomado energía suficiente para vencer la tensión superficial.	Tipo especial de vaporización a bajas presiones y bajas temperaturas respectivamente.
<b>Objetivo</b>	Separar una mezcla de varios componentes aprovechando sus distintas volatilidades.	Generar vapor en la superficie de un líquido	Separar y purificar materiales con moléculas de alto peso molecular y en materiales térmicamente sensibles.
<b>Principales Características</b>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Es un proceso de separación difusional.</li> <li>• Está gobernada por el equilibrio termodinámico.</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• La condición termodinámica (CT) del vapor generado está por debajo de su punto de burbuja.</li> <li>• La CT, está a una tasa que es función de la temperatura de la superficie del líquido y la condición del vapor arriba de la superficie.</li> <li>• A diferencia de la ebullición, éste es un proceso paulatino.</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• No existe equilibrio líquido-vapor.</li> <li>• La temperatura y la tasa de evaporación son determinadas por la cantidad de calor proporcionado al líquido y no son influenciadas por la condición del vapor.</li> <li>• Puede ocurrir a temperaturas mayores que a las correspondientes del punto de burbuja de la presión del vapor.</li> </ul>

**Tabla 2.** Comparación del proceso de destilación molecular con los dos tipos más convencionales de separación líquido-vapor

Así bien, se tiene entonces que la destilación molecular difiere de la destilación convencional porque ni el punto de burbuja ni la formación de burbujas son factores determinantes; y de la evaporación por el hecho de que ella ocurre cuando existe una diferencia de temperatura entre las superficies de evaporación y condensación y además que es independiente de la condición de la fase vapor (Greenberg, 1972).

### 3.2 Aspectos fenomenológicos y operacionales de la destilación molecular

#### 3.2.1 Relación entre la temperatura de ebullición y el peso molecular

Al observar la Figura 2, se observa que existe una relación entre el peso molecular y la temperatura de ebullición de las sustancias. En general, cuanto mayor es el peso molecular, mayor es la temperatura de ebullición.

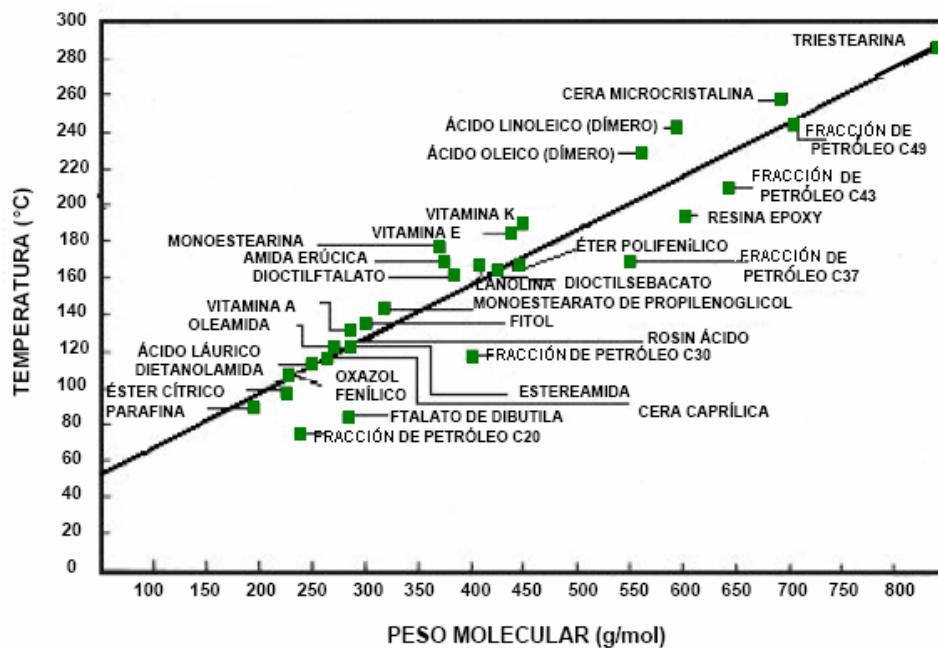


Figura 2. Temperatura de ebullición de compuestos termo-sensibles ( $1 \cdot 10^{-3}$  mmHg) (Adaptado de Myers Vacuum, 2003)

El suministro de calor para la vaporización de moléculas de alto peso molecular, entre tanto, puede llevar a la descomposición térmica de las mismas, pues, la mayoría de ellas no tolera el calentamiento prolongado arriba de 250 °C.

Para minimizar estos efectos en la separación de componentes de alto peso molecular, se debe entonces, emplear en el proceso, la menor temperatura durante el menor tiempo posible.

### **3.2.2 Fenomenología de la destilación molecular**

En la destilación molecular la convección debida a la ebullición no existe, como ocurre en la destilación convencional. En razón de estas características y considerando que, la alta viscosidad y los pesos moleculares dificultan la difusión (**Perry and Chilton, 1980**), la destilación molecular eficiente exige la renovación mecánica de la película superficial donde ocurre la evaporación. Esto puede ser hecho de tres formas:

- Por la agitación vigorosa del líquido, lo que exige un destilador con agitación. Tómese como ejemplo de este proceso, el destilador molecular con raspadores deslizantes.
- Por el flujo gravitacional en cascada o de película descendiente. El equipo de película descendiente está formado por dos tubos concéntricos. El tubo interno es el condensador y el tubo externo es el evaporador.
- Por la difusión mecánica del líquido, formando una película muy fina. En este procedimiento, el destilado es difundido sobre la superficie de un disco, o cono, mediante la aplicación de la fuerza centrífuga; esta es la forma preferida del evaporador (**Perry and Chilton, 1980**).

### **3.2.3 Temperatura de operación**

La temperatura de operación del equipo de destilación molecular es seleccionada en función de la mezcla y de las propiedades de los componentes que se desea separar. Entre tanto, este proceso utiliza temperaturas de operación más bajas que los procesos convencionales de destilación debido a la aplicación de alto vacío ( $1 \cdot 10^{-3}$  -  $1 \cdot 10^{-2}$  mmHg).

### **3.2.4 Tiempo de residencia del material**

Además de la presión extremadamente baja, el tiempo de exposición del material al calor es otro diferencial entre los procesos de destilación convencional y molecular. El proceso de destilación molecular presenta, en términos de media, tiempos de residencia cuyos valores varían entre 1 s y 10 s (**Lutisan et al.**, 1998). La reducción del tiempo de residencia en el proceso de destilación molecular colabora, juntamente con la reducción de la temperatura de ebullición, en la minimización de las pérdidas por descomposición térmica.

### **3.2.5 Consideraciones sobre el recorrido medio libre**

El recorrido medio libre está definido como la distancia, o más precisamente, la media de las distancias recorridas por una molécula entre dos colisiones sucesivas con moléculas del mismo tipo o con moléculas de otro componente. Normalmente en la destilación molecular, el valor del recorrido medio libre es del orden de 2-5 cm para presiones de proceso de  $1 \cdot 10^{-3}$  mmHg, es decir, valores próximos a la media de la distancia entre en el evaporador y el condensador, exigencia para que la destilación ocurra eficientemente (**Holló et al.**, 1971).

### **3.2.6 Tasa de evaporación**

El proceso de destilación molecular es función de las condiciones de la superficie y no es afectado por la fase vapor, como ya había sido comentado en este trabajo, desde que las colisiones en la fase vapor (entre las moléculas desplazantes y gases no condensables, como aire) no sean significativas, que, por la teoría cinética de los gases, ocurre a presiones muy bajas (las moléculas evaporantes irán a alcanzar el condensador sin influencia de las moléculas vecinas).

### **3.2.7 Consideraciones sobre la eficiencia y el efecto térmico**

La eficiencia del destilador molecular está normalmente entre 40% a 60%; al usar otra forma de expresión, una molécula evaporante en el destilador molecular escapa permanentemente del líquido en el primer o en el segundo intento,

mientras que en el destilador convencional ella puede retornar al destilando unas mil veces antes de que finalmente alcance la salida. De esta forma, en la destilación molecular, la alta tasa comparativa de destilación, proporciona al destilado el menor tiempo posible del proceso, y debido a las bajas temperaturas de operación, el riesgo de descomposición térmica del material es reducido.

### **3.2.8 Capa destilante**

Como se mencionó anteriormente, la destilación molecular es un fenómeno de superficie. Por tanto, es imprescindible que el área superficial sea la máxima posible por unidad de volumen de destilado; esta condición es obtenida cuando una capa muy fina es formada en el evaporador. Este hecho favorece inmediatamente la transferencia de calor de la placa calentada del evaporador hasta la superficie de evaporación.

### **3.2.9 Alto vacío**

Los destiladores moleculares exigen bombas de alto vacío para operar ( $1 \cdot 10^{-3}$  -  $1 \cdot 10^{-2}$  mmHg). En virtud de que la presión en el destilador debe ser tan baja y no existe ninguna bomba a nivel práctico para poder llegar a esta reducción de presión en una sola etapa, es habitual emplear dos o más bombas en serie. La bomba que es usada para el vacío final, es en general, la bomba de difusión de Langmuir, alcanzando vacío del orden de  $1 \cdot 10^{-3}$  mmHg. El vacío primario es obtenido por bombas mecánicas (bombas auxiliares) que proporcionan vacío del orden de  $1 \cdot 10^{-2}$  mmHg.

## **3.3 Equipos empleados en la destilación molecular**

Los equipos utilizados en el proceso de destilación molecular poseen dos configuraciones principales: el centrífugo (Figura 3) y el de película agitada (Figura 4). La Tabla 3 presenta las características más relevantes de los equipos de destiladores moleculares en mención.

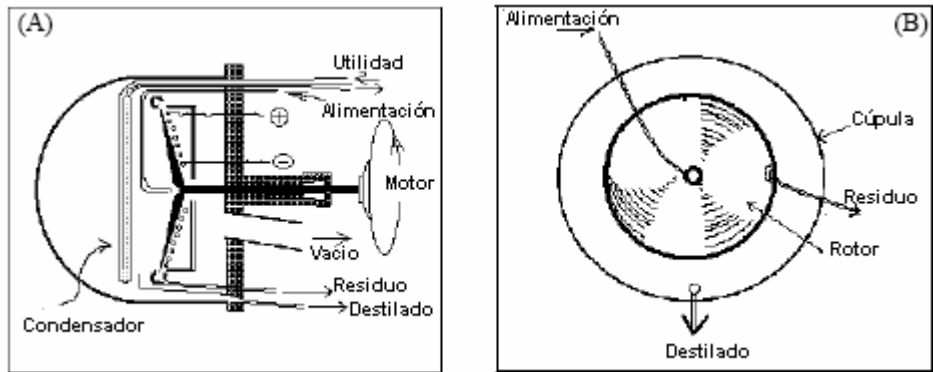


Figura 3. Destilador (evaporador) molecular centrífugo: Vista lateral (A) e frontal (B) (Batistella, 1996)

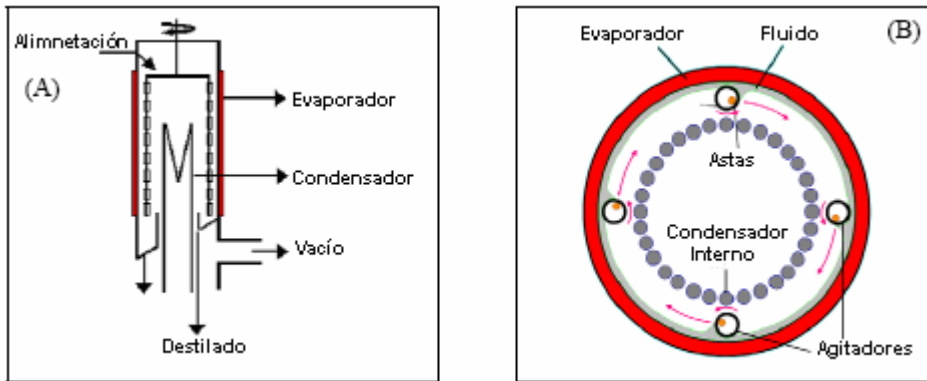


Figura 4. Destilador (Evaporador) molecular de película agitada - Vista lateral (A) y superior (B)

Características	Destilador Molecular	
	Centrífugo	De película Agitada
Equipo	Constituido por un evaporador cónico	Versión especial del Destilador Molecular de Película Descendente.
Alimentación	Es realizada en el centro de un disco caliente que gira alta velocidad.	Es realizada por el tope del equipo sobre un disco metálico giratorio y, alcanza la superficie caliente del evaporador debido a la fuerza centrífuga.
Sistema de Agitación	No Posee por que el flujo de material es constantemente renovado por acción de la fuerza centrífuga.	Agitación mecánica que garantiza: <ul style="list-style-type: none"> <li>• La renovación de la película sobre la superficie del evaporador.</li> <li>• El mecanismo de transferencia de masa y calor.</li> <li>• La distribución uniforme de la alimentación en la superficie del evaporador.</li> </ul>
Formación de Película	Es de espesura uniforme.	La película desciende por las paredes del evaporador en virtud de la fuerza gravitacional.
Régimen de flujo	Laminar	Turbulento
Principio de Operación	Con el suministro de calor las moléculas más volátiles que en encuentran sobre el disco, se evaporan, se encuentran en el condensador, se licuan y son retiradas del sistema.	Parte del material en contacto con el evaporador caliente se volatiliza, migra hasta el condensador, se licua y es retirado del sistema en la corriente del destilado.

Tabla 3. Características del destilador molecular centrífugo y del destilador molecular de película agitada

### 3.3.1 Destilador molecular de película descendente

La forma convencional de un destilador de película descendente se observa y se describe con detalle en las Figuras 5-7 y en el anexo B respectivamente.



*Figura 5. Foto en detalle del Destilador Molecular de Película descendente perteneciente al LDPS/FEQ/UNICAMP*

La parte principal del equipo consiste en un evaporador cilíndrico y de un condensador. Los ensayos de destilación molecular para el desarrollo de este trabajo fueron hechos en un Destilador Molecular construido por la UIC-GmbH Company, de la serie KDL 5 (**Short Path Distilator for Laboratory Plants**), adquirido por el laboratorio de Desarrollo de Procesos de Separación, LDPS de la facultad de Ingeniería Química, FEQ de la Universidad Estatal de Campinas, UNICAMP con las siguientes características:

- Área de superficie de evaporación 0,048  $m^2$
- Área de superficie de condensación 0,065  $m^2$
- Largo del evaporador 0,4  $m$

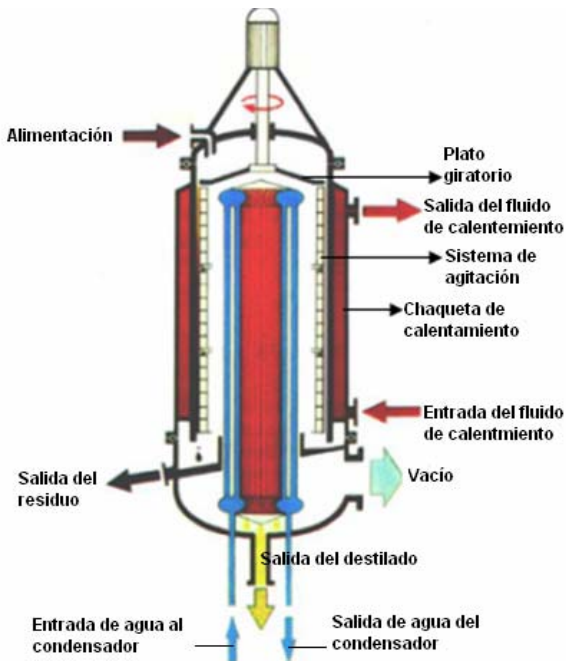
• <i>Radio Interno del evaporador</i>	0,1	m
• <i>Distancia entre la superficie del evaporador y la Superficie del condensador</i>	0,02	m
• <i>Máxima temperatura de evaporación</i>	350	°C
• <i>Tasa de alimentación típica</i>	0,3-1,5	Kg/h

El principio de operación en este destilador es como sigue: una bomba de engranaje con una razón pre-establecida, alimenta la muestra proveniente de un recipiente con calentamiento a una temperatura de alimentación, también pre-establecida, sobre un plato de distribución giratorio. La fuerza centrífuga distribuye el material sobre la superficie interna del evaporador que también se encuentra a una temperatura pre-establecida; la gravedad hace que el material fluya para abajo; el sistema de agitación redistribuye la muestra uniformemente y constantemente alrededor del evaporador hasta la extremidad inferior en una forma de una película muy fina en la pared del evaporador, donde es parcialmente vaporizado. Esta condición es fundamental para que la relación de área de evaporación por volumen de destilado sea la máxima posible.

