

**DESARROLLO DE UNA HERRAMIENTA COMPUTACIONAL PRELIMINAR  
PARA PREDECIR LA CALIDAD Y RENDIMIENTO DEL PROCESO DE  
ELABORACION DE BASES LUBRICANTES Y CERAS PARAFINICAS EN  
FUNCION DE LA CALIDAD DEL CRUDO PROCESADO**

**CLAUDIA CATALINA TORRES MORENO**

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

**2009**

**DESARROLLO DE UNA HERRAMIENTA COMPUTACIONAL PRELIMINAR  
PARA PREDECIR LA CALIDAD Y RENDIMIENTO DEL PROCESO DE  
ELABORACION DE BASES LUBRICANTES Y CERAS PARAFINICAS EN  
FUNCION DE LA CALIDAD DEL CRUDO PROCESADO**

**CLAUDIA CATALINA TORRES MORENO**

**Trabajo de investigación presentado como requisito parcial para optar el  
título de *Magíster* en Ingeniería química**

**Codirectores**

**MARIO ÁLVAREZ, PhD.**

**Profesor titular Universidad Industrial de Santander, UIS**

**EDGAR FRANCISCO PANTOJA, Msc.**

**Instituto Colombiano del Petróleo, ICP**

**UNIVERSIDAD INDUSTRIAL DE SANTANDER  
FACULTAD DE INGENIERÍAS FÍSICOQUÍMICAS  
ESCUELA INGENIERÍA QUÍMICA  
BUCARAMANGA**

**2009**

*Gracias a Dios por todas las bendiciones y oportunidades que me ha regalado en la vida, a mis padres y hermanos por su amor, educación y apoyo incondicional, y a mis amigas Bibiana y Sandra por la paciencia, compañerismo y buenos momentos durante esta etapa de nuestras vidas.*

*Catalina*

## TABLA DE CONTENIDO

	<b>Pág.</b>
INTRODUCCION	1
1. FUNDAMENTACIÓN TEÓRICA	4
1.1 PRINCIPALES CARACTERÍSTICAS DE LAS BASES LUBRICANTES Y CERAS PARAFÍNICAS	4
1.1.1 Relación Viscosidad -Temperatura	4
1.2 APLICACIÓN DEL SISTEMA SI/GI EN ESQUEMAS PARAFÍNICOS.	9
1.3 GENERALIDADES DEL PROCESO DE ELABORACIÓN DE BASES LUBRICANTES Y CERAS PARAFÍNICAS:	13
1.3.1 Destilación	14
1.3.2 Desasfaltado con Propano	14
1.3.3 Desparafinado	15
1.3.4 Extracción de aromáticos	15
1.4 CARACTERÍSTICAS DE LA CARGA AL ESQUEMA PARAFÍNICO	16
1.5 MODELAMIENTO Y ESTIMACIÓN DE PARÁMETROS	18
1.5.1 Estimación de Parámetros	19
1.5.2 Validación del modelo	19
2. METODOLOGIA	20
2.1. CARACTERIZACION FISICOQUIMICA DE LA CARGA AL TREN PARAFÍNICO	21
2.2. PROGRAMACIÓN Y ELABORACIÓN DE PRUEBAS EXPERIMENTALES EN PLANTA PILOTO.	22
2.3. ESTUDIO DE CORRELACIONES EXISTENTES	26

2.4. DESARROLLO DE CORRELACIONES	26
2.4.1. Calculo Del Peso Molecular (MW) Desde La Norma ASTM D2502	26
2.5 METODOLOGÍA PARA LA ESTIMACIÓN DE PARÁMETROS DEL SISTEMA SI/GI.	28
2.5.1 Función Objetivo Seleccionada	28
2.5.2 Estimación De Los Parámetros	29
2.6. CONSTRUCCIÓN DEL MODELO DE SIMULACIÓN Y PREDICCIÓN DE RENDIMIENTOS:	30
3. RESULTADOS Y DISCUSION	31
3.1. DETERMINACIÓN DE LAS CARACTERÍSTICAS FISICOQUÍMICAS DE LOS CRUDOS ZULIA, HCT, CAÑO LIMÓN Y CUPIAGUA.	31
3.2. CALCULO DE LOS ÍNDICES CARACTERÍSTICOS DE LA ESTRUCTURA QUÍMICA Y TAMAÑO MOLECULAR (SI Y GI) DE LOS CRUDOS ZULIA, HCT, CAÑO LIMÓN Y CUPIAGUA DESDE CORRELACIONES EXISTENTES.	32
3.3. AJUSTE DE LAS CORRELACIONES DEL SISTEMA SI/GI DE ÍNDICES DE LA ESTRUCTURA QUÍMICA Y TAMAÑO MOLECULAR (SI Y GI) AL ESQUEMA PARAFÍNICO NO CONVENCIONAL Y LAS CARACTERÍSTICAS FISICOQUÍMICAS DE LOS CRUDOS ESTUDIO.	37
3.3.1. Calculo De Peso Molecular Desde La Norma ASTM D2502	38
3.3.2. Nuevos parámetros para el sistema SI/GI	39
3.4. NUEVO CONJUNTO DE CORRELACIONES DE LOS ÍNDICES CARACTERÍSTICOS DE LA ESTRUCTURA QUÍMICA Y TAMAÑO MOLECULAR (SI Y GI) PARA LOS CRUDOS Y PRODUCTOS DEL ESQUEMA PARAFÍNICO ECOPEPETROL.	45
3.5. PREDICCIÓN DE RENDIMIENTOS Y PRINCIPALES CARACTERÍSTICAS DE LOS PRODUCTOS DEL ESQUEMA PARAFÍNICO NO CONVENCIONAL.	47
3.5.1 Relación De Rendimientos De Productos Vs Índice De Estructura Química Si Y Tamaño Molecular Gi	47
3.5.1.1. Productos obtenidos en el proceso de desparafinado	48

3.5.2. Cálculo De Viscosidad E Índice De Viscosidad	55
3.5.2.1. Cálculo De Viscosidad E Índice De Viscosidad	55
3.5.2.2. Estudio De La Relación Entre El Índice De Viscosidad Del Refinado Y El Gi Del Destilado Parafínico	63
3.5.3. Planteamiento Del Balance De Masa Del Proceso	67
3.5.3.1 Gráfica SI/GI	70
4. CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES	72
RECOMENDACIONES	74
BIBLIOGRAFÍA	75
ANEXOS	77
Anexo A. Códigos de programación en MATLAB utilizados en el modelo	78

## LISTA DE TABLAS

	<b>Pág.</b>
Tabla 1. VI y Contenido de cera en VGO para varios crudos	10
Tabla 2. Análisis realizados a los crudos y a sus destilados	21
Tabla 3. Condiciones de operación del Proceso de Desparafinado ICP	23
Tabla 4. Condiciones de operación de la extracción líquido - líquido	24
Tabla 5. Caracterización de los Productos del proceso de elaboración de Parafinas y Bases Lubricantes.	24
Tabla 6 principales propiedades de los crudos Zulia, Cupiagua, Caño – Limón y HCT	31
Tabla 7. Valores de los índices característicos de la estructura química y tamaño molecular, peso molecular e Índice de Viscosidad para los crudos estudio desde las correlaciones propuestas por Baylé	34
Tabla 8. Diferencias entre los procesos	37
Tabla 9. Pesos Moleculares calculados mediante la norma ASTM D 2502	38
Tabla 10. Nuevos Parámetros para el sistema SI/GI	40
Tabla 11. Valores de los índices característicos de la estructura química SI y tamaño molecular GI, peso molecular e Índice de Viscosidad para los crudos estudio desde los nuevos parámetros.	40
Tabla 12. Comparacion entre SI del destilado y el SI del desparafinado	43
Tabla 13. Comparacion entre SI del desparafinado y el SI del Refinado	44
Tabla 14. Clasificación de crudos empleando el sistema SI/GI	44
Tabla 15. Viscosidades a 100 C y 40 C medidas vs calculadas	56
Tabla 16. Correlaciones de el SI del destilado Parafínico con Rendimientos de Productos, $Vk_{100}$ , $Vk_{40}$ , e Índice de Viscosidad (VI)	65
Tabla 17. Correlaciones de el SI del destilado Parafínico con Rendimientos de Productos, $Vk_{100}$ , $Vk_{40}$ , e Índice de Viscosidad (VI)	67

## LISTA DE FIGURAS

	<b>Pág.</b>
Figura 1. VI de especies con igual peso molecular.	6
Figura 2. VI de especies peso molecular diferente	7
Figura 3. VI para especies con diferente $V_k100$	7
Figura 4. SI como mejor indicador de estructura que el VI	8
Figura 5. El GI refleja el peso molecular mejor que el VI	9
Figura 6. Esquema Parafínico Convencional	11
Figura 7. Esquema Parafínico no Convencional	11
Figura 8. Metodología	20
Figura 9. Metodología de calculo de Peso Molecular por la norma ASTM D 2502	27
Figura 10. Peso Molecular Referencia (ASTM D 2502) vs Peso Molecular calculado desde correlaciones existentes	36
Figura 11. Peso molecular calculado con nuevos parametros (error)	42
Figura 12. comparacion entre Pesos Moleculares MW calculados con nuevos parametros y P Pesos Moleculares MW calculados con parametros viejos	42
Figura 13 Rendimiento de desparafinado vs GI destilado	48
Figura 14 Rendimiento de desparafinado vs SI destilado	49
Figuras 15 Rendimiento de desparafinado Liviano vs GI destilado	49
Figuras 16 Rendimiento de desparafinado Medio vs GI destilado	50
Figura 17. Grafica de % cera en el destilado vs GI del destilado	50
Figura 18. Rendimiento de cera vs GI destilado	51
Figura 19. Rendimiento de cera vs SI destilado	51
Figura 20. Rendimiento de cera liviana vs GI destilado	52
Figura 21. Rendimiento de cera media vs GI destilado	52
Figura 22. Relación Rendimiento de Refinado vs SI destilado origen	53
Figura 23. Relación Rendimiento de Refinado vs GI destilado origen	53
Figura 24. Relación Rendimiento de Extracto Liviano vs SI destilado origen	54

Figura 25. Relación Rendimiento de Extracto Medio vs GI destilado origen	54
Figura 26. Viscosidades a 40 C del desparafinados Livianos y Medios vs SI Destilado	58
Figura 27. Viscosidades a 100 C del desparafinados Livianos y Medios vs SI Destilado	58
Figura 28. Viscosidades a 40 C de los Refinado Livianos y Medios vs SI Destilado	59
Figura 29. Viscosidades a 100 C de los Refinado Livianos y Medios vs SI Destilado	59
Figura 30. Viscosidades a 40 C de los desparafinados vs SI Destilado	60
Figura 31. Viscosidades a 40 C de los refinados vs SI Destilado	61
Figura 32. Viscosidades a 100 C de los refinados vs SI Destilado	62
Figura 33. Viscosidades a 100 C de los refinados vs GI del Destilado	62
3.5.2.2. Estudio De La Relación Entre El Índice De Viscosidad Del Refinado Y El Gi Del Destilado Parafínico	63
Figura 34. Relación VI Refinado vs GI del destilado	63
Figura 35. Relación VI Refinado Liviano vs GI del destilado	64
Figura 36. Relación VI Refinado medio vs GI del destilado	64
Figura 37. Diagrama SI/GI	71

## RESUMEN

**TITULO:** DESARROLLO DE UNA HERRAMIENTA COMPUTACIONAL PRELIMINAR PARA PREDECIR LA CALIDAD Y RENDIMIENTO DEL PROCESO DE ELABORACION DE BASES LUBRICANTES Y CERAS PARAFINICAS EN FUNCION DE LA CALIDAD DEL CRUDO PROCESADO\*.