El calentamiento del evaporador es hecho por el líquido térmico que circula por la chaqueta (lado más externo del destilador). El condensador está compuesto por un sistema de serpentines y vidrió colocado en la parte central del destilador por donde circula un fluido frío (en este caso, agua). Los componentes volátiles del material de alimentación vaporizan y condensan en el condensador interno refrigerado. En la parte inferior del equipo, como lo muestra Figura 7, a través de chicanas, el destilado y el residuo son conducidos separadamente a los recipientes colectores, lo que facilita la operación, a la vez que no hay que quebrar el vacío a cada temperatura utilizada en el evaporador.

Los cilindros colectores están agrupados en dos carruseles (Figura 7) donde cada uno de ellos consta de seis cilindros que pueden ser posicionados y pueden ser removidos por el operario sin interrumpir el vacío o el proceso de destilación. Todo

el sistema, inclusive los carruseles, operan bajo alto vacío. Entre cinco y seis cortes pueden ser obtenidos en diferentes temperaturas del evaporador (también llamada temperatura del destilador molecular) en un mismo ciclo de destilación, manteniendo la rotación del agitador, la tasa de alimentación, el vacío y las temperaturas de calentamiento constantes ( $T_{condensador}$ ,  $T_{salida\ del\ residuo}$ ,  $T_{alimentación}$ ).



**Figura 6.** Representación esquemática del destilador molecular de película descendente perteneciente al LDPS/FEQ/UNICAMP



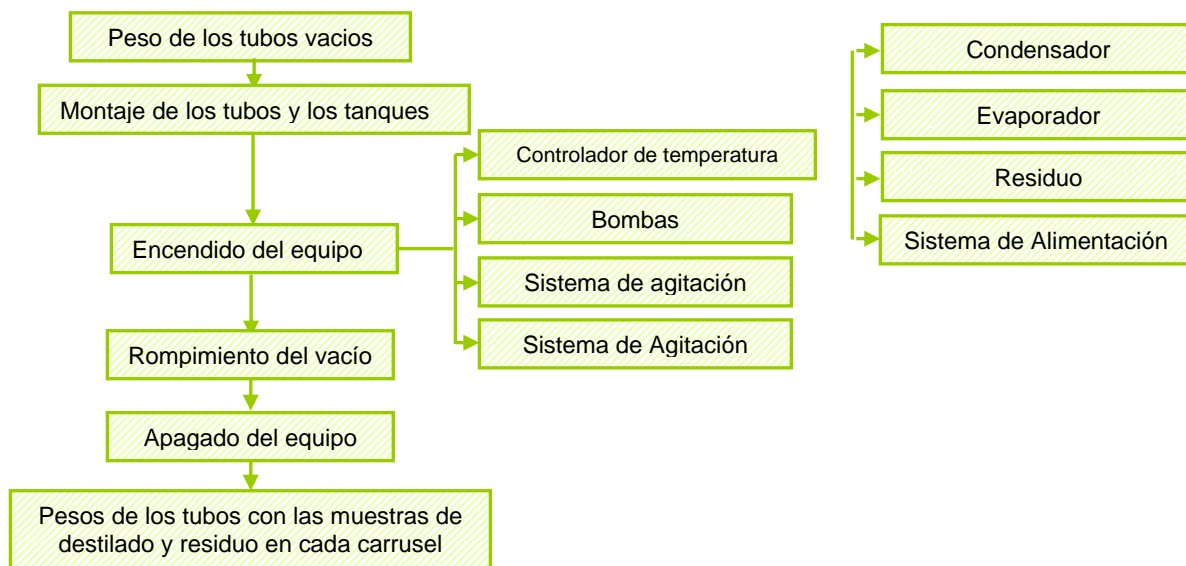
**Figura 7.** Foto en detalle de los carruseles colectores de residuo e destilado del destilador molecular de película descendente perteneciente al LDPS/FEQ/UNICAMP

#### 4. METODOLOGÍA ADOPTADA PARA LA DESTILACIÓN MOLECULAR, EL DISEÑO EXPERIMENTAL Y LA CARACTERIZACIÓN FÍSICO-QUÍMICA

La Figura 9 presenta la metodología que se llevó a cabo en este proyecto. A seguir se describen la metodología experimental adoptada en la destilación molecular realizada en el destilador molecular de película descendente perteneciente al LDPS/FEQ/UNICAMP, el diseño experimental y el análisis físico-químico para las corrientes (destilado y residuo) obtenidas del proceso en estudio a partir del residuo de vacío 400 °C<sup>+</sup> del petróleo “Gama+Sigma” .

##### 4.1 Proceso de destilación molecular

La metodología empleada en el proceso de destilación molecular se presenta en el esquema de la Figura 8. La descripción más detallada de cada una de las etapas se presenta en el anexo B.



*Figura 8. Metodología para la destilación molecular*

##### 4.2 Diseño experimental

El método del diseño experimental consistió en seleccionar un número fijo de niveles y ejecutar experimentos con todas las posibles combinaciones de estos.

Fue realizado un diseño de experimentos con dos niveles (nivel -1 y nivel +1) en relación a un estado padrón (nivel 0 o un punto central) para cada variable. Así, para  $n$  variables envueltas en el estudio, el número de experimentos que debieron ser realizados para investigar todas las combinaciones posibles fue igual a  $2^n$ . Con los resultados obtenidos del diseño experimental (**Barros Neto et al.**, 1996) fue posible calcular los efectos principales, la interacción de las variables de interés sobre las respuestas y determinar así cuales son las condiciones operacionales del proceso.

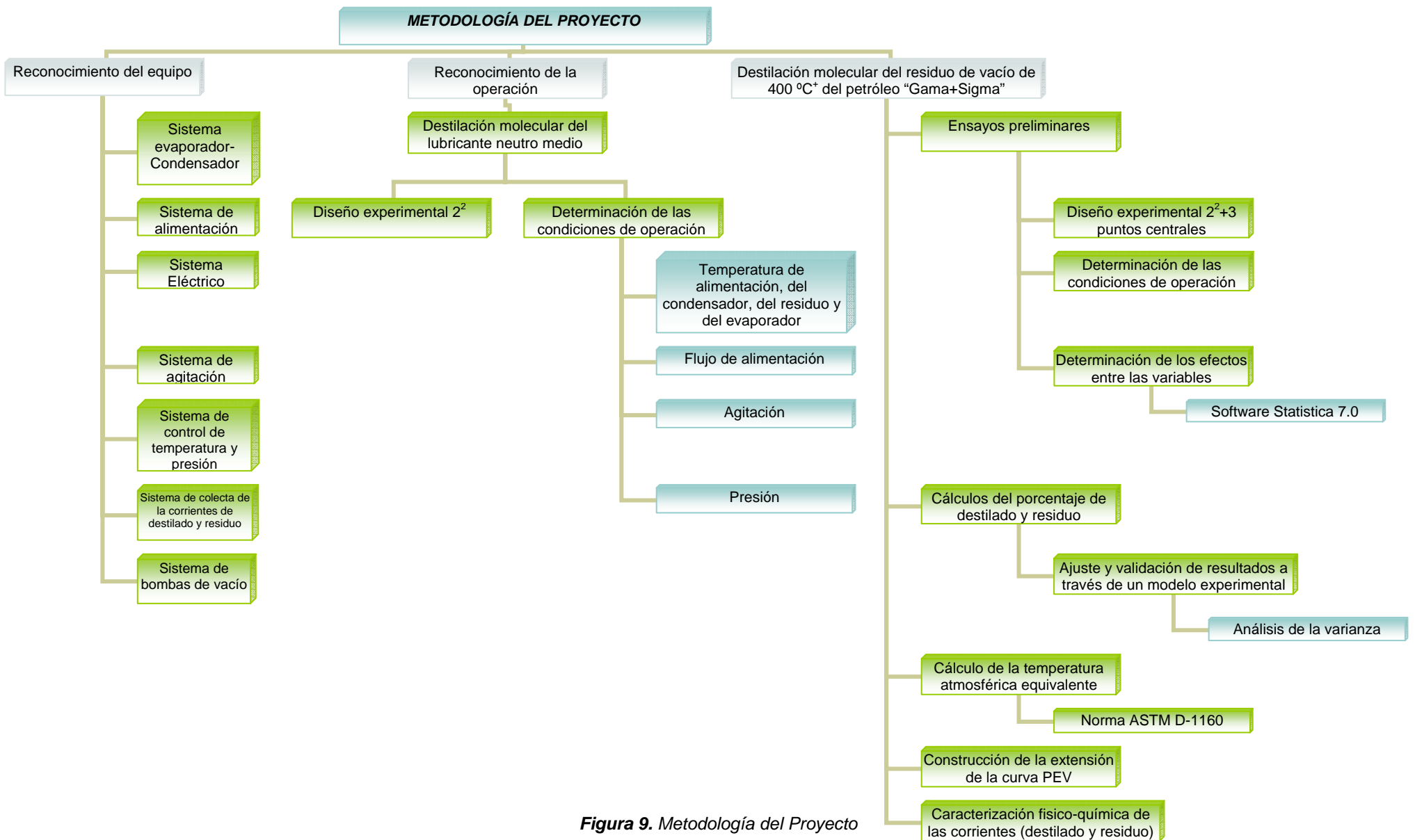
El diseño de experimentos fue realizado, con el software **Statistica** 7.0, para validar cuales son las mejores condiciones operacionales, cual es el error y cual es el modelo estadístico que describe el comportamiento del proceso en el intervalo operacional estudiado.

#### 4.3 Caracterización de las corrientes de destilado y residuo obtenidas

Fueron realizadas caracterizaciones analíticas y físico-químicas de las corrientes de destilado y residuo obtenidas por medio de la destilación molecular. Para lo anterior hubo el apoyo estructural del instituto de Química (IQ)/UNICAMP y del laboratorio de desarrollo de procesos de separación LDPS/FEQ/UNICAMP. La metodología empleada en las caracterizaciones se presenta en la Tabla 4 y están descritas de forma resumida en el anexo C.

<b>Caracterización realizada</b>	<b>Método aplicado</b>	<b>Apoyo estructural</b>
Análisis elemental y razones H/C	Norma ASTM D6352	Central Analítica
Determinación de Peso Molecular	Osmometría de Presión de Vapor	Instituto de Química
Determinación de Densidad	ISO 12185 y Norma ASTM D70	LOPCA/LDPS
Análisis por el método SARA	Norma ASTM D4124	Central Analítica
Análisis de metales	Normas ASTM D1193, D5184 y N-1612	Central Analítica
Contenido de Asfáltenos	Norma ASTM D6560	Central Analítica
Contenido de Azufre	Norma ASTM D4294 o ASTM D1552	Central Analítica
Análisis de penetración	Norma ASTM D5	CENPES/PETROBRAS
Análisis de viscosidad	Norma ASTM D4402	CENPES/PETROBRAS
Análisis de punto de ablandamiento	Norma ASTM D36	CENPES PETROBRAS

**Tabla 4.** Análisis para caracterizar las fracciones obtenidas de la destilación molecular



**Figura 9. Metodología del Proyecto**

## 5. RESULTADOS Y ANÁLISIS

### 5.1 Reconocimiento del equipo y de la operación

Se realizó la destilación molecular del lubricante neutro medio en el intervalo de temperatura de 120-210 °C, con el objetivo de adquirir adiestramiento en el funcionamiento del equipo, los resultados se presentan en el anexo D.

### 5.2 Proceso de destilación molecular del residuo de vacío de 400 °C<sup>+</sup> del petróleo “Gama+Sigma”

#### 5.2.1 Estudios y ensayos preliminares del proceso

Para definir las mejores condiciones de operación de la destilación molecular del residuo del petróleo en estudio, se realizaron siete ensayos a condiciones de temperatura del evaporador,  $T$ , en el intervalo de 130-320 °C y flujo de alimentación al evaporador,  $Q$ , en el intervalo 500-1000 ml/h, según el diseño experimental factorial completo  $2^2 + 3$  puntos centrales. Fueron consideradas constantes las variables: temperatura del condensador, temperatura de la alimentación, temperatura de salida del residuo, tiempo de la colecta y la agitación, ya que estas no influyen en el rendimiento del proceso (Sbaite et al., 2005). En la Tabla 5, se presentan las condiciones de operación, y en la Tabla 6, se encuentran los rendimientos de los destilados y los residuos obtenidos:

ENSAYO N°	Temperatura del evaporador $T$ (°C)	Flujo de alimentación $Q$ (ml/h)	Constantes
1	130	500	<ul style="list-style-type: none"> <li>▪ <math>T_{\text{Condensador}} = 90 \text{ } ^\circ\text{C}</math></li> <li>▪ <math>T_{\text{Salida del Residuo}} = 150 \text{ } ^\circ\text{C}</math></li> <li>▪ <math>T_{\text{Alimentación}} = 80 \text{ } ^\circ\text{C}</math></li> <li>▪ <math>\text{Agitación} = 350 \text{ rpm}</math></li> </ul>
2	130	1000	
3	200	750	
4	200	750	
5	200	750	
6	320	500	
7	320	1000	

**Tabla 5.** Condiciones de operación de los ensayos preliminares

ENSAYO Nº	Masa de destilado colectada (g)	Masa de residuo colectada (g)	% DESTILADO	% RESIDUO
1	6,47	87,74	6,87	93,13
2	5,98	178,03	3,25	96,75
3	40,60	92,17	30,58	69,42
4	39,44	87,37	31,10	68,90
5	39,90	83,98	32,21	67,79
6	56,64	38,21	59,72	40,28
7	109,30	82,34	57,03	42,97

**Tabla 6.** Rendimiento de los destilados y de los residuos obtenidos de los ensayos preliminares de destilación molecular

### 5.2.2 Cálculo de los efectos entre las variables del proceso

Utilizándose el software **STATISTICA 7.0**, se obtuvieron los valores de los efectos de las variables independientes  $T$  y  $Q$  sobre la variable dependiente, el Rendimiento del Destilado. Los resultados se presentan en la Tabla 7:

Effect Estimates; Var.: % DESTILADO (g destilado/g totais); R-sqr=.99941; Adj.:.99882 (Matriz teste JUBARTE : 2**(2-0) design; MS Pure Error=.6932333 DV: % DESTILADO (g destilado/g totais)										
Factor	Effect	Std. Err. Pure Err	t(2)	p	Coeff.	Std. Err. Coeff.	-95, % Cnf. Limt	+95, % Cnf. Limt		
Mean/Interc.	31,53714	0,314696	100,2147	0,000100	31,53714	0,314696	30,18312	32,89117		
(1)TEMPERATURA °C	53,31500	0,832606	64,0339	0,000244	26,65750	0,416303	24,86629	28,44871		
(2)VAZÃO (mL/h)	-3,15500	0,832606	-3,7893	0,063121	-1,57750	0,416303	-3,36871	0,21371		
1 by 2	0,46500	0,832606	0,5585	0,632694	0,23250	0,416303	-1,55871	2,02371		

**Tabla 7.** Efectos estimados de las variables independientes

Según **Bruns** (2003) solo debemos considerar estadísticamente significativos los efectos cuyas estimativos fueron superiores en valor absoluto al producto del error padrón ( $S_{efecto}$ ) por el punto de la distribución de **Student** ( $t_2$ ), porque así el intervalo de confianza no incluirá el valor cero.

Considerando lo anterior solo se consideran significativos los efectos cuyo valor absoluto fuera superior a  $t_2 * S_{efecto}$  y  $t_2 = 4,303$  (Tabla A2, **Barros Neto et al.**, 1996).

Los cálculos para cada efecto se presentan en la Tabla 8:

Efectos Principales	$t_2 * S_{efecto}$	Análisis del efecto	
T (1)	4,303*0,832606 = 3,5827	$ efecto  > (t_2 * S_{efecto}) \rightarrow  53,31500  > (3,5827)$	Significativo
Q (2)	4,303*0,832606 = 3,5827	$ efecto  < (t_2 * S_{efecto}) \rightarrow  -3,15500  < (3,5827)$	No Significativo
Interacción 1y 2	4,303*0,832606 = 3,5827	$ efecto  < (t_2 * S_{efecto}) \rightarrow  0,46500  < (3,5827)$	No Significativo

**Tabla 8.** Determinación de los efectos significativos

Según los resultados presentados en la Tabla 8, el efecto de la temperatura es significativo, lo que indica que el rendimiento del destilado será afectado si este valor cambia. En la Figura E1 (anexo E) se hace un análisis de los efectos de forma gráfica.

### 5.2.3 Determinación de las condiciones de operación

Considerándose los estudios preliminares y el análisis estadístico, se establece un flujo alto de 750 ml/h, ya que permite obtener de forma rápida los productos destilado y residuo (la razón de 1000 ml/h no fue escogida debido a problemas de vertimientos que se presentaron en el evaporador durante la destilación). En la Tabla 9, se presentan las condiciones de operación para cada temperatura:

Ensayo N°	Temperatura Evaporador (°C)	Temperatura Atmosférica Equivalente (TAE) (°C)	Constantes
1	210	563	<ul style="list-style-type: none"> <li>▪ <math>T_{Condensador} = 90\text{ °C}</math></li> <li>▪ <math>T_{Salida\ del\ Residuo} = 150\text{ °C}</math></li> <li>▪ <math>T_{Alimentación} = 80\text{ °C}</math></li> <li>▪ <math>Agitación = 350\text{ rpm}</math></li> <li>▪ <math>Razón = 750\text{ ml/h}</math></li> </ul>
2	230	589	
3	260	627	
4	290	664	
5	325	706	

**Tabla 9.** Condiciones de operación de la destilación molecular

### 5.2.4 Resultados del proceso de destilación molecular y análisis estadístico

La Tabla 10 presenta los rendimientos del destilado y del residuo, para el residuo de vacío de 400°C<sup>+</sup> del petróleo "Gama+Sigma" a las condiciones establecidas en la Tabla 9; y en la Figura 10 se presentan la variación del rendimiento de destilado con la variación de la temperatura del evaporador.

Ensayo Nº	Temperatura Evaporador (°C)	Temperatura Atmosférica Equivalente (TAE-ASTM D-1160) (°C)	% Destilado	% Residuo
1	210	563	32,70	67,30
2	230	589	38,10	61,90
3	260	627	46,14	53,86
4	290	664	52,47	47,53
5	325	706	58,89	41,11

**Tabla 10.** Rendimiento de los destilados y de los residuos obtenidos de la destilación molecular del residuo de vacío de 400 ° C del petróleo "Gamma+Sigma"

### 5.2.4.1 Modelo experimental

La tendencia de los resultados mostrados en la Figura 10 indica que el modelo lineal es el más apropiado para representar la variación del rendimiento del destilado con la temperatura. El modelo lineal es representado por la ecuación 1.

$$\% \widehat{D}_i = b_0 + T_i * b_1 \quad (\text{Ec. 1})$$

Donde  $b_0$  y  $b_1$  son parámetros del modelo (que definen la localización de la recta),  $\% \widehat{D}_i$  son los valores de rendimiento de destilado previstos y  $T_i$ , son los valores de temperatura para cada rendimiento. El ajuste hecho por el método de los Mínimos Cuadrados permite obtener el valor de los coeficientes:  $b_0 = -14,48$  y  $b_1 = 0,2287$ . Así, la ecuación del modelo puede ser re-escrita como en la ecuación 2:

$$\% \widehat{D}_i = -14,48 + T_i * 0,2287 \quad (\text{Ec. 2})$$

Luego, el residuo dejado por el modelo es:

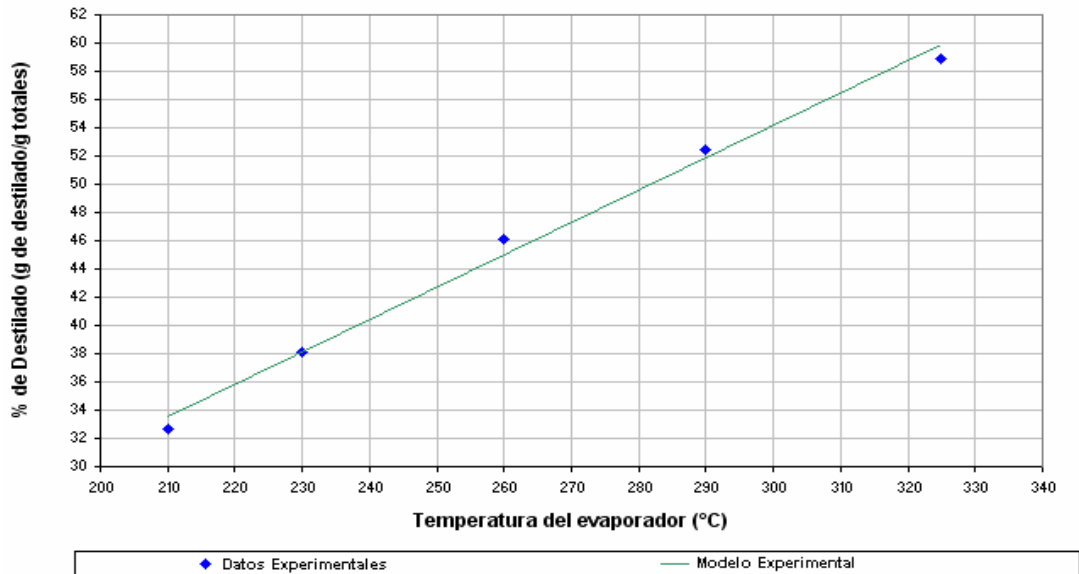
$$e = \% D_i - \% \widehat{D}_i \quad (\text{Ec. 3})$$

En la Tabla 11 se muestran los valores de los rendimientos previsto por el modelo además de los residuos.

Ensayo Nº	Temperatura Evaporador (°C)	% Destilado experimental	% Destilado previsto	$e = \% D_i - \% \widehat{D}_i$
1	210	32,70	33,54	-0,84
2	230	38,10	38,11	-0,01
3	260	46,14	44,97	1,17
4	290	52,47	51,83	0,64
5	325	58,89	59,84	-0,95

**Tabla 11.** Cálculos de los residuos del modelo lineal

En la Figura 10 se observa como la recta se sitúa en relación a las observaciones.



**Figura 10.** Gráfico comparativo de los resultados experimentales con los resultados del modelo lineal para la variación en porcentaje de destilado versus la temperatura del evaporador para el residuo de vacío de 400°C+ del petróleo "Gamma+Sigma"

#### 5.2.4.2 Análisis de la varianza.

A través del análisis de varianza se validó numéricamente la calidad del ajuste del modelo a los datos experimentales. El análisis completo de la varianza se reporta con detalle en el anexo E, de donde se estableció que la condición  $\frac{MQ_R}{MQ_r} > F_{1,n-2}$  (condición requerida) se cumple satisfactoriamente, lo que significa que la ecuación 2 es altamente significativa.

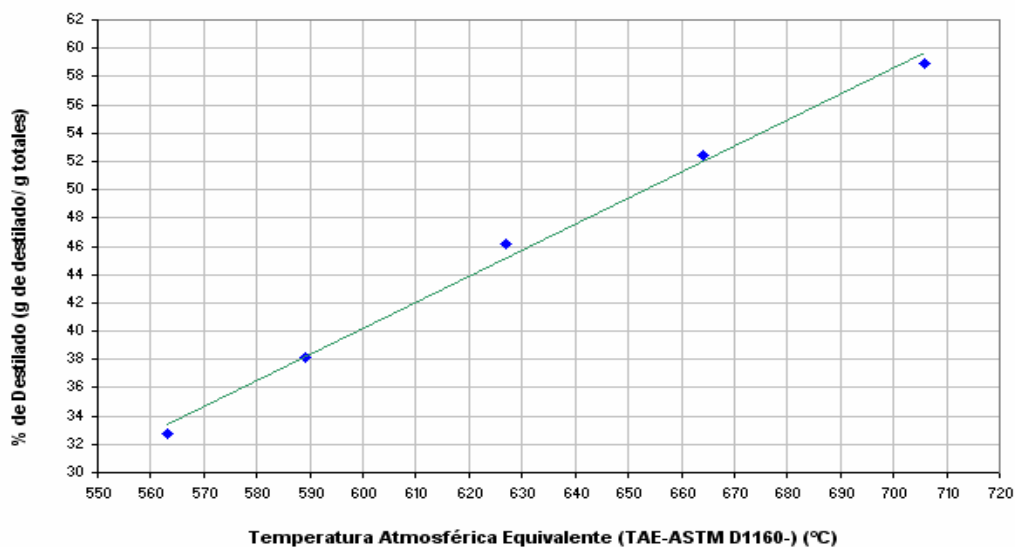
#### 5.2.5 Construcción de la extensión de la curva PEV convencional

La curva PEV convencional es generada a partir de la destilación atmosférica y a vacío convencional (ASTM D-2892 y ASTM D-5236 respectivamente) y es proporcionada por la CENPES-PETROBRAS. De la destilación atmosférica, se obtienen los valores de rendimiento del petróleo versus la temperatura de ebullición verdadera de forma directa hasta temperaturas de 380°C aproximadamente, después, la destilación continua a presiones menores ( $1 \cdot 10^{-1}$

mmHg), para separar los compuestos más pesados. Con estos dos procedimientos, se consigue una curva PEV con un valor de rendimiento máximo de 70% para una temperatura de 540 °C a 565 °C.

El estudio para la construcción de la extensión de la curva PEV convencional fue realizado para estimar cual sería el comportamiento de la variable de respuesta (porcentaje de destilado) en función de la temperatura de operación del destilador molecular. Una conversión aproximada entre los valores de temperatura del destilador molecular y la temperatura atmosférica equivalente (TAE) fue realizada utilizando la correlación ASTM D1160 (ecuación F1 -anexo F-) y esos valores se presentan en la Tabla F1.

A partir de los datos experimentales y el volumen de porcentaje de destilado, obtenidos por medio del proceso de destilación molecular de película descendente, fue determinada la extensión de la curva de destilación convencional para la muestra de residuo de vacío de 400 °C<sup>+</sup> del petróleo “Gama+Sigma”, como puede ser observado en la Figura 11. La Tabla 10 presenta los datos experimentales, que dieron origen a la figura.



**Figura 11.** Extensión de la curva PEV convencional obtenida por el proceso de destilación molecular para la muestra de residuo de vacío de 400°C<sup>+</sup> del petróleo “Gamma+Sigma”

Al comparar la curva PEV convencional y la extensión obtenida del proceso de destilación molecular se estimó que la ganancia probable en porcentaje de destilado acumulado, fue entre un 30-45%. Esto representa una contribución de extrema importancia para el procesamiento del petróleo, pues indica que además de la extensión de la curva PEV por medio de la destilación molecular (que permite conocer mejor el petróleo) tendremos un mejor aprovechamiento del crudo, generando gasóleo que podrá tener un valor agregado, además de reducir una cantidad de residuos no procesables.

### **5.3 Resultados de la caracterización de las corrientes obtenidas del proceso de destilación molecular de la fracción del residuo de vacío de 400 °C<sup>+</sup> del petróleo “Gama+Sigma”**

En este apartado son presentados los resultados de las caracterizaciones analíticas y físico-químicas realizadas en las muestras de destilados y residuos obtenidos por medio de destilación molecular, partiendo del residuo de 400 °C<sup>+</sup> del petróleo “Gama+Sigma”. Estas caracterizaciones a su vez son comparadas con las fracciones (destilado y residuo) del residuo de vacío de 560 °C<sup>+</sup> (del petróleo “Omega”), obtenidas también por el proceso de destilación molecular.

#### **5.3.1 Análisis elemental y razón H/C**

Los resultados logrados para las muestras de destilados obtenidas por destilación molecular son mostrados en las Tablas 12-13. Estos análisis para las muestras de residuo obtenidas no fueron realizados para el petróleo en estudio, debido a la rutina de ejecución adoptada por la CENPES/PETROBRAS, sólo son presentados los resultados obtenidos para las muestras de residuo del petróleo “Omega” (Tabla 14). De acuerdo con los resultados, puede observarse que las muestras de destilado están constituidas por cadenas de carbono complejas, una vez que la razón H/C está entre 0,12 y 0,14, el que representa un alto grado de aromaticidad presente en esas muestras asociado a un alto porcentaje de carbono en relación

al porcentaje de hidrógeno. El mismo tipo de comportamiento puede ser observado para las muestras de residuo, ya que la razón H/C está entre 0,12 e 0,13.

TAE (°C)	T <sub>evaporador</sub> (°C)	% H	%C	%N	H/C
400	210	11,3	88,6	0,5	0,1275
400	230	11,2	87,5	0,8	0,1280
400	260	10,7	87,0	0,7	0,1229
400	290	11,0	89,1	<0,3	0,1235
400	325	11,3	86,5	0,6	0,1306

**Tabla 12.** Porcentajes de H, C, y N y relaciones H/C determinados en las muestras de destilado recolectadas del proceso de destilación molecular, partiendo del residuo de vacío de 400 °C<sup>+</sup> del petróleo "Gama+Sigma"

TAE (°C)	T <sub>evaporador</sub> (°C)	% H	%C	%N	H/C
560	225	11,8	86,8	0,4	0,1359
560	255	11,5	88,4	0,6	0,1301
560	282,5	11,4	87,0	0,5	0,1310
560	315	11,6	86,8	0,9	0,1336
560	340	11,6	87,1	<0,3	0,1332

**Tabla 13.** Porcentajes de H, C, y N y relaciones H/C determinados en las muestras de destilado recolectadas del proceso de destilación molecular, partiendo del residuo de vacío de 560°C<sup>+</sup> del petróleo "Omega"

TAE (°C)	T <sub>evaporador</sub> (°C)	% H	%C	%N	H/C
560	225	10,8	86,9	1,1	0,1243
560	255	10,7	86,5	1,1	0,1237
560	282,5	10,8	86,7	1,4	0,1246
560	340	10,5	88,0	1,6	0,1193

**Tabla 14.** Porcentajes de H, C, y N y relaciones H/C determinados en las muestras de residuo recolectadas del proceso de destilación molecular, partiendo del residuo de vacío de 560°C<sup>+</sup> del petróleo "Omega"

Al comparar una muestra de destilado y una muestra de residuo de un mismo tipo de petróleo y obtenida a una misma temperatura de destilación molecular como, por ejemplo, las muestras partiendo de un residuo "Omega" 560 °C<sup>+</sup>, se nota que la razón de H/C para la muestra de residuo (0,1193) es menor que la razón para la muestra de destilado (0,1332), lo que confirma la eficiencia del proceso de separación aquí utilizado, visto que las fracciones más leves (menor número de insaturaciones) están presentes en la corriente de destilado y las más pesadas (mayor número de insaturaciones) en la corriente de residuo.