**AUTOR:** CLAUDIA CATALINA TORRES MORENO\*\*

**PALABRAS CLAVES:** Lubricantes, Parafinas, Estructura química, Tamaño molecular.

### **DESCRIPCION:**

En este trabajo se encontraron parámetros representativos del proceso de elaboración de bases lubricantes empleando un esquema parafínico no convencional y procesando crudos típicos Colombianos tales como Cupiagua, HCT, Zulia y Caño Limón con el fin de plantear un modelo de predicción de rendimiento y calidad de productos del proceso en función de las características del crudo origen. El modelo se basa en índices representativos de la estructura química SI y tamaño molecular GI de las especies presentes en los destilados (sistema SI/GI propuesto por Baylé) y permite calcular las principales propiedades de los productos partiendo de la información de los índices SI y GI de los destilados. Se encontraron correlaciones sencillas entre los índices SI y GI y los rendimientos de desparafinados, ceras parafínica, refinados y extractos tanto para las corrientes livianas como para las medias; por otra parte se obtuvieron correlaciones que permiten predecir las viscosidades a 40 y a 100 C a partir de el Índice de estructura química así como también correlaciones entre el Índice de Viscosidad de los refinados y el índice de tamaño molecular.

Adicionalmente se encontró que empleando el sistema SI/GI, es posible clasificar un crudo según la estructura química de sus compuestos predominantes y se recomendó continuar con el fortalecimiento del modelo utilizando datos experimentales de mezclas entre los crudos estudio para así obtener un modelo riguroso que represente el comportamiento de cualquier dieta parafínica a ser procesada en la planta de parafinas de ECOPETROL.

---

\* Trabajo de investigación

\*\* Facultad de Ingeniería Físicoquímicas. Maestría en Ingeniería Química, Directores: Mario Álvarez (Universidad Industrial de Santander), Edgar Francisco Pantoja (Instituto Colombiano del Petróleo)

## SUMMARY

**TITLE:** DEVELOPMENT OF A PRELIMINARY COMPUTATIONAL TOOL IN ORDER TO PREDICT THE QUALITY AND EFFICIENCY OF LUBRICANT BASES AND PARAFFIN WAXES 'S PRODUCTION PROCESS ACCORDING TO THE PROCESSED CRUDE 'S QUALITY\*

**AUTHOR:** CLAUDIA CATALINA TORRES MORENO\*\*

**KEYWORDS:** lubricants, paraffins, chemical structure, molecular size.

### DESCRIPTION:

During this research there were found representative parameters of the lubricant bases production process, using a paraffinic not conventional scheme and processing typical Colombian crudes like Cupiagua, HCT, Zulia y Caño Limón, in order to propose a prediction model of quality and efficiency of process products according to the original crude's features. The model is based on representative indexes of chemical structure SI and molecular size GI of the species in the distillates (SI/GI system proposed by Baylé); it also allows to calculate the main properties of the products, based on the information of distillates' SI and GI indexes. Simple correlations were found, between SI and GI indexes and the yields of dewaxes, paraffin waxes, refined and extracts, for both light and medium currents; on the other hand, starting from the chemical structure index, there were obtained correlations which predict the viscosities at 40 and 100 C, and also correlations between viscosity and molecular size indexes.

Further more, it is possible to classify a crude using the SI/GI system, according to the chemical structure of its predominant compounds. Finally, it was recommended to continue improving the model using experimental information of the studied crudes mixtures, in order to obtain a strict model that represents the behavior of any paraffinic diet processed at ECOPETROL paraffin plant.

---

\* Research work

\*\* Physicochemical Engineering Faculty. Graduated Engineering Chemistry School, Directed by: Mario Álvarez (Universidad Industrial de Santander), Edgar Francisco Pantoja (Instituto Colombiano del Petróleo)

## INTRODUCCION

El proceso de elaboración de bases lubricantes y ceras parafínicas consiste básicamente de dos etapas: eliminación de los hidrocarburos aromáticos por extracción con disolventes y eliminación de las parafinas de alto punto de congelación por medio del desparafinado. La mayoría de las plantas de bases lubricantes del mundo inicia el proceso retirando los compuestos aromáticos del destilado, y posteriormente realiza la separación del aceite y la cera (Fig 6). En Colombia los crudos disponibles para este proceso (crudos Cupiagua, Caño-Limón, Zulia y HCT) cuentan con altos contenidos de cera (11.35, 11.35, 19.28 y 7.13 %wt respectivamente), las cuales de no ser separadas desde el inicio del proceso, podrían ocasionar problemas de cristalización en las siguientes etapas. Con el propósito de evitar este tipo de problemas ECOPEPETROL S.A opto por emplear como etapa inicial del proceso el desparafinado con solvente para posteriormente retirar los compuestos polares y aromáticos presentes en el aceite (Fig 7).

Esta diferencia en orden de proceso con respecto a las otras plantas productoras de bases lubricantes ha traído ciertos inconvenientes en cuanto a disponibilidad de información, pues la mayoría de investigaciones y modelos de simulación realizadas están basadas en el esquema parafínico convencional (Fig 6), y son poco confiables para el esquema parafínico empleado por la refinería de Barrancabermeja.

Actualmente ECOPEPETROL no cuenta con una herramienta de simulación propia para su esquema parafínico, y por esta razón se ha visto obligado a seguir usando los modelos existentes, los cuales generalmente reportan resultados poco favorables para la economía de la empresa, y han llevado a poner en duda la conveniencia de el funcionamiento de la planta de parafinas de Barrancabermeja.

Por todo lo anterior, se hace necesario el desarrollo de un modelo de predicción de rendimientos y calidad de productos que represente de manera adecuada el comportamiento de destilados Colombianos al ser procesadas bajo el esquema parafínico no convencional (Fig7).

Este trabajo de investigación planteado a nivel piloto busca construir una herramienta preliminar de predicción de rendimientos y calidad de productos que represente el comportamiento de los destilados provenientes de los crudos Cupiagua, Caño-Limón, Zulía y HCT al ser procesados bajo el esquema parafínico empleado por ECOPETROL, y esta basado en el sistema de Índices característicos de la estructura química (SI) y tamaño molecular (GI) desarrollado por Baylé de KSLA ('Koninklijke/Shell Laboratorium, Amsterdam') [1] el cual cuenta con correlaciones de predicción de calidad de productos para una planta de lubricantes que emplea el esquema parafínico convencional (Fig 6) y para cargas típicas alimentadas a esta planta (Brent, Arabian, etc).

Dentro de los aportes más importantes de este trabajo se encuentran los nuevos parámetros de las correlaciones del sistema SI/GI que permiten un cálculo óptimo de las características de los productos de cada etapa del proceso parafínico de ECOPETROL S.A empleando NMP como solvente en la etapa de extracción de aromáticos y que se ajustan a las propiedades fisicoquímicas de los crudos estudio, además de la obtención de un conjunto de correlaciones simples para la predicción de los rendimientos de los productos del proceso en función de las características de los destilados procesados.

El libro se divide en los siguientes capítulos: Capítulo 1, se presenta la fundamentación teórica necesaria para conocer algunos conceptos básicos que se utilizan durante el desarrollo de este trabajo. Capítulos 2 y 3, se describe la metodología experimental, y de búsqueda de parámetros, se analizan los

resultados obtenidos paso a paso y finalmente se dan algunas conclusiones y recomendaciones.

## **1. FUNDAMENTACIÓN TEÓRICA**

### **1.1 PRINCIPALES CARACTERÍSTICAS DE LAS BASES LUBRICANTES Y CERAS PARAFÍNICAS**

Las propiedades de las Bases Lubricantes y ceras parafínicas se dividen en fisicoquímicas y de comportamiento; el primer grupo incluye aquellas que caracterizan el estado y la composición del aceite o de la cera, como la viscosidad, densidad, contenido de aromáticos, contenido de aceite en cera etc; el segundo grupo comprende propiedades relacionadas con el servicio y pretende evaluar la aplicabilidad de los aceites como la volatilidad, resistencia a la oxidación, punto de fluidez, tendencia a formar depósitos, capacidad anti- desgaste, etc.

#### **1.1.1 Relación Viscosidad -Temperatura**

En la práctica de la lubricación interesa siempre que la viscosidad del lubricante disminuya lo menos posible al elevarse su temperatura, esta capacidad que tienen los aceites lubricantes de mantener constante su viscosidad en un amplio rango de temperaturas se puede medir mediante un calculo en el que intervienen viscosidades a dos temperaturas.

Teniendo en cuenta la importancia de esta relación viscosidad/Temperatura en lubricación, Dean & Davies en 1929 [2] desarrollaron el sistema de Índices de Viscosidad ( VI ) con el fin de caracterizar o describir esta relación entre viscosidad y temperatura, el sistema toma como referencia aceites parafínico de Pensilvania y Nafténicos del Golfo de México, a los primeros caracterizados por la baja variación de su viscosidad con la temperatura, se les asigno un VI de 100, mientras que a

los últimos, cuya viscosidad varía mucho con la temperatura se les asigna un VI de 0. El método consiste en comparar la viscosidad a 100F del aceite problema con la viscosidad de los aceites referencia (de VI = 100 y VI = 0) que presentan la misma viscosidad a 210F que el aceite problema.

Inicialmente se usaron temperaturas de 100 y 210 F para el cálculo de el VI, pero en 1991 se sustituyeron por las temperaturas de 40 °C y 100°C [2]. En estas condiciones el VI de un aceite viene dado por la fórmula:

$$VI = 100 * \frac{L - V}{L - H} \quad (1)$$

Con:

VI = Índice de Viscosidad

V = Viscosidad cinemática a 40°C del aceite ensayado (mm<sup>2</sup>/s).

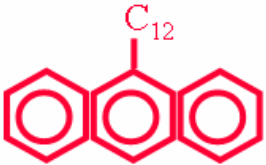
L = Viscosidad cinemática a 40°C del aceite de referencia con Índice 0 (mm<sup>2</sup>/s).

H = Viscosidad cinemática a 40°C del aceite de referencia con índice 100 (mm<sup>2</sup>/s).

Singh y Gulati de la India en 1987 [3], estudiaron correlaciones entre propiedades fisicoquímicas de la base lubricante y el índice de viscosidad de la misma usando espectrometría de infrarrojo (IR) y Resonancia Magnética nuclear (RMN), procedimientos que requieren tratamientos demorados para los crudos. Entre otros resultados establecieron relaciones entre el Índice de viscosidad y un parámetro estructural como el número medio de átomos de carbono por sustituyente alquilo, pero esto fue hecho dentro de una misma fracción. Otros trabajos han sido importantes para la determinación de algunos parámetros estructurales basados en los espectros de resonancia magnética nuclear de carbono 13 (<sup>13</sup>C) y resonancia magnética nuclear de protones (<sup>1</sup>H). Como los de Dogra y Kuchnal en la India [4], Kvalmeim y Aksnes [5].