### 5.3.2 Determinación del peso molecular

Los pesos moleculares fueron determinados por osmometría de presión de vapor teniendo en cuenta que es la técnica mas adecuada para el tipo de muestras aquí analizadas y cuyos resultados se muestran en la Tabla 15.

Muestra	T <sub>evaporador</sub> (°C)	Tipo de Corriente	Peso Molecular (g/mol)
Omega 560 °C	225	Destilado	533
Omega 560 °C	340	Destilado	570
Omega 560 °C	225	Residuo	1190
Omega 560 °C	340	Residuo	2001
Gama 400 °C	210	Destilado	448
Gama 400 °C	325	Destilado	840
Gama 400 °C	210	Residuo	897
Gama 400 °C	325	Residuo	1951

**Tabla 15.** Pesos moleculares obtenidos para las muestras de destilados y residuos recolectadas del proceso de destilación molecular, partiendo de residuos de vacío de 400 °C<sup>+</sup> y 560 °C<sup>+</sup> de los petróleo "Gama+Sigma" y "Omega" respectivamente

Para las muestras de destilado obtenidas a partir de residuos 400/560 °C<sup>+</sup>, se nota que el peso molecular aumenta con el aumento de temperatura, estando de acuerdo con el esperado, visto que con el aumento de la temperatura de destilación se obtiene separaciones de cadenas de carbonos cada vez mayores que poseen pesos moleculares también cada vez mayores.

El peso molecular de los residuos aumenta con el aumento de la temperatura, siguiendo el mismo comportamiento observado para los análisis de las muestras de destilado, comprobando la presencia de cadenas mayores en los residuo finales, debido a que estos son considerados mas pesados de acuerdo con el proceso de separación empleado.

### 5.3.3 Determinación de densidades

La densidad es una de las más importantes propiedades que deben ser determinadas para las diferentes muestras de petróleo por ser un buen indicador de calidad del óleo crudo, ser fácilmente y precisamente medida y por poder ser correlacionada con la aromaticidad, naftenicidad e parafinicidad de las muestras.

Los resultados obtenidos para las muestras de destilado (ISO 12185) obtenidas por destilación molecular son mostrados en las Tablas 16-17. Estos análisis para las muestras de residuos (ASTM D70) obtenidas por destilación molecular fueron realizados solamente para uno de los dos tipos de petróleo en estudio debido a la rutina de ejecución.

TAE del residuo de partida (°C)	T <sub>evaporador</sub> (°C)	Densidades a 70 °C (g/cm <sup>3</sup> )
400	210	0,944
400	230	0,948
400	260	0,948
400	290	0,947
400	325	0,946

**Tabla 16.** Densidades determinadas en las muestras de destilado recolectadas del proceso de destilación molecular, partiendo del residuo de vacío de 400 °C<sup>+</sup> del petróleo "Gamma+Sigma"

Los resultados obtenidos para las muestras de destilado (petróleo "Omega") son mostrados en la Tabla 17.

TAE del residuo de partida (°C)	T <sub>evaporador</sub> (°C)	Densidades a 70 °C (g/cm <sup>3</sup> )
560	225	0,939
560	255	0,938
560	282,5	0,937
560	315	0,938
560	340	0,939

**Tabla 17.** Densidades determinadas en las muestras de destilado recolectadas del proceso de destilación molecular, partiendo del residuo de vacío de 560 °C<sup>+</sup> del petróleo "Omega"

De acuerdo con los resultados obtenidos para las muestras de destilado obtenidas por destilación molecular en las Tablas 16-17, se puede observar que, tanto para las muestras de destilado recolectadas partiendo de residuos de 400 °C<sup>+</sup> como para residuos 560 °C<sup>+</sup>, las densidades no varían, varían poco o varían solamente en la última cifra significativa, no siendo eso suficiente para explicar el comportamiento esperado, que sería la densidad aumentar significativamente con el aumento de temperatura del destilador molecular empleado para la obtención de muestras. Eso puede haber ocurrido debido al equipo utilizado en las medidas de densidad que no es tan preciso, pero no podía ser omitido, pues es importante para un mejor conocimiento de las fracciones generadas por destilación molecular.

Para las muestras de residuos obtenidas, fue utilizada otra metodología para la determinación de densidades (ASTM D70) debido a la alta viscosidad de las mismas. Los resultados obtenidos para las muestras de residuos (petróleo “Omega”) mostrados en la Tabla 18 siguen lo esperado, para las muestras colectadas a partir de los residuos 560 °C<sup>+</sup>, los valores de densidad determinados aumentan de acuerdo con el aumento de la temperatura del destilador molecular por estar asociadas a muestras cada vez más pesadas.

TAE del residuo de partida (°C)	T <sub>evaporador</sub> (°C)	Densidades a 70 °C (g/cm <sup>3</sup> )
560	225	1,014
560	255	1,019
560	282,5	1,023
560	340	1,031

**Tabla 18.** Densidades determinadas en las muestras de residuo recolectadas del proceso de destilación molecular, partiendo del residuo de vacío de 560 °C<sup>+</sup> del petróleo “Omega”

### 5.3.4 Análisis por el método SARA

Los resultados de las Tablas 19-20 muestran el porcentaje de saturados (S), aromáticos (A), resinas (R) y asfáltenos (A) medidas por el método SARA para las muestras de destilados obtenidas por destilación molecular.

TAE del residuo de partida (°C)	T <sub>evaporador</sub> (°C)	Saturados (%S)	Aromáticos (%A)	Resinas (%R)	Asfáltenos (%A)
400	210	31	57	10	1,8
400	260	25	58	16	1,2
400	290	22	58	18	1,4
400	325	22	55	21	1,4

**Tabla 19.** Porcentaje de saturados (S), aromáticos (A), resinas (R) y asfáltenos (A) determinados en las muestras de destilado recolectadas del proceso de destilación molecular, partiendo del residuo de vacío de 400 °C<sup>+</sup> del petróleo “Gamma+Sigma”

TAE del residuo de partida (°C)	T <sub>evaporador</sub> (°C)	Saturados (%S)	Aromáticos (%A)	Resinas (%R)	Asfáltenos (%A)
560	225	39	49	11	<1
560	255	27	53	18	1,7
560	282,5	27	53	19	1,6
560	340	24	57	19	1,2

**Tabla 20.** Porcentaje de saturados (S), aromáticos (A), resinas (R) y asfáltenos (A) determinados en las muestras de destilado recolectadas del proceso de destilación molecular, partiendo del residuo de vacío de 560 °C<sup>+</sup> del petróleo “Omega”

Puede ser observado también que, con el aumento de la temperatura de destilación molecular empleada ocurre una disminución del porcentaje de saturados y en consecuencia el aumento del porcentaje de aromático, lo que demuestra la eficiencia de la separación, visto que, conforme se aumenta la temperatura del destilador molecular empleada, los cortes (muestras obtenidas) son constituidos por una mayor cantidad de compuestos aromáticos saturados, tornándose mas pesadas (compuestas por moléculas mas complejas).

### 5.3.5 Análisis de metales

Los análisis de metales fueron realizados solamente para algunas de las muestra obtenidas por destilación molecular por insuficiencia de muestra y los resultados obtenidos (Tablas 21-22) son aquí presentados para que sea entendida su importancia, en caso que haya necesidad de validar un posible envenenamiento de catalizadores.

TAE del residuo de partida (°C)	T <sub>evaporador</sub> (°C)	Tipo de Corriente	Ni (mg/Kg)	Fe (mg/Kg)	V (mg/Kg)
400	325	Destilado	8,80	0,67	3,00

**Tabla 21.** Metales (Níquel (Ni), Hierro (Fe), y Vanadio (V)) determinados en las muestras de destilado recolectadas del proceso de destilación molecular, partiendo del residuo de vacío de 400 °C\* del petróleo "Gamma+Sigma"

TAE del residuo de partida (°C)	T <sub>evaporador</sub> (°C)	Tipo de Corriente	Ni (mg/Kg)	Fe (mg/Kg)	V (mg/Kg)
560	282,5	Destilado	6,80	0,72	8,80
560	340	Destilado	17,00	0,18	23,00
560	225	Residuo	34,00	21,00	44,00
560	282,5	Residuo	39,00	25,00	50,00

**Tabla 22.** Metales (Níquel (Ni), Hierro (Fe), y Vanadio (V)) determinados en las muestras de destilado recolectadas del proceso de destilación molecular, partiendo del residuo de vacío de 560 °C\* del petróleo "Omega"

De acuerdo con los resultados mostrados en la Tabla 22, se nota que hay una mayor cantidad de metales en los residuos en relación a los destilados debido al hecho de las muestras de residuos están constituidas por una grande cantidad de moléculas aromáticas.

### 5.3.6 Contenido de asfáltenos

Los resultados de las Tablas 23-24 muestran que la muestra de destilado posee un contenido de asfáltenos aproximadamente menores de 0,5%; y para las muestras de residuos, puede ser observado que para las muestras partiendo de residuos de vacío de 560 °C<sup>+</sup> del petróleo “Omega”, respectivamente, el contenido de asfáltenos aumenta con el aumento de la temperatura del destilador molecular, siendo eso coherente una vez que con el aumento de la temperatura del destilador molecular son producidas muestras (cortes) con moléculas con mayor cantidad de anillos aromáticos.

Generalmente, la presencia de metales es mayor en los petróleos que presentan mayor contenido de asfáltenos y de azufre, estando de acuerdo con los resultados presentados en esta tesis.

TAE del residuo de partida (°C)	T <sub>evaporador</sub> (°C)	Tipo de Corriente	Contenido de Asfáltenos (%)
400	325	Destilado	<0,5

**Tabla 23.** Contenido de asfáltenos determinados en las muestras de destilado recolectadas del proceso de destilación molecular, partiendo del residuo de vacío de 400 °C<sup>+</sup> del petróleo “Gama+Sigma”

TAE del residuo de partida (°C)	T <sub>evaporador</sub> (°C)	Tipo de Corriente	Contenido de Asfáltenos (%)
560	340	Destilado	<0,5
560	225	Residuo	7,3
560	255	Residuo	7,9
560	282,5	Residuo	9,1
560	340	Residuo	11,9

**Tabla 24.** Contenido de asfáltenos determinados en las muestras de destilado recolectadas del proceso de destilación molecular, partiendo del residuo de vacío de 560 °C<sup>+</sup> del petróleo “Omega”

### 5.3.7 Contenido de azufre

Los resultados mostrados en las Tablas 25-26 indican que hay un aumento del contenido de azufre con el aumento de la temperatura del destilador molecular, es decir, cuanto mas pesada fuese la fracción, mayor será su contenido de azufre.

Eventualmente, las fracciones medias pueden presentar mayores contenido de azufre que las pesadas, debido a la descomposición de compuestos sulfurados de mayor punto de ebullición durante el proceso de destilación. La determinación del porcentaje de azufre es importante debido a que los compuestos sulfurados envenenarán catalizadores, son tóxicos y pueden producir por combustión contaminantes ambientales.

TAE del residuo de partida (°C)	T <sub>evaporador</sub> (°C)	Tipo de Corriente	Contenido de Azufre (%)
400	340	Destilado	0,43

**Tabla 25.** Contenido de azufre determinados en las muestras de destilado recolectadas del proceso de destilación molecular, partiendo del residuo de vacío de 400 °C<sup>+</sup> del petróleo "Gamma+Sigma"

TAE del residuo de partida (°C)	T <sub>evaporador</sub> (°C)	Tipo de Corriente	Contenido de Azufre (%)
560	282,5	Destilado	0,60
560	340	Destilado	0,61
560	282,5	Residuo	0,87
560	315	Residuo	0,88
560	340	Residuo	0,89

**Tabla 26.** Contenido de azufre determinados en las muestras de destilado recolectadas del proceso de destilación molecular, partiendo del residuo de vacío de 560 °C<sup>+</sup> del petróleo "Omega"

### 5.3.8 Análisis de penetración, viscosidad y punto de ablandamiento

Los resultados de los análisis de penetración, viscosidad y punto de ablandamiento van a ser discutidos conjuntamente debido a que esos análisis pueden ser utilizados para validación del potencial de aplicación como asfalto en estudios posteriores. Antes de dar inicio a la discusión de los resultados, es importante elucidar que la penetración fue realizada a otra temperatura, siendo ese un procedimiento común. Normalmente, ese análisis es hecho a 25 °C, pero si el residuo es muy duro, no es posible hacerlo, por esta razón el análisis se realizó a 35 °C, pues en esa temperatura la aguja consigue penetrar el material. Es importante mencionar también que el punto de ablandamiento es una medida de consistencia de la muestra, esto es, si el residuo fuera más consistente (mayor viscosidad), menor es la penetración y mayor es el punto de ablandamiento.

Al analizar los resultados de las Tablas 27-28, fue observado que la penetración disminuye y la viscosidad aumenta con el aumento de la temperatura del destilador molecular, esto es, cuanto más pesada es la fracción generada, mayor es la viscosidad, tornándola mas dura y consecuentemente con una penetración menor. El punto de ablandamiento, a su vez, aumenta con el aumento de la temperatura del destilador molecular, lo que representa que cuando más dura es la fracción (mayor viscosidad), mayor es la temperatura necesaria para que el mismo ablande (mayor punto de ablandamiento y mayor consistencia). El aumento del punto de ablandamiento también indica el aumento de la aromaticidad de las fracciones.

TAE del residuo de partida (°C)	T <sub>evaporador</sub> (°C)	Penetración (dmm)	Viscosidad a 135 °C (cP)	Punto de ablandamiento (°C)
400	210	11	1041	62,8
400	230	9	1434	63,5
400	260	20*	4589	71,4
400	290	8*	4471	79
400	325	4*	10775	85,4

**Tabla 27.** Penetración determinada en las muestras de residuo recolectadas del proceso de destilación molecular, partiendo del residuo de vacío de 400 °C<sup>+</sup> del petróleo "Gama+Sigma". \* a 35 °C

TAE del residuo de partida (°C)	T <sub>evaporador</sub> (°C)	Penetración (dmm)	Viscosidad a 135 °C (cP)	Punto de ablandamiento (°C)
560	225	26	277,3	60,1
560	255	41*	1053	62,5
560	282,5	25*	1991	70,5
560	340	5*	8297	87,6

**Tabla 28.** Penetración determinada en las muestras de residuo recolectadas del proceso de destilación molecular, partiendo del residuo de vacío de 560 °C<sup>+</sup> del petróleo "Omega". \* a 35 °C

Partiendo de esos resultados, será posible clasificar las muestras como cemento asfáltico de petróleo (CAP). Las especificaciones oficiales brasileras de CAP, clasificados tanto por viscosidad como por penetración, están en el Reglamento Técnico del Departamento Nacional de Combustibles – DNC N°05 DE 11/03/93 – REGULAMENTO TÉCNICO DNC N°01/92 – REV 02.