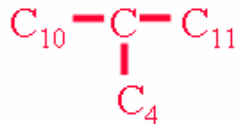
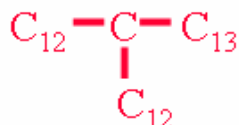
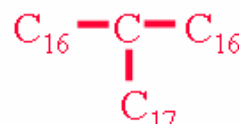
Según estudios mencionados por Shell Global Solutions [6], existe una relación entre VI y la composición cuando consideramos compuestos de peso molecular aproximadamente iguales (fig 1), donde, por ejemplo, las iso-parafinas tienen VI más altos que los di-aromático; sin embargo, se observó una amplia gama de VI para moléculas sobre la misma estructura pero diferente peso molecular (fig 2); se concluyó entonces que, en general, cuando nos referimos a clases homólogas de compuestos resulta casi imposible describir las propiedades visco elásticas empleando el concepto de VI (Fig 3).

Figura 1. VI de especies con igual peso molecular.

	Vk100	VI
normal - C <sub>26</sub>	3.2	190
$  \begin{array}{c}  \text{C}_{10} - \text{C} - \text{C}_{10} \\    \\  \text{C}_5  \end{array}  $	2.7	121
	6.9	32

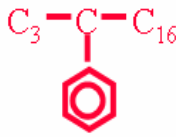
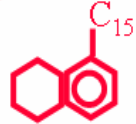
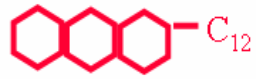
Fuente: SHELL GLOBAL SOLUTIONS, Luboil Manufacturing, (M111 Destillation & Process Control Course). octubre-2004`

Figura 2. VI de especies peso molecular diferente

	Vk100	VI
	2.73	128
	5.43	177
	8.96	181

Fuente: SHELL GLOBAL SOLUTIONS, Luboil Manufacturing, (M111 Destilation & Process Control Course). octubre-2004`

Figura 3. VI para especies con diferente Vk100

	Vk100	VI
	3.3	125
	4.02	125
	6.0	125

Fuente: SHELL GLOBAL SOLUTIONS, Luboil Manufacturing, (M111 Destilation & Process Control Course). octubre-2004`

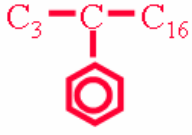
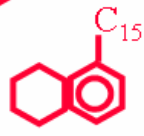

Murray y sus colaboradores [7] encontraron que solamente el Índice de viscosidad no es un buen indicador del rendimiento para aceites originados desde diferentes

crudos, pero si tiene correlación razonablemente buena para muestras obtenidas desde el mismo crudo.

En 1970 Baylé de (KSLA) ('Koninklijke/Shell Laboratorium, Amsterdam') [1] introdujo dos nuevos parámetros para describir las propiedades visco elásticas de hidrocarburos y mezclas de hidrocarburos en el rango de una planta de bases lubricantes (fig 4 y 5):

1. **Structure Index (SI):** Refleja la estructura de una clase de compuestos (n-parafinas, monoaromaticos, monoramificados iso-parafinas, etc);
2. **Grade Index (GI):** Refleja el tamaño de las moléculas consideradas.

Figura 4. SI como mejor indicador de estructura que el VI

	Vk100	VI	SI	GI
	3.3	125	108	25
	4.02	125	125	34
	6.0	125	160	52

Fuente: SHELL GLOBAL SOLUTIONS, Luboil Manufacturing, (M111 Destillation & Process Control Course). octubre-2004`

Figura 5. El GI refleja el peso molecular mejor que el VI

	PM	dif	Vk100	VI	dif	GI	dif
$\begin{array}{c} C_{10}-C-C_{11} \\   \\ C_4 \end{array}$	312		2.73	128		16	
					49		41
$\begin{array}{c} C_{12}-C-C_{13} \\   \\ C_{12} \end{array}$	456	144	5.43	177		57	
$\begin{array}{c} C_{16}-C-C_{16} \\   \\ C_{17} \end{array}$	600	144	8.96	181	4	86	29

Fuente: SHELL GLOBAL SOLUTIONS, Luboil Manufacturing, (M111 Destillation & Process Control Course). octubre-2004`

En este estudio fueron analizados mas de 300 compuestos puros con 8 viscosidades diferentes en rangos de 0 a 230 °C, también fueron analizadas propiedades como la densidad, punto de fluidez, peso molecular y punto de ebullición y mediante rigurosos análisis de regresión fueron desarrolladas las correlaciones de SI y GI; luego fueron usadas viscosidades de 155 fracciones de crudo para confirmar la validez de las correlaciones para aceites minerales y para el desarrollo de versiones adaptadas a los rangos de esquemas parafínicos. Se encontraron relaciones entre estructura, peso molecular, propiedades visco elásticas y algunas otras propiedades físicas como el punto de ebullición atmosférico y el punto de fluidez (para ceras).

## 1.2 APLICACIÓN DEL SISTEMA SI/GI EN ESQUEMAS PARAFÍNICOS.

Con base en el sistema SI y GI introducido por Baylé se desarrollo [6] un modelo de predicción de calidad de productos en función de la calidad de los crudos procesados para una planta de parafinas y bases lubricantes que emplea crudos

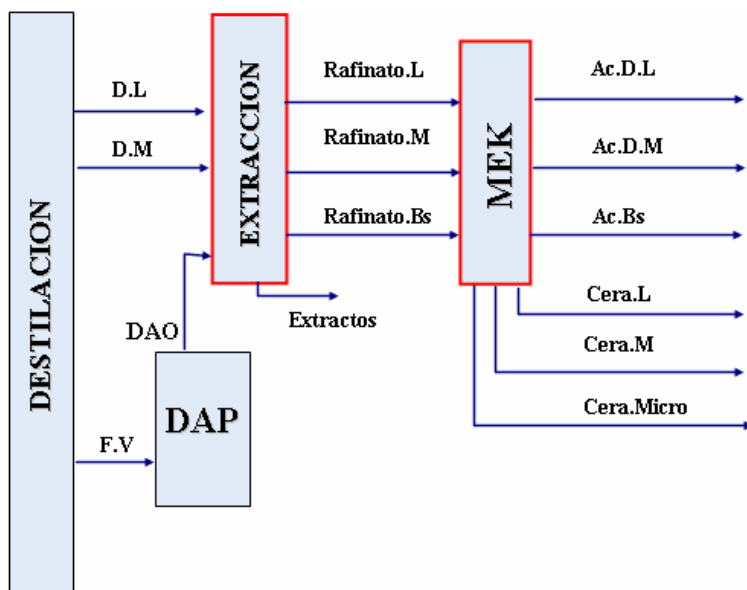
del medio oriente tales como (Arabian, Kuwait, Brent, etc); y usa el siguiente orden en el esquema parafínico: Extracción de aromáticos-Desparafinado (esquema convencional) (Fig 6) utilizando Furfural [8] como solvente en la unidad de extracción de aromáticos; sin embargo, a pesar de que este es el esquema mas utilizado a nivel mundial, actualmente Colombia utiliza en su planta de Parafinas y Bases Lubricantes un esquema no convencional (Desparafinado-Extracción de aromáticos)(Fig 7), y Fenol como solvente en la etapa de extracción de aromáticos debido al alto contenido de ceras que presentan los crudos hoy disponibles para este objetivo (Cupiagua, Caño-Limón, Zulia y HCT), ver tabla 1. (en el caso de Cano limón, HCT, Cupiagua y Zulia, los valores de contenido de cera pertenecen al destilado liviano, y el VI fue determinado antes de la extracción de aromáticos).

**Tabla 1. VI y Contenido de cera en VGO para varios crudos**

Crudo	cera en VGO(%w/w)	VI después del Desparafinado
Pennsylvania	0	100
ANS	8	15
Arab light	9	60
Arab heavy	9	55
Lagomedio	10	45
Urals	11	40
Ordovician	13	85
Iranian light	16	55
Iranian heavy	16	40
Brent	19	65
Caño limón	29,04	71
HCT	33,16	52
Cupiagua	41,4	51
Zulia	54,75	70

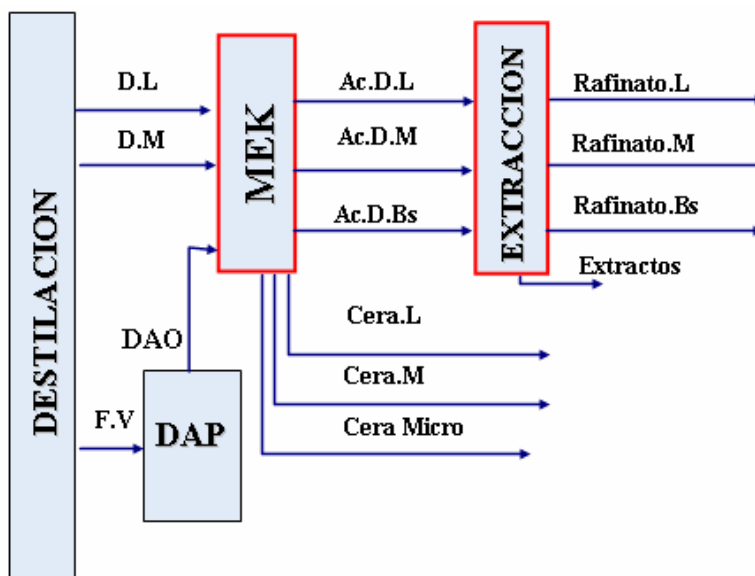
Fuente: Autora del proyecto

Figura 6. Esquema Parafínico Convencional



Fuente: Autora del proyecto

Figura 7. Esquema Parafínico no Convencional



Fuente: Autora del proyecto

A pesar de que las correlaciones desarrolladas para este modelo proporcionan una buena guía para el estudio del impacto de las características de la carga sobre la calidad de los productos en una planta de bases lubricantes y ceras parafínicas que utilice el esquema parafínico convencional (Extracción de aromáticos – Desparafinado) (Fig 6) y además use Furfural [8] como solvente en la unidad de extracción de aromáticos, no se puede asegurar que estas representen de manera adecuada el proceso parafínico empleando el esquema no convencional (Fig 7), por esta razón, se hizo necesario realizar un estudio de la validez de estas correlaciones para un esquema parafínico no convencional y el desarrollo de una herramienta computacional preliminar de predicción de rendimientos y calidad de productos según las características de los crudos Colombianos disponibles.

Este estudio se basó en las características de los crudos Colombianos parafínicos y parafínicos-intermedios disponibles actualmente (Cupiagua, Caño-Limón, Zulia y HCT) y permite encontrar un estimado de las principales características de las bases lubricantes tales como VI, viscosidad, número de carbono, peso molecular y punto de ebullición, además permite un cálculo aproximado de los diferentes rendimientos en cada etapa del esquema utilizado en la refinería de Barrancabermeja (Desparafinado con MEK- Extracción de aromáticos con fenol) (Fig 7), a partir del cálculo de los índices característicos de la estructura química (SI) y del tamaño molecular (GI) de los destilados, desparafinados y refinados provenientes de los crudos estudio.