## 6. CONCLUSIONES DEL TRABAJO

Las pruebas preliminares realizadas durante la destilación molecular del residuo de vacío de 400°C<sup>+</sup> del petróleo “Gamma+Sigma” permitieron definir las variables significativas que afectan el rendimiento del destilado en el proceso y las condiciones de operación. Para este caso, se encontró que el efecto de la temperatura del evaporador es significativo y el rendimiento del destilado aumenta de forma lineal con el aumento de la misma.

Al realizar el ajuste de los resultados experimentales al modelo lineal, se encontró una buena correspondencia entre los resultados experimentales y aquellos previstos por el modelo. El análisis de varianza permitió verificar que el modelo lineal obtenido para este petróleo es altamente significativo con una relación de **(MQ<sub>R</sub>/MQ<sub>F</sub>)**, superior a 10 veces el valor del F<sub>1,3</sub> tabulado para el 95% de nivel de confianza.

Existe una ganancia en el porcentaje de destilado de 30-45% para el residuo de vacío de 400 °C<sup>+</sup> del petróleo “Gama+Sigma”. Eso representa una contribución de extrema importancia para el procesamiento del petróleo, pues indica que además de la extensión de la curva PEV por medio de la destilación molecular (que permite conocer mejor el petróleo) tendremos un mejor aprovechamiento del petróleo crudo, generando gasóleo que podrá tener un valor agregado, además de reducir una cantidad de residuos no procesables.

Las caracterizaciones aquí presentadas son de gran importancia, una vez que conociendo más detalladamente esas corrientes (destilado y residuo) se torna posible validar futuras aplicaciones y también prevenir problemas de contaminación de productos, envenenamiento de catalizadores e incrustaciones en las tuberías utilizadas en el procesamiento. Específicamente, con los análisis

de punto de ablandamiento, penetración y viscosidad determinados para las corrientes de residuo, se torna posible especificarlos como cimientos asfálticos de petróleo (CAP), validando así como esas fracciones pueden ser utilizadas.

La razón H/C es un análisis comúnmente empleado para diferentes fracciones de petróleo por permitir validar el grado de aromaticidad de las mismas visando ayudar en la definición de sus futuras aplicaciones.

La determinación del pesos molecular es de gran importancia para el conocimiento del tipo de muestras que fueron generadas en este proyecto de grado y también para que sea usado juntamente con los resultados de densidad y razón de H/C para una mejor validación de las posibles aplicaciones de esas fracciones generadas por destilación molecular en trabajos futuros.

Los resultados para la determinación de densidad, muestran una leve variación con el aumento de la temperatura de la destilación molecular. Considerando que esta propiedad define el grado de aromaticidad, naftenicidad y parafinidad de las muestras, se puede asumir que la presencia de estos componentes disminuyen en las corrientes de destilado y aumentan en las corrientes de residuos gracias a la eficiencia de la destilación molecular de separar los componentes mas leves en las corrientes de destilado y los mas pesados en las corrientes de residuo.

## 7. REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

Anuário Estadístico da Indústria Brasileira do Petróleo (1990/1997) pelo site do Centro de Estudos de Petróleo (CEPETRO) - [www.cepetro.unicamp.br](http://www.cepetro.unicamp.br)

BARROS NETO, B.; SCARMINIO, I.S. e BRUNS, R.E., Planejamento e Otimização de Experimentos, Editora UNICAMP, 2ª Edição, Campinas, 1996.

BATISTELLA, C.B. Modelagem e Simulação de Destiladores Moleculares de Filme Descendente e Centrífugo. *Tese de Mestrado*, Laboratório de Desenvolvimento de Processos de Separação, Faculdade de Engenharia Química, Universidade Estadual de Campinas (UNICAMP)-Brasil, 1996.

BATISTELLA, C.B. Tecnologia da destilação molecular: Da modelagem matemática à obtenção de dados experimentais aplicada a produtos de química fina. *Tese de Doutorado*, Faculdade de Engenharia Química, Universidade Estadual de Campinas (UNICAMP)-Brasil, 1999.

BATISTELLA, C.B. e MACIEL, M.R.W. Recovery of Carotenoids from Palm Oil by Molecular Distillation, *Comput. Chem. Eng.*, v. 22, S53-S60, suppl. S, 1998.

BODUSZYNSKI, M.M. Composition of Heavy Petroleums. 1. Molecular Weight, Hydrogen Deficiency, and Heteroatom Concentration as a Function of Atmospheric Equivalent Boiling Point up to 1400 °F (760 °C). *Energy & Fuels*, v, 1(1), p. 1-11, 1987.

BURROWS, G. Molecular Distillation. Oxford University Press, Oxford England, 1960.

CVENGROS, J.; LUTISAN, J. and MICOV, M. Feed Temperature influence on the efficiency of a molecular evaporator. *Chemical Engineering Journal*, v.78, p. 61-67, 2000.

GERDING, M. Fundamentals of Petroleum, 3ª Edição, The University of Texas at Austin, 1995.

GREENBERG, D.B. A Theoretical and Experimental Study of the Centrifugal Molecular Still. *AIChE Journal*, v. 18, p. 269-276, 1972.

HICKMAN, K.C.D. High-Vacuum Short-Path Distillation – A Review. *Chemical Reviews*, v. 34, p. 51-106, 1943.

HOLLÓ, J.; KURUCZ, E., BORÓDI, A. The Applications of Molecular Distillation. Akadémiai Kiadó, Budapeste, 1971.

LUTISAN, J.; MICOV, M. and CVENGROS, J. The Influence of Entrainment Separator on the Process of Molecular Distillation, *Separation Science and Technology*, v. 33(1), p. 83-96, 1998.

MADHUSUDAN, HR. High-Temperature simulated distillation CG analysis of petroleum residues and their products from catalytic upgrading over Co-Mo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalyst. *Catalysis Today*, v. 43, p. 187-202, 1998.

Myers Vacuum, Disponível em: <http://www.myers-vacuum.com/stillaps.html>

PADLO, D.M. and KUGLER, E.L. Simulated distillation of heavy oils using a evaporative light scattering detector. *Energy & Fuels*, v. 10(5), p. 1013-1035, 1996.

PERRY, R.H. e CHILTON, C.H. Manual de Engenharia Química, Seção 13. Ed. Guanabara Dois, Rio de Janeiro, 1980.

SATOU, M.; ITOH, D.; HATTORI, H. and YOSHIDA, T. Evaluation of ring size distribution in a heavy oil based on boiling point and molecular weight distributions. *Fuel*, v. 79, (3-4), p. 339-348, 2000.

SBAITE, P.; BATISTELLA, C.B.; WINTER, A.; MACIEL FILHO, R.; WOLF MACIEL, M.R.; VASCONCELOS, C.J.G.; GOMES, A.; MEDINA, L.; e KUNERT, R. Relatório Interno, Laboratório de Desenvolvimento de processos de Separação (LDPS), Laboratório de Otimização, Projetos e Controle Avançado (LOPCA), Faculdade de Engenharia Química, Universidade Estadual de Campinas (UNICAMP), Brasil, 2005.

WINTER, A.; ZUÑIGA, I.; BATISTELLA, C.B.; WOLF, M.R. e MACIEL, R. Split Fraction of basic lubricant oils by falling film molecular distillatory. Artigo aceito no 17 th International Congress of Chemical and Process Engineering, CHISA 2006, 27-31 Agosto, Praha, Czech Republic 2006.

## ANEXO A

### Procesos de refinación

#### A.1 Descripción de los procesos de refinación

Los procesos que normalmente son incluidos en las refinerías modernas están descritos resumidamente a seguir (**Gerding**, 1995):

- **Destilación:** Productos como la gasolina, óleo diesel, asfalto y óleo combustible son recuperados a partir del óleo crudo por destilación. Este es bombeado hasta las unidades de destilación y calentado; una porción se transforma en vapor. Ese proceso de calentamiento separa los diversos componentes presentes en el petróleo en grupos que tienen similar punto de ebullición. Cuando el vapor se condensa esos grupos forman los destilados, que pueden ser usados o procesados para así obtener un producto más provechoso o de mejor calidad. La cantidad de óleo crudo que no se vaporiza en la destilación, llamada residuo, puede ser usada como óleo combustible o también ser procesada, en productos de mayor demanda.
- **Cracking o Craqueamiento:** El proceso de craqueamiento quiebra las moléculas de hidrocarburos pesados convirtiéndolos en gasolina y una serie de destilados con mayor valor comercial. Los dos tipos principales de craqueamiento son el térmico y el catalítico. El craqueamiento térmico usa calor y altas presiones para efectuar la conversión de grandes moléculas en otras menores. EL craqueamiento catalítico hace uso de un catalizador, sustancia que realiza la conversión en condiciones de presión mas reducida, que facilita la quiebra de las moléculas. Los catalizadores más usados son: platino, alumina, bentanina o sílica.

- **Polimerización:** Las moléculas de hidrocarburos más livianas que la gasolina son combinadas con moléculas semejantes para producir gasolina con alto octanaje, de elevado valor comercial. Existen dos tipos de polimerización: La térmica y la catalítica. El uso de catalizadores, como en el craqueamiento, hace que las condiciones exigidas en la conversión no sean tan severas.
- **Alquilación:** Semejante a la polimerización, el proceso convierte moléculas pequeñas en moléculas mas grandes, como las que componen la gasolina. Difiere de la polimerización, pues en este proceso pueden ser combinadas moléculas diferentes entre sí. La gasolina obtenida usualmente presenta un alto octanaje, siendo de gran importancia en la producción de gasolina para aviación.
- **Desulfurización:** Los óleos curdos y derivados pueden contener una cierta cantidad de compuestos de azufre, como gas sulfhídrico, mercaptanos, sulfatos y bisulfatos. Diversos procesos son usados para desulfurizar esos productos, dependiendo del tipo de azufre presente y de la cualidad deseada para el producto final.
- **Desalinización:** Muchos procesos son utilizados para remover sal y agua del óleo crudo. El óleo es calentado y es adicionado un componente que promueve la quiebra de la emulsión. La masa resultante es decantada o filtrada para retirar el agua y la sal.
- **Hidrogenación:** Proceso desarrollado por técnicos alemanes para la transformación de carbón en gasolina. En él, las fracciones del petróleo son sometidas a altas presiones de hidrogeno y temperaturas entre 26 °C y 538 °C, en presencia de catalizadores.

### A.1.1 Productos y subproductos del petróleo

De acuerdo con informaciones extraídas del Anuario Estadístico de la Industria Brasileira del Petróleo, 1990/1997 (<http://CEPETRO>), los productos combustibles energéticos son utilizados con la finalidad de producir energía, sea directamente, a partir de su quema (combustibles), o por la transformación en otros productos combustibles, siendo ellos los que se presentan en la Tabla A1.

<b>Producto Combustible</b>	<b>Fracción</b>	<b>Aplicación</b>
<b>Diesel</b>	<i>Diesel común</i>	Combustible en los motores de explosión de máquinas. vehículos pesados combustible industrial para generación de energía eléctrica
	<i>Diesel Metropolitano</i>	Combustible automovilístico con especificaciones mas rigurosas en cuanto al contenido de azufre
	<i>Diesel marítimo</i>	Combustible para embarcaciones leves
<b>Gases</b>	<i>Gas Combustible</i>	combustibles en la propia refinería
	<i>Gas natural</i>	combustible industrial, automovilístico y doméstico
	<i>Gases Licuados</i>	cocimiento de los alimentos soldadura esterilización industria
<b>Gasolina</b>	<i>Gasolina Automovilística</i>	Gasolina para automóviles de pasajeros, utilitarios, vehículos leves, lanchas y equipo agrícola.
	<i>Gasolina de Aviación</i>	Empleada para aviones con motores de pistón.
<b>Nafta Energética</b>		producción de gas canalizado doméstico
<b>Óleo Combustible</b>	<i>Óleo Combustible ATE</i>	
	<i>Óleo Combustible BTE</i>	
	<i>Óleo Combustible Marítimo</i>	Combustible para navíos en general
<b>Queroseno</b>	<i>Queroseno de Iluminación</i>	Utilizado en general como combustible de lámparas.
	<i>Queroseno de Aviación</i>	Combustible para turbinas de aviones.
<b>Asfaltos</b>	<i>Cimientos Asfálticos de Petróleo</i>	Pavimentación
	<i>Asfaltos Diluidos de Petróleo</i>	aspersión en el piso durante la pavimentación
<b>Coque</b>	<i>Coque de Petróleo</i>	Producto de las unidades de coquización de las refinerías.
	<i>Coque Calcinado</i>	Producto de la calcinación del Coque Verde de Petróleo, que pierde humedad y contenido de hidrocarburos livianos.
<b>Gases Licuados no energéticos</b>		materias primas para petroquímica fabricación del caucho sintético
<b>Gases no energéticos</b>	<i>Gases Petroquímicos</i>	
	<i>Gas natural no energético</i>	En fertilizantes, como reductor siderúrgico y en petroquímica.
<b>Gasóleo petroquímico</b>		
<b>Lubricantes</b>	<i>Lubricantes Básicos Nafténicos</i>	Materia prima para la fabricación de óleos lubricantes acabados
	<i>Lubricantes Básicos Parafínicos</i>	Materia prima para la fabricación de óleos lubricantes acabados
	<i>Lubricantes Acabados</i>	Procesados, aditivados o industrializados de forma general, teniendo como materia prima los Lubricantes básicos
	<i>Lubricantes Pre-Industrializados</i>	Son los lubricantes que sufren tratamiento fuera de las unidades de PETROBRAS.

<b>Producto Combustible</b>	<b>Fracción</b>	<b>Aplicación</b>
<b>Nafta no energética</b>	<i>Naftas para Centrales petroquímicas</i>	Aplicaciones petroquímicas diversas.
	<i>Nafta Especial</i>	Nafta para fertilizantes, generación de hidrogeno
	<i>Nafta para otros fines</i>	Aplicaciones diversas en pequeña escala.
<b>Parafinas</b>		Industria de las velas; papeles; lona; baterías; pilas; lácteos; frigoríficos y algunos productos químicos.
<b>Solventes</b>	<i>Solventes Alifáticos</i>	
	<i>Solventes Aromáticos</i>	

**Tabla A1.** Productos y Subproductos combustibles. <http://CEPETRO>

## ANEXO B

### El proceso de Destilación Molecular

#### B.1 Desarrollo del proceso de Destilación Molecular a través de la historia

<b>Autor(es)</b>	<b>Año</b>	<b>Aporte</b>
Langmuir	1913	Tasa de evaporación de alto vacío.
Bronsted and Hevesy	1920	Purificación de Mercurio.
Burch	1928	Purificación de residuos de petróleo no destilables de alto peso molecular.
Hickman	1936	Producción de vitaminas a partir de aceites de pez en un destilador molecular de película descendente.
Hickman	1943	Desarrollo del destilador molecular de película descendente con sistema de raspado.
Hickman and Trevo	1952	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Determinación de factores que influenciaban la tasa de destilación.</li> <li>• Análisis del comportamiento de la destilación a vacío a través de estudios de laboratorio utilizando <b>Pot Still</b>.</li> </ul>
Burrows	1960	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Corrección de la condición ideal de la tasa de evaporación presentada por Langmuir (1913).</li> <li>• Primer modelo del destilador molecular de película descendente.</li> </ul>
Heideger	1962	Corrección de la ley de Langmuir, al considerar la resistencia interfacial para la evaporación.
Greenberg	1972	Primer modelo básico y simplificado del destilador centrífugo.
Holló, <i>et al</i>	1972	Principales aplicaciones de la destilación molecular con énfasis en la obtención de aceites esenciales.
Maa and Tsay	1973	Estudios de la eficiencia del destilador molecular.
Kawala	1974	Demostró experimentalmente que el coeficiente de separación es función de la temperatura que de la composición de la mezcla.
Perry and Chilton	1980	Presentaron una descripción general del proceso de destilación molecular.
Ruckenstein, <i>et al</i>	1983	Análisis de un destilador centrífugo durante la destilación de una mezcla binaria.
Kawala	1983	Modificación del trabajo de Burrows (1960) introduciendo el concepto de propiedad anisotrópica de la fase vapor.
Bose and Parmer	1986	Analizaron la evaporación de un líquido puro en destiladores centrífugos con disco rotatorio.
Bhandarkar and Ferron	1988	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Proporcionaron el primer paso para la caracterización completa de la destilación molecular en alto vacío.</li> <li>• Describieron ecuaciones completas de balances de masa, energía y momentum; además emplearon la ecuación de Langmuir para el cálculo de la tasa de evaporación.</li> </ul>
Kawala and Stephan	1989	Modelo de un destilador molecular de película descendente, empleando la ecuación de Kawala (1983) para el cálculo de la tasa de evaporación.
Kawala	1992	Desarrolló el modelo para el destilador centrífugo modelado en términos de transferencia de masa y calor, pudiendo utilizar la ecuación de la tasa de evaporación de Kawala (1974)
Ishikawa	1992	Desarrolló por primera vez un modelo matemático para el destilador molecular con reflujo.

<b>Autor(es)</b>	<b>Año</b>	<b>Aporte</b>
Lutisan and Cvangros	1995	Estudiaron el efecto de la presión del gas inerte en el proceso de destilación.
Batistella e Maciel	1996(a)	Presentaron los modelos matemáticos y simulaciones de los destiladores de película descendente y centrífugo.
	1996(b)	Mostraron análisis de sensibilidad paramétrica de la destilación molecular para los dos tipos de equipos de destilación (centrífugo y de película descendente).
Batistella e Maciel	1997(a)	Modelamiento y simulación del proceso de destilación molecular usando destiladores centrífugos operando en cascada y en reflujo.
	1997(b)	Mostraron un ejemplo de aplicación de la Destilación molecular: Obtención de carotenos a partir de aceite de palma utilizando un destilador molecular de película descendente.
Batistella e Maciel	1998	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Mostraron los desempeños de los destiladores de película descendente y centrífugo para la concentración de carotenos del aceite de palma.</li> <li>• Fueron mostradas la influencia de la temperatura de operación, concentración y equipamiento en la descomposición de carotenos.</li> </ul>
Batistella, <i>et al</i>	1999	Comparación entre los destiladores moleculares de película descendente y centrífugo.
Batistella, <i>et al</i>	2000	Estudios que incluyeron modelamiento y simulación del proceso de destilación molecular y desarrollo de un simulador bajo condiciones de no idealidad de la fase vapor.
Lutisan	2002	Desarrollaron un modelo matemático complejo de destilación molecular que describe los procesos de transferencia de masa y calor de la película del evaporador y el evaporador, de transferencia de masa entre evaporador y condensador y también de transferencia de calor y masa del filme del condensador y el condensador.

**Tabla B1.** Aportes al proceso de Destilación Molecular a través del tiempo  
Modificado **Batistella**, 1996.

## B.2 Aplicaciones del proceso de destilación molecular

Los intereses sobre el proceso de destilación molecular viene siendo creciente en los últimos años debido a su aplicabilidad en el fraccionamiento, recuperación y purificación de sustancias en la industria de cosméticos, alimentos, plásticos, ceras y papeles, química farmacéutica, aeroespacial y petroquímica (**Myers Vacuum**, 2003).

Las posibles aplicaciones de la destilación molecular son:

- Producción de *vitamina A* a partir de los  $\alpha$ ,  $\beta$  carotenos obtenidos del aceite de palma y del aceite de la fruta de la Palmeira Buriti.
- Producción de la *vitamina E* a partir de los  $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\gamma$ ,  $\sigma$  tocoferóis obtenidos del destilado de la desodorización del aceite de soya (DDOS) .
- Producción de *vitamina K*.
- Completar la destilación de productos industriales sintéticos con puntos de ebullición elevados como plastificantes, dímeros de ácidos grasos, separación de mono y di-glicéridos.
- Participación en etapas de síntesis de productos farmacéuticos como en la producción de ranitidina.
- Preparación de sinnúmeros de cosméticos, como por ejemplo la lanolina y fracciones de alcoholes de lanolina.
- Separación de productos de alto peso molecular derivados del petróleo, como por ejemplo, los aceites de Apiezon.
- Purificaciones y fraccionamiento de los aceites esenciales.
- Purificación de aceites de siliconas de alto peso molecular para bombas de difusión.

A pesar de haber sido desarrollada en la década de los 30, en los Estados Unidos y Europa, la tecnología de la destilación molecular aun es muy poco explorada. Nacionalmente, los trabajos científicos en el campo de la destilación molecular comenzaron a ser desarrollados en el Laboratorio de Desenvolvimiento de Procesos de Separación (LDPS) de la facultad de Ingeniería Química de la UNICAMP con el trabajo de **Batistella** (1996).

### **B.3 Destilador molecular de película descendente**

La Figura B1 presenta una foto del destilador molecular de película descendente, uno de los tipos de destiladores existentes, disponible en LDPS (UNICAMP).



**Figura B1.** Foto en detalle del Destilador Molecular de Película descendente perteneciente al LDPS/FEQ/UNICAMP.

### **B.3.1 Sistemas periféricos**

#### **B.3.1.1 Sistema de alimentación**

El líquido a ser destilado, normalmente está almacenado en tambores, es introducido en el sistema de destilación y sometido a un pre-calentamiento, donde alcanza la temperatura de alimentación necesaria. A seguir, el líquido es sometido a una desgasificación en una cámara anterior al destilador y finalmente, es alimentado en la parte superior del evaporador. La tasa de alimentación del líquido a ser destilado debe ser controlada por medio de una válvula o por una bomba dosificadora.

#### **B.3.1.2 Sistema de agitación**

El evaporador posee un sistema de agitación formado por un disco metálico, localizado en su parte superior y por astas verticales. El material a ser alimentado al evaporador, cae sobre el disco metálico que gira a una alta velocidad y alcanza las paredes internas del evaporador a través de la fuerza centrífuga. A seguir, la fuerza gravitacional produce un flujo descendente de este material a lo largo del evaporador.

El raspado homogéneo y uniforme del líquido a lo largo de la superficie del evaporador es garantizado por un sistema de agitación, constituido por cuatro astas verticales, denominado **Wiper roller system**. La formación de una fina capa de líquido en la superficie del evaporador es fundamental para que el área de evaporación por volumen alimentado sea la máxima posible y para evitar la formación de un gradiente de temperatura.

#### **B.3.1.3 Sistema de colecta de las corrientes efluentes del destilador**

El sistema de colecta de las corrientes efluentes en ese equipo está constituido por dos carruseles, uno destinado a recibir la corriente de residuo y el otro la corriente de destilado. Cada carrusel cuenta con seis tubos colectores en vidrio

que permiten y facilitan el recogimiento de las muestras en condiciones operacionales distintas, sin que el vacío del equipo sea “quebrado”.

#### **B.3.1.4 Sistema para control de temperatura**

El calentamiento de las regiones encamisadas del equipo de destilación molecular es realizado por medio de fluidos térmicos que circulan en el interior de las chaquetas. El calentamiento indirecto del evaporador por medio de fluidos térmicos con continua distribución de calor favorece la separación de los componentes. El controlador de temperatura de los fluidos térmicos es realizado a través de baños térmicos.

#### **B.3.1.5 Sistema de vacío**

Los destiladores moleculares requieren de bombas de alto vacío para operar eficientemente. En virtud de que la presión en el destilador debe ser del orden de  $1 \cdot 10^{-3}$  mmHg y que ninguna bomba puede llegar a esa reducción de presión en una sola etapa, es habitual emplear dos o más bombas de vacío en serie, cada cual, operando a una presión determinada. El vacío final es obtenido con bombas de difusión de Langmuir, tanto en escala de laboratorio como en escala industrial. En la segunda etapa de vacío se utilizan bombas rotativas mecánicas selladas con aceite, las cuales operan con presiones del orden de  $1 \cdot 10^{-1}$  mmHg. A nivel de laboratorio o escala piloto, esas dos etapas de vacío ya son suficientes para una operación eficiente. Para una escala industrial, se acostumbra a utilizar una etapa de vacío, una vez que la cantidad de fluido proporcionado por la alimentación del vacío sea alta.

#### **B.3.2 Procedimientos de partida y parada del módulo de destilación molecular**

Antes de iniciar las operaciones con el módulo de destilación molecular es altamente recomendable familiarizarse con el propio proceso de destilación y a

seguir, con las funciones de cada sistema que lo compone, también con la localización en el panel de todos los indicadores y controladores de cada sistema, además de las claves de accionamiento de las válvulas de la línea de vacío, del **trap** y del sistema de refrigeración.

### **B.3.2.1 Estableciendo las condiciones de vacío para el sistema**

- a. Verificar si el sistema de destilación está limpio e ausente de solventes, como queroseno, tolueno, entre otros. Además no es aconsejable utilizar solventes para limpiar el sistema. Debe ser limpio con aceite lubricante, siempre; estos son inertes y no presentan componentes volátiles. Utilizando solventes, se debe primero pasar aceite lubricante, para remover al máximo tales solventes; en caso contrario el sistema tomará un tiempo considerable para establecer la condición final de vacío.
- b. Cerrar las válvulas de entrada y salida de aire de la bomba difusora (todos los interruptores de las válvulas del sistema están instalados en el panel de control del módulo).
- c. Cerrar todas las válvulas de la línea de vacío del sistema, inclusive las del **trap** y las del “quebra vacío”.
- d. Circular el fluido frío en los **traps**.
- e. Accionar el sistema de refrigeración pre-definido (agua de línea).
- f. Con todas las bombas de circulación del proceso desligadas (entrada y salida separadas) encender la bomba de vacío mecánica.
- g. Abrir la válvula del sistema de desagüe y la de **by-pass** de la difusora.
- h. Encender los dos indicadores de presión y seleccionar para indicar la presión de la cámara de destilación y del desgasificador.
- i. Esperar que la presión del desgasificador y de la cámara de la destilación alcancen niveles de presión de no máximo  $1 \cdot 10^{-3}$  mmHg.
- j. Cerrar la válvula de **by-pass** de la difusora.
- k. Abrir las válvulas de entrada y salida de la difusora.

- l. Encender la bomba difusora después de verificar la disponibilidad del agua en la red suministradora. Si la bomba mecánica no estuviera encendida, la difusora no puede ser accionada.
- m. Verificar la existencia de circulación del agua por la difusora en el tubo de drenaje de esta corriente.
- n. Aguardar a que la presión del sistema alcance niveles de  $1 \cdot 10^{-3}$  mmHg y mientras eso, verificar los pasos para establecer las condiciones iniciales de destilación.

### **B.3.2.2 Estableciendo las condiciones iniciales de destilación**

Observaciones importantes:

- Las condiciones iniciales son dadas por las experiencias anteriores, o por la literatura o por la simulación. En caso de no disponer de una (o más) condición inicial, ajuste para una condición segura y suave del proceso, y vaya incrementando hasta alcanzar el resultado satisfactorio. Las condiciones operacionales pueden ser variadas en el transcurrir del experimento.
- a. Preparar el material a ser estilado y colocarlo en el reservorio, con facilidad para la agitación/calentamiento, anterior a la bomba de alimentación.
  - b. Preparar los recipientes que irán a recibir las corrientes efluentes.
  - c. Ajustar, sin accionar la bomba, la razón de alimentación.
  - d. Ajustar independientemente las temperaturas de los sistemas de calentamiento en los respectivos controladores para los valores requeridos por el proceso. Si no fuese necesario calentar en un determinado sistema, basta con dejarlo apagado.
  - e. Ajustar la temperatura de calentamiento en el evaporador.
  - f. Encender el rotor del sistema de dispersión del evaporador, ajustando la velocidad de rotación requerida.
  - g. Aguardar hasta que todos los indicadores ajustados alcancen su valor de **set-point**.

- h. Verificar si todas las utilidades requeridas están habilitadas y en las condiciones exigidas.
- i. Verificar si la presión de la cámara de destilación alcanzó el valor deseado ( $1 \cdot 10^{-3}$  mmHg).
- j. Encender el interruptor de las bombas y encender el cronometro para controlar el tiempo (todas las bombas de proceso serán accionadas).
- k. Conducir la destilación molecular atentamente, verificando el comportamiento de todas las variables del proceso, inclusive la disponibilidad de las utilidades.
- l. Purgar el **trap** periódicamente, accionado la válvula de purga del **trap** y cerrando después de la terminada la operación.
- m. Interrumpir la destilación molecular cuando fuese necesario, siguiendo los pasos que a continuación se describen.

### **B.3.2.3 Interrumpiendo la destilación molecular**

- a. Apagar el interruptor de la bomba de alimentación del proceso.
- b. Esperar que cesen los flujos de materia por las tuberías efluentes (destilado y concentrado).
- c. Ajustar todos los sistemas de calentamiento activados para valor de 100 °C y apagar posteriormente.
- d. Apagar los motores del evaporador y del sistema de calentamiento del mismo.
- e. Cerrar todas las válvulas de la línea de vacío que están abiertas, con excepción de la válvula de circulación de agua en el sistema de vacío (el enfriamiento de la difusora debe ser mantenido por un tiempo adicional de 15 minutos antes de apagar la bomba difusora).
- f. Apagar las bombas de vacío mecánica y la difusora.
- g. Apagar la unidad o sistema de refrigeración.
- h. Apagar el sistema de refrigeración del proceso si estuviera accionado.
- i. Después de 15 minutos de ocurrido el apagamiento de la bomba difusora, interrumpir la circulación de agua por la difusora.
- j. Verificar de que nada quedó encendido.

#### **B.3.2.4 Quebrando el vacío**

Si fuera necesario hacer algún mantenimiento en el módulo, se procede con la admisión de la presión atmosférica al sistema por los pasos que abajo se describen.

- a. Abrir las válvulas “quebra-vacío”, instaladas anteriormente al **trap**.
- b. Proceder con cualquier mantenimiento, limpieza, descarga etc..
- c. Cerrar las válvulas “quebra-vacío”.

Apague el modulo de la red de energía eléctrica y apague el módulo de la red de agua. Así, el módulo se encontrará en **stand-by** y estará listo para una nueva operación.