Este proyecto hace parte de una serie de estudios conjuntos entre la GCB y el ICP tendientes a estabilizar la operación, incrementar la producción de ceras parafínicas y se espera que sea el comienzo de una serie de contribuciones a la industria del petróleo en Colombia, en el sentido de tratar de acortar el tiempo que actualmente se invierte en determinar la viabilidad de utilizar un crudo o mezclas

de crudos en la producción de ceras y bases Lubricantes con especificaciones dentro de un intervalo requerido.

### **1.3 GENERALIDADES DEL PROCESO DE ELABORACIÓN DE BASES LUBRICANTES Y CERAS PARAFÍNICAS:**

Las bases lubricantes y ceras parafínicas son derivados del petróleo que se usan como materia prima para la producción de aceites lubricantes y ceras respectivamente y requieren un proceso específico para su elaboración según las características de los crudos origen. Las variaciones en el tratamiento de los crudos van desde modificaciones en la severidad del proceso hasta modificaciones drásticas en la secuencia de las operaciones y tratamientos de las corrientes, lo que conlleva a variaciones en las propiedades químicas de las bases lubricantes producidas. El esquema clásico utilizado para la producción de bases lubricantes implica las siguientes etapas : obtención de destilados de vacío con viscosidades adecuadas, eliminación de los hidrocarburos aromáticos de los destilados por extracción con disolventes, eliminación de las parafinas de alto punto de congelación por medio del desparafinado y finalmente un ligero tratamiento de purificación por hidrogeno [8]; estas etapas pueden variar en su orden según las características de los crudos procesados, el esquema convencional, usado en la mayoría de las Plantas de Lubricantes a nivel mundial, realiza la extracción de compuestos aromáticos en la primera parte del proceso, para posteriormente separar las parafinas de alto punto de congelación del aceite lubricante (Fig 6). Actualmente en Colombia la Planta de Parafinas y Lubricantes de Barrancabermeja utiliza en su proceso un esquema no convencional, debido al alto contenido de cera presente en los Crudos Colombianos, lo cual hace necesario separar la parafina en la primera etapa del proceso para evitar complicaciones de cristalización en las etapas posteriores (Fig 7). A continuación se describen brevemente las principales etapas:

### **1.3.1 Destilación**

Inicialmente, el crudo es sometido a una separación en sus fracciones ligeras mediante destilación atmosférica, luego, el residuo atmosférico se alimenta a una unidad de destilación a vacío. Esta es una unidad básica en cualquier planta de producción de aceites y su misión es la de separar, en fracciones de distinta viscosidad, el crudo reducido procedente de la unidad atmosférica. En las columnas industriales suelen obtenerse los siguientes productos [9];

- Un Gas oil de vacío, por cabeza, que suele representar un 6-10 % en volumen sobre el crudo reducido.
- Destilados: “Spindel”, Ligero, Medio y Pesado, como corrientes laterales, que suponen en conjunto del 40 al 50 % en volumen de la carga.
- Un residuo de vacío, como fondo, que se obtiene con un rendimiento del 40 al 50 % en volumen sobre la carga.

### **1.3.2 Desasfaltado con Propano**

Los fondos de vacío se caracterizan por presentar alto contenido de asfaltenos y resinas que contribuyen al oscurecimiento de la base y a la formación de depósitos carbonaceos por calentamiento, por esta razón, antes de pasar a la siguiente etapa del proceso (desparafinado o extracción de aromáticos), son sometidos a una extracción liquido-liquido utilizando propano como solvente, para separar el material parafínico, del aromático y asfáltico en una unidad de Desasfaltado.

### **1.3.3 Desparafinado**

Para la obtención de ceras con bajo contenido de aceite y bases lubricantes con bajo punto de fluidez es necesario emplear procesos de desparafinado, dentro de los cuales el más difundido a nivel comercial es el que utiliza solventes selectivos y se basa en la solubilidad de los diferentes hidrocarburos sólidos en los solventes utilizados. Generalmente se usan dos solventes diferentes, y son generalmente el tolueno (excelente disolvente del aceite y también de la parafina), que permite reducir la viscosidad del aceite con vistas a su posterior filtración, y la metil etil cetona, que, actuando como anti disolvente, precipita la parafina desde la disolución de tolueno creando redes cristalinas de parafina suficientemente abiertas como para retener poco aceite en su malla. Ambos disolventes tienen, además, la ventaja de presentar puntos de ebullición lo suficientemente bajos como para permitir su fácil recuperación [10].

Durante el desparafinado con solvente se presentan básicamente las etapas de cristalización, que implica la dilución y enfriamiento de la carga en el solvente; filtración, en la que se separa la base lubricante de la cera y la recuperación del solvente.

### **1.3.4 Extracción de aromáticos**

La presencia de cantidades apreciables de hidrocarburos aromáticos confiere a los aceites propiedades reológicas muy deficientes y los hace fácilmente oxidables, por lo que se hace necesaria su eliminación. Esta etapa tiene como objetivo remover tanto aromáticos como otros compuestos polares, mejorando el índice de viscosidad (IV), color, estabilidad térmica, estabilidad a la oxidación y reduciendo el contenido de compuestos indeseables para las diferentes aplicaciones del aceite lubricante. El proceso consiste en la separación física realizada al poner en

contacto el destilado parafínico o el aceite desparafinado (según el esquema que se este manejando), en contracorriente, con el disolvente.