#### **B.3.2.5 Cuidados y mantenimiento del módulo de destilación molecular**

Para una vida útil larga del destilador y sus componentes, algunos cuidados y operaciones de mantenimiento, es necesario:

- a. Respete siempre los pasos descritos en el numeral “Procedimientos de partida y parada del módulo de destilación molecular”.
- b. Nunca admita presión atmosférica en la bomba difusora cuando estuviera caliente.
- c. Nunca admita presiones mayores de  $1 \cdot 10^{-3}$  mmHg en la bomba difusora cuando esta estuviera caliente, durante un experimento y otro. Siempre separe antes de ocurrir esto, cerrando ambas válvulas, de entrada y salida de este equipo.
- d. Nunca deje faltar el agua de enfriamiento en la bomba difusora cuando esté en funcionamiento.
- e. Siempre respete los 15 minutos de enfriamiento de la bomba difusora en seguida de su parada.
- f. Verifique que el sistema de refrigeración esté adecuadamente conectado para la finalidad requerida para cada experimento.
- g. Preserve siempre seco las mediciones del panel de control.
- h. Cualquier ruido diferente en el módulo, debe ser cuidadosamente analizado.

## **ANEXO C**

### **Caracterización de las corrientes de destilado y residuo obtenidas**

#### **C.1 Análisis elemental**

El análisis elemental (AE) consiste en la combustión de la muestra en un horno a temperaturas elevadas con atmósfera controlada de oxígeno y en la separación de los óxidos formados por cromatografía gaseosa. Los resultados son comparados a un patrón de composición conocida y analizados por un programa integrador que relaciona el área de los picos obtenido en los cromatogramas con la composición centesimal de la muestra.

La realización de los experimentos de análisis elemental proporcionan resultados en porcentajes de cantidad de carbono (C), hidrógeno (H) y nitrógeno (N) y en algunos equipos, hasta el mismo azufre presente en la muestra y será utilizada para determinar el porcentaje de hidrógeno y carbono para el cálculo de la razón hidrógeno/carbono (H/C) utilizada para caracterizar las fracciones de petróleo. El equipo utilizado para la realización de esos análisis fue el *Analizador Elemental de marca Elmer modelo 2400*.

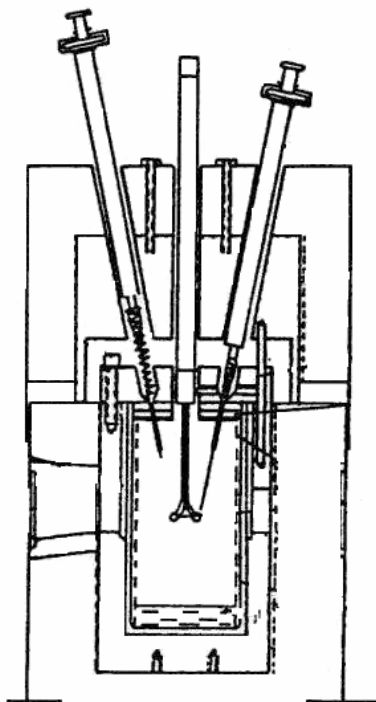
#### **C.2 Osmometría de presión de vapor**

La osmometría de presión de vapor es una técnica diferencial termoeléctrica donde lo que ocurre es una pequeña variación de la temperatura debido a las diferentes tasas de evaporación del solvente antes de la adición de gotas de soluciones de concentraciones diferentes en los termistores que están en equilibrio sobre atmósfera saturada por el vapor del solvente.

El osmómetro posee dos circuitos termistores (Figura C1) que sufren variación de la resistencia proporcional a la variación de la temperatura en que,  $\Delta R$  es la

variación de la resistencia,  $R_o$  es una resistencia de referencia,  $\alpha$  una constante de proporcionalidad y  $\Delta T$  es la variación de temperatura.

$$\Delta R = R_o \alpha \Delta T \quad (\text{Ec. C4})$$



**Figura C1.** Esquema del Osmómetro de Presión de vapor disponible en el laboratorio de Química (IQ) de la UNICAMP

Siendo así, en un ambiente saturado por el solvente, se gotea una pequeña cantidad de solvente en dos termistores y en el otro se gotea la solución del mismo solvente que satura el ambiente con concentración másica conocida del soluto para el cual se desea determinar el peso molecular. En este ensayo, al inyectar una pequeña gota de solución en uno de los dos termistores ocurrirá un pequeña perturbación del equilibrio termodinámico que causa una disminución de la presión de vapor y la condensación del vapor que satura el ambiente envuelta del volumen de solución que circunda el termistor, generando caídas de temperatura y en la resistencia, de acuerdo con la ecuación anterior.

En los análisis de VPO son hechas lecturas de diferencia de potencial ( $\Delta s$ ) y como la corriente ( $i$ ) es establecida, se puede determinar la variación de la resistencia (leída en Ohmio).

$$\Delta s = i\Delta R \quad (\text{Ec. C5})$$

Y consecuentemente, por la ecuación (C4)

$$\Delta s = iR_o\alpha\Delta T \quad (\text{Ec. C6})$$

La VPO para la determinación del peso molecular es una técnica relativa, pues envuelve el uso de una sustancia de peso molecular conocida como referencia. El peso molecular es determinado por la relación entre dos constantes calculadas, la de la sustancia de referencia (patrón primario) y la de la sustancia que se desea determinar el peso molecular.

Para el patrón primario, se recomienda emplear una sustancia de peso molecular conocida, con alto grado de pureza y químicamente estable en las condiciones de operación del ensayo. La constante  $K_p$  a ser obtenida para el patrón primario envuelve unidades en bases molares y es extraída de las curvas de  $\Delta s$  (tensión) en función de la concentración molal el soluto  $w_i$ . En este caso, la concentración (C) es expresada como  $w_p$  (concentración molal del patrón en  $\text{mol}/\text{Kg}$ ) y el peso molecular  $\overline{M}_n$  queda incluida en la nueva constante  $K_p$ , conforme la ecuación (C.7).

$$K_p = \frac{K_i}{\overline{M}_n} \frac{1}{\rho} \quad (\text{Ec. C7})$$

La constante  $K_p$  puede ser determinada de los datos experimentales de dos formas:

- Por la inclinación de la curva  $\Delta S$  Vs  $w_p$  ;
- O por la extrapolación para la dilución infinita ( $w_p \rightarrow 0$ ) de la curva  $\frac{\Delta S}{w_p}$  Vs  $w_p$ , en este caso la constante es determinada por la intersección:

$$K_p = \left( \frac{\Delta S}{w_p} \right)_{w_p \rightarrow 0} \quad (\text{Ec. C8})$$

$K_p$  es la constante determinada por el intercepto.

De esta forma similar al cálculo de la constante del patrón primario, es realizado al cálculo de la constante para la sustancia que se desea determinar el peso molecular (de la muestra). En este caso, la constante de la muestra envuelve unidades másicas ( $K_a$ ), debido a la concentración puede ser expresada en unidades másicas ( $X_a$ ) en  $\frac{\text{g de soluto}}{\text{Kg de solvente}}$ .

$$K_a = \left( \frac{\Delta S}{X_a} \right)_{X_a \rightarrow 0} \quad (\text{Ec. C9})$$

Las constantes  $K_p$  y  $K_a$  calculadas por el intercepto son obtenidas de las curvas que representan la variación de la señal eléctrica en función de la concentración de especies en solución.

El peso molecular es obtenido por la razón entre dos constantes, la constante del patrón y la constante de la muestra, como se muestra en la ecuación (C10).

$$\overline{M}_n = \frac{K_p}{K_a} \left( \frac{\text{g}}{\text{mol}} \right) \quad (\text{Ec. C10})$$

Los pesos moleculares medios de las corrientes del destilado y residuo obtenidas por medio del proceso de destilación molecular fueron determinados a través de la

VPO. El equipo empleado en los análisis fue un osmómetro de marca Knauer, de origen alemán. La temperatura mantenida en la cámara del osmómetro fue de 65°C. El patrón utilizado, dibenzoila proporcionada por la Kodak, está con una alta pureza. El tolueno utilizado fue de marca Merck con una pureza mayor del 99,5%.

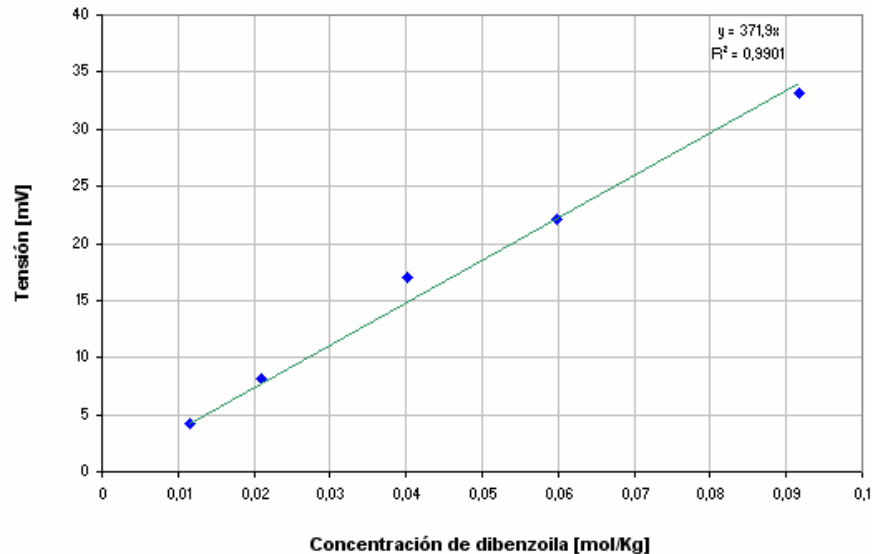
La primera etapa para la determinación del peso molecular constituyó la escogencia de la sustancia utilizada como referencia (patrón). El manual que acompaña el osmómetro de presión de vapor presenta una tabla en que consta el rango de temperatura ideal y la sustancia de referencia apropiada para cada solvente. El solvente utilizado fue tolueno, debido al indicativo de ser un buen solvente para derivados de petróleo y la sustancia utilizadas como patrón en tolueno es la dibenzoíla.

La dibenzoíla es una sustancia que satisface todas las cualidades necesarias como patrón en experimentos de osmometría de presión de vapor y, todavía, en los tratamientos de los datos experimentales fue empleado el método de regresión lineal que determina las constantes de los coeficientes angulares de las curvas de tensión vs concentración.

El procedimiento inicial fue la construcción de la curva de calibración en que se utilizó la dibenzoíla como patrón. La curva obtenida es exhibida en la Figura C2 y la muestra la señal eléctrica (lectura en el osmómetro de presión de vapor, esto es, tensión (mV)) como función de la concentración de dibenzoíla en tolueno.

En todos los experimentos, fueron realizadas por lo menos cuatro determinaciones para cada punto experimental, siendo que ese punto es representado por la medida de las determinaciones.

La constante de calibración del patrón de benzoíla fue calculada utilizando el método de regresión lineal mostrado en la Figura C2. El cálculo de la constante resultó en  $K_p = 371,9 \text{ Kg}^* \text{mV} / \text{mol}$  y con coeficiente de correlación ( $R$ ) igual a 0,9901.

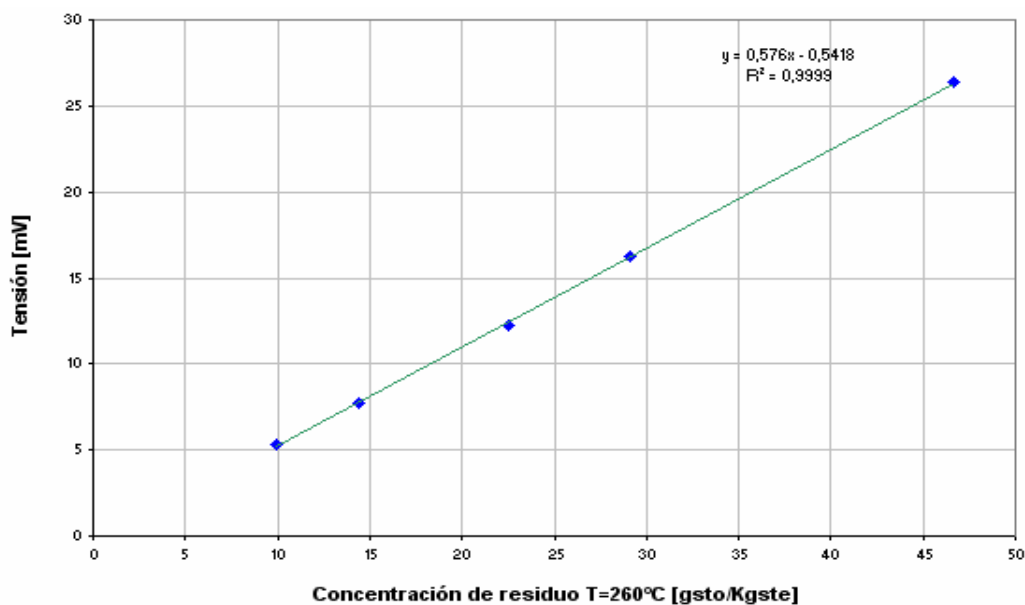


**Figura C2.** Curva de calibración para la determinación de la constante del patrón,  $K_p$ .

La Figura C3 representa las medidas de tensión en función de la concentración másica de la muestra de la corriente de destilado obtenida por medio de la destilación molecular a  $260^\circ\text{C}$  a partir del residuo de vacío de  $400^\circ\text{C}^+$  del petróleo "Gama+Sigma".

La constante de calibración de la muestra del destilado ( $T_{DM} = 260^\circ\text{C}$  a partir del residuo de vacío Omega  $560^\circ\text{C}$ ) fue calculada utilizando el método de regresión lineal mostrado en la Figura C3. El cálculo de la constante resultó en  $K_a = 0,576 \text{ g}^* \text{mV} / \text{Kg}$  y con coeficiente de correlación ( $R$ ) igual a 0,9999.

Otras curvas semejantes a la mostrada en la Figura C3 fueron realizadas para cada una de las muestras a las que se les deseaba medir el peso molecular.



**Figura C3.** Curva de calibración para la determinación de la constante de la muestra,  $K_a$ , de residuo de 260 °C producto de la destilación molecular del residuo de vacío del petróleo “Gama+Sigma”.

Los resultados de los pesos moleculares medidos por osmometría de presión de vapor para las diferentes muestras son mostrados en la Tabla 15 del capítulo 5.

Siendo así, para las determinaciones de los pesos moleculares medidos por osmometría, se debe inicialmente, hacer una curva de calibración de un patrón de peso molecular conocido. Esa curva es hecha por medio de la preparación de las soluciones de 6 concentraciones (representadas por **C**) de patrón y 4 a 10 medidas de la señal (cada una dura 3 minutos) para cada concentración y es determinada la media de los valores leídos para cada **C**. A partir de esos datos, es realizada entonces la curva señal Vs concentración y se determina el coeficiente anular del patrón (constante del patrón ( $K_p$ )).

En seguida, es realizada una curva de la muestra a ser analizada. Esa curva es hecha por medio de la preparación de soluciones de 5 concentraciones diferentes y 4 a 10 medidas de señal (cada una dura 3 minutos) para cada concentración y

es determinada la media de los valores leídos para cada una de ellas. A partir de esos datos, es hecha una curva de tensión vs concentración y se determina el coeficiente de la muestra (constante de la muestra ( $K_a$ )). El peso molecular medio es determinado entonces por la razón  $K_p/K_a$  (ecuación C10).

### **C.3 Densidad ISO 12185 y ASTM D-70**

Los métodos para la determinación de densidad de las muestras obtenidas por medio de la destilación molecular utilizados fueron ISO 12185 (muestras de destilados) y ASTM D-70 (muestras de residuo), ambos de acuerdo con las especificaciones para el petróleo.

La determinación de la densidad por el picnómetro (ASTM D-70) consiste en pesar determinado volumen de muestra a temperatura controlada. Se pesa, enseguida, igual volumen de un patrón, en este caso, agua, en las mismas condiciones. La relación entre las masas obtenidas representa la densidad de la muestra.

### **C.4 Método SARA ASTM D-4124**

Este ensayo es usado para determinar la cantidad de saturados (S), aromáticos (A), resinas (R) y asfaltenos (A) presentes en la muestra y por eso, es comúnmente llamado método SARA. Además de proporcionar un conocimiento más detallado de las cantidades de diferentes tipos de moléculas presentes permite también, validar la posible aplicación como asfalto.

### **C.5 Metales ASTM D-1193, D-5184 y N-1612**

Estos ensayos son usados para determinar la cantidad de metales presentes en las muestras obtenidas y son de gran importancia pues conociendo la cantidad de metales presentes se torna posible determinar los futuros problemas que puedan surgir con las incrustaciones en reactores y tuberías utilizadas en el

procesamiento, evitando también problemas de envenenamiento de catalizadores que vienen a ser utilizados.

### **C.6 Método para la determinación de Asfáltenos ASTM D-6560**

Este ensayo es usado para determinar la cantidad de asfáltenos presentes en las muestras aquí obtenidas. Estos son sustancias orgánicas de mayor peso molecular y poseen la más alta relación C/H presente en el crudo y productos de petróleo que contienen material residual. Ellos pueden dar problemas durante el almacenamiento y manejo si la suspensión de las moléculas de asfáltenos es perturbada como consecuencia del exceso de la tensión o la incompatibilidad. Ellos son las últimas moléculas que se queman completamente en un producto y que por tanto pueden convertirse en un indicador de la formación de negro de humo.

### **C.7 Método para la determinación de azufre ASTM D-4294 o D-1552**

Estos ensayos son utilizados para determinar la cantidad de azufre presente en las muestras provenientes del destilador molecular. El ensayo ASTM D-4294 es utilizado comúnmente, pero cuando se posee apenas una pequeña cantidad de muestra, se utiliza el método de ensayo ASTM D-1552. La determinación de azufre es importante porque, de modo general, los compuestos sulfurados son venenosos para catalizadores, tóxicos producidos por la combustión de gases contaminantes en la atmósfera, los cuales en medio acuoso forman, por ejemplo,  $H_2SO_4$ , que es un compuesto corrosivo.

### **C.8 Penetración ASTM D-5**

Este ensayo es usado para medir la consistencia de las muestras provenientes de la corriente de residuo del destilador molecular. La penetración es la distancia en décimos de milímetro que una aguja padronizada penetra verticalmente en una muestra de material, bajo condiciones establecidas de carga, tiempo y temperatura.

### **C.9 Determinación de la Viscosidad ASTM D-4402**

La viscosidad caracteriza el comportamiento de escurrimiento del producto e representa la resistencia opuesta por un fluido a la deformación bajo la acción de una fuerza. El método ASTM D-4402 es utilizado para determinar la viscosidad aparente y puede ser realizado a temperaturas entre 38 y 260 °C. El equipo utilizado para ese ensayo es un viscosímetro rotacional.

### **C.10 Punto de ablandamiento ASTM D-36**

Como las muestras provenientes de la corriente de residuo ablandan gradativamente a medida que la temperatura aumenta, como los cimientos asfálticos de petróleo, es necesario determinar el punto de ablandamiento por medio de un procedimiento arbitrario, pero en condiciones bien definidas, para que pueda ser reproducido. Los ensayos ASTM D-36 consisten en la determinación de la temperatura en que una esfera de acero atraviesa un cuerpo de prueba constituido de un disco de muestra contenido en un anillo metálico. La muestra es fundida e moldeada en un anillo padronizado. Sobre la muestra moldeada en el anillo, una bola de acero padronizada es asentada, y el conjunto es calentado hasta que la bola descienda de nivel y alcance una placa de referencia, por la deformación de la muestra contenida en el anillo.

## ANEXO D

### Resultados de las pruebas preliminares de la destilación molecular del lubricante neutro medio

Para la determinación del número de experimentos se usó un diseño experimental de  $2^2$ . Las variables independientes fueron: la temperatura del condensador, temperatura de la alimentación, temperatura del residuo, agitación, el tiempo de recolección, la razón de alimentación y la temperatura del evaporador. El rendimiento del lubricante medido como la cantidad de destilado obtenido (Tabla D2) fue validado considerando dos niveles de la variable temperatura del evaporador, las demás permanecieron constantes. Las condiciones de operación están descritas en la Tabla D1.

N° ENSAYO	VARIABLES						
	$T_{a\text{ alimentación}}$ (°C)	$T_{\text{Condensador}}$ (°C)	Tiempo de recolección (min)	$T_{\text{Residuo}}$ (°C)	Agitación rpm	Flujo ml/h	$T_{\text{Evaporador}}$ (°C)
1	90	60	20	90	250	500	120
2	90	60	20	90	250	500	150
3	90	60	20	90	250	500	180
4	90	60	20	90	250	500	210

**Tabla D1.** Condiciones de operación de los ensayos con el lubricante neutro medio.

TEMPERATURA (°C)	% DESTILADO	% RESIDUO
120	6,04	93,96
150	31,13	68,87
180	78,51	21,49
210	92,96	7,04

**Tabla D2.** Rendimientos del lubricante neutro medio.

Se puede observar que conforme la temperatura del evaporador aumenta, los rendimientos del destilado también aumentan para una razón de alimentación constante.

## ANEXO E

### Análisis Estadístico

#### E.1 Análisis gráfico del efecto de la temperatura de la destilación molecular

Según los resultados presentados en la Tabla 8, el efecto de la temperatura (temperatura del evaporador o temperatura de la destilación molecular) es significativo, lo que indica que el rendimiento del destilado será afectado si este valor cambia. En la Figura E1 se hace un análisis de los efectos de forma gráfica a través del Gráfico Pareto. En él es considerado el valor máximo de **p-level = 0.05**, es decir, que existe una probabilidad de 5% de que la relación entre las variables observadas sea significativa siempre que su valor de p calculado fuera mayor que 0,05. En el mismo gráfico son mostrados los valores de  $t_2$  de cada efecto y se compara con el valor de  $p$  (línea roja discontinua), los efectos con  $t_2$  debajo de la línea no son significativos. En nuestro caso se confirma que solo es significativo el efecto de la temperatura.

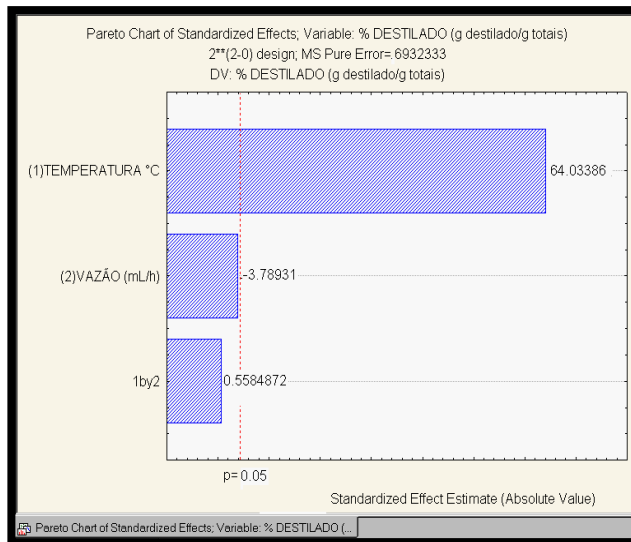


Figura E1. Gráfico pareto de los efectos estimados

## E.2 Análisis de varianza

A través del análisis de la varianza se validó numéricamente la calidad del ajuste del modelo a los datos experimentales. Para ello, se descompondrán algebraicamente los desvíos de las respuestas observadas en relación a la media global, como se expone en la ecuación E1

$$\left( \% D_i - \% \overline{D}_i \right) = \left( \% \widehat{D}_i - \% \overline{D}_i \right) + \left( \% D_i - \% \widehat{D}_i \right) \quad (\text{Ec. E1})$$

La primera parte a la derecha representa el desvío de la previsión hecha en relación a la media global. La segunda parte es la diferencia entre el valor observado y el valor previsto. En un modelo bien ajustado, esta diferencia debe ser pequeña. Al elevar la ecuación de la descomposición de los desvíos al cuadrado y hacer la sumatoria sobre los puntos, se obtiene la ecuación E2:

$$\sum \left( \% D_i - \% \overline{D}_i \right)^2 = \sum \left( \% \widehat{D}_i - \% \overline{D}_i \right)^2 + \sum \left( \% D_i - \% \widehat{D}_i \right)^2 \quad (\text{Ec. E2})$$

Estas sumas en torno de los desvíos son llamadas sumas cuadráticas,  $SQ$ , así, se puede escribir:

$$SQ_{T(\text{En Torno a la Media})} = SQ_{R(\text{Debida a la Regresión})} + SQ_{r(\text{Residual})} \quad (\text{Ec. E3})$$

Cuanto mayor fuera la fracción descrita por la ecuación de regresión, mejor será el ajuste del modelo, el que podemos cuantificar por medio de la siguiente razón:

$$R^2 = \frac{SQ_R}{SQ_T} \quad (\text{Ec. E4})$$

donde  $R^2$  es llamado coeficiente de determinación del modelo y cuanto mas cerca de uno (1) estuviese  $R^2$ , mejor es el modelo. A cada suma cuadrática está asociado un número de grados de libertad, que indica cuantos valores independientes envolviendo las  $n$  observaciones son necesarios para determinarla: para  $SQ_T$  el número de grados de libertad es  $(n-1)$ ; para  $SQ_R$  es

$(p-1)$  y para  $SQ_r$  es  $(n-p)$ , donde  $n$  es el número de observaciones y  $p$  es el número de parámetros estimados en el modelo. Dividiendo las sumas cuadráticas por sus respectivos grados de libertad se obtienen las llamadas medias cuadráticas ( $MQ_r$ 's). Los cálculos envueltos en el análisis de varianza pueden ser resumidos en una tabla, la que es llamada **ANOVA** (Tabla de Análisis de Varianza), que se presenta en la Tabla E1:

Fuente de variación	Suma cuadrática	Número de grados de libertad	Media Cuadrática
Regresión	$\sum (\% \widehat{D}_i - \% \overline{D}_i)^2$	$p-1$	$MQ_R = SQ_R$
Residuos	$\sum (\% D_i - \% \widehat{D}_i)^2$	$n-p$	$MQ_r = \left( \frac{SQ_r}{n-2} \right) = s^2$
Total	$\sum (\% D_i - \% \overline{D}_i)^2$	$n-1$	

**Tabla E1.** Representación de la tabla ANOVA

Considerando que los errores siguen una distribución normal, pueden ser usadas las medias cuadráticas para probar si la ecuación del modelo experimental (Ecuación 2, presentada e este trabajo) es estadísticamente significativa. Cuando  $b_1 = 0$ , es decir, cuando no halla relación entre  $T_i$  y  $\%D_i$  se puede demostrar que la razón entre las medias cuadráticas  $MQ_R / MQ_r$ , sigue una distribución  $MQ_R / MQ_r = F_{1,n-2}$ , donde 1 y  $n-2$  son los grados de libertad de cada media cuadrática. Se puede probar esta hipótesis nula comparando el valor calculado de  $MQ_R / MQ_r$  con el valor tabulado de  $F_{1,n-2}$  en el nivel de confianza deseado (Tabla. A.4, **BRUNS et al.**, 2003). Si  $MQ_R / MQ_r > F_{1,n-2}$ , tenemos una evidencia estadística para creer en una relación lineal entre las variables indicadas arriba y cuanto mayor es el valor de  $MQ_R / MQ_r = F_{1,n-2}$  mejor<sup>2</sup>. La Tabla ANOVA definida para el modelo en estudio se muestra en la Tabla E2:

Fuente de variación	Suma cuadrática	Número de grados de libertad	Media Cuadrática
Regresión	443,51	1	443,51
Residuos	3,39	3	1,13
Total	446,90	4	

**Tabla E2.** Tabla ANOVA para los resultados obtenidos de la destilación molecular del residuo de vacío de 400°C<sup>+</sup> del petróleo "Gamma+Sigma"

El valor de

$$R^2 = \frac{SQ_R}{SQ_T} = \frac{443,51}{446,90} = 0,9924 \quad (\text{Ec. E5})$$

Significa que 99.24 % de la variación total en torno de la media es explicada por la regresión mientras que para los valores de residuo queda apenas 0,76%. El valor de  $F_{1,3}$  para el 95 % de confianza, leído en la Tabla A.4 es 10,13. Comparando este valor con el valor de la relación

$$\frac{MQ_R}{MQ_r} = \frac{443,51}{1,13} = 392,49 \quad (\text{Ec. E6})$$

Se observa que la condición  $\frac{MQ_R}{MQ_r} > F_{1,n-2}$  se cumple satisfactoriamente, lo que significa que nuestra ecuación es altamente significativa.

## ANEXO F

### Estudio para la extensión de las curvas PEV

En este estudio las curvas PEV fueron extendidas partiendo de los resultados de temperatura y porcentaje de destilado obtenidos por medio de la destilación molecular, siendo que los valores de temperatura fueron convertidos en valores de temperatura atmosférica equivalente (TAE) utilizando la correlación de la ASTM D-1160. La correlación ASTM D-1160 es válida para sistemas donde ocurren equilibrios de fases, entre tanto, en el proceso de destilación molecular no hay esencialmente equilibrio de fases (proceso de no equilibrio) además de operar a presiones mil veces menores. Sin embargo, se considera las ecuaciones de la norma ASTM D1160 (ecuación 24-capítulo 7), para la realización de un abordaje preliminar e innovativo de la extensión de las curvas PEV.

$$TAE = \frac{748,1 * A}{\frac{1}{T} + 0,3861 * A - 0,00051606} - 273,1 \quad (\text{Ec. F1})$$
$$A = \frac{5,9991972 - (0,9774472 * \text{Log}P)}{2663,129 - (95,76 * \text{Log}P)}$$

Donde:

$TAE$  : Temperatura atmosférica equivalente ( $^{\circ}C$ )

$T$  : Temperatura de vapor observada ( $K$ )

$P$  : Presión del sistema observada ( $mmHg$ )

Partiendo del uso de esta metodología, fue posible extender las curvas PEV de los residuos estudiados en esta tesis, sirviendo como un primer análisis de cuanto sería la ganancia probable en porcentaje de destilado acumulado en el procesamiento de los mismos, caso de la destilación molecular fuese utilizada.

Temperatura del Destilador Molecular (°C)	Temperatura Atmosférica Equivalente TAE (°C)
80	381
85	388
90	396
95	403
100	411
105	418
110	425
115	433
120	440
125	447
130	454
135	461
140	468
145	475
150	482
155	489
160	496
165	503
170	510
175	517
180	523
185	530
190	537
195	543
200	550
205	557
210	563
215	570
220	576
225	583
230	589
235	596
240	602
245	608
250	615
255	621
260	627
265	633
270	640
280	652
285	658
290	664
295	670
300	676
305	682
310	688
315	694
320	700
325	706
330	712
335	717
340	723

**Tabla F1.** Conversión aproximada de las temperatura usadas en el destilador molecular de película descendente para la temperatura atmosférica equivalente utilizando la correlación de la norma ASTM D-1160 (ecuación 24-capítulo 7) para una presión de  $1 \cdot 10^{-3}$  mbar.