El aceite a refinar se introduce por la parte media de la columna de extracción, donde se encuentra con una corriente descendente de solvente. Se forman dos fases. En la parte superior del reactor se separa la fase denominada “refinado”, que contiene los compuestos más saturados. Por la parte inferior del reactor se extrae la fase rica en componentes aromáticos, compuestos polares y también algunos naftenos, que son arrastrados por el solvente por solubilidad preferencial. De ambas corrientes se separa posteriormente el solvente mediante unidades de “flash” y “stripping”, obteniéndose un aceite de alto VI “refinado” y un componente rico en aromáticos, denominado “extracto aromático [11]”.

#### **1.4 CARACTERÍSTICAS DE LA CARGA AL ESQUEMA PARAFÍNICO**

Tanto la composición química, como las propiedades de las bases lubricantes y ceras parafínicas dependen principalmente de el crudo del cual provengan, estos pueden ser de acuerdo a su origen de tipo Parafínico, Nafténicos o intermedio; las bases lubricantes procesadas desde crudos Nafténicos exhiben típicamente un alto contenido de aromáticos y un muy bajo nivel de parafinas (menor a 8%), por tanto se hace necesario realizar una caracterización de los crudos y determinar si son aptos para la producción de bases lubricantes. La tendencia parafínica o nafténica de un crudo puede determinarse a partir de un factor de caracterización (K) y de la constante gravedad-viscosidad (VGC). Un crudo parafínico tiene valores de K en el rango de 11.8-12.3 y un VGC aproximado de 0.800; mientras que para un crudo nafténico K varia de 11 a 11.4 y el VGC tiende a 1.0.

Investigaciones realizadas por diferentes institutos de investigación del petróleo, [8, 12], concluyen que las propiedades que definen cuales son los crudos que

proporcionan lubricantes de mejor calidad, son el Índice de viscosidad (VI), contenido de cera, contenido de azufre, punto de fluidez y gravedad API; es así como cargas con alto VI reducen las pérdidas en la etapa de extracción de aromáticos y necesitan bajo consumo de hidrogeno en la etapa de Hidrogenación; altos contenidos de cera incrementan los costos de producción debido a los altos costos de operación de la etapa de Desparafinado y reducen el rendimiento de aceite. [8].

Las funciones exigidas a los aceites lubricantes en sus diferentes aplicaciones requieren que éstos tengan propiedades ( viscosidad, punto de inflamación, etc) que solamente poseen los hidrocarburos presentes en las fracciones más pesadas del petróleo, esto convierte al crudo reducido obtenido como fondo de la destilación atmosférica [11] es la materia prima para la obtención de los aceites base.

Un destilado de vacío de crudo parafínico cuenta en su composición con una proporción importante (15 % en peso aproximadamente) de parafinas que son hidrocarburos saturados, alcanos, en los que predominan principalmente las cadenas de carbono lineales con longitudes entre los C20 y los C60 y pesos moleculares comprendidos entre 280 y 840. Las parafinas normales de un determinado número de átomos de carbono están acompañadas por parafinas ramificadas o isoparafinas y por ciclo parafinas del mismo número de átomos de carbono. El predominio de unas u otras estructuras determinará las características del producto [10].

En el proceso de elaboración de bases Lubricantes, los principales aspectos a tener en cuenta durante la destilación son las viscosidades deseadas a 40 y 100 C, y aquí juega un papel fundamental la naturaleza del crudo procesado, pues cortes de destilación semejantes (igual distribución de puntos de ebullición) con diferente estructura química presentan diferentes viscosidades. Un corte altamente

Nafténicos produce mayores viscosidades que un corte parafínico, en otras palabras, cortes con viscosidades iguales pero diferentes estructuras químicas tienen diferente distribución de puntos de ebullición [8]. teniendo en cuenta lo anterior, estudios adelantados entre el ICP y la GCB (Gerencia Complejo de Barrancabermeja) concluyeron que los destilados mas apropiados para ser procesados en el esquema parafínico son los provenientes de los crudos Cupiagua, Caño Limón, Zulia y HCT, o de sus mezclas [8, 10,11].

## **1.5 MODELAMIENTO Y ESTIMACIÓN DE PARÁMETROS**

El objetivo principal del desarrollo de un modelo de proceso es obtener una relación funcional entre las diferentes variables del proceso que describa aproximadamente el comportamiento observado. En el análisis y diseño de procesos así como también el control y la optimización de procesos, existe una relación entre las variables de entrada, las variables de salida y el modelo del proceso que es una abstracción de lo que ocurre en él. La determinación de cual es el modelo del proceso desde los datos de entrada y salida es el problema del moldeamiento de procesos.

En el moldeamiento de procesos existen cuatro actividades importantes a desarrollar: “la definición del problema, la formulación del modelo, la estimación de parámetros y la validación del modelo.”

En general los modelos pueden ser clasificados de acuerdo a la metodología utilizada en su desarrollo. Esta clasificación establece dos tipos de modelos: el modelo empírico y el modelo teórico, la diferencia fundamental en el desarrollo de estos dos tipos de modelamientos es que el modelo teórico recurre al conocimiento detallado del proceso para formular mediante las ecuaciones de balance de masa, energía y cantidad de movimiento junto con las leyes

fundamentales de la física y la química, una estructura del modelo; mientras que el modelo empírico recurre únicamente a los datos experimentales, para encontrar una función empírica que ajusta los datos de entrada y salida del proceso.

### **1.5.1 Estimación de Parámetros**

En el maderamiento empírico o teórico de un proceso aparecen ciertos parámetros cuyos valores se deben determinar; estos parámetros pueden encontrarse en algunos casos en la literatura o ser estimados a partir del desarrollo de experimentos independientes en una planta piloto o en laboratorio.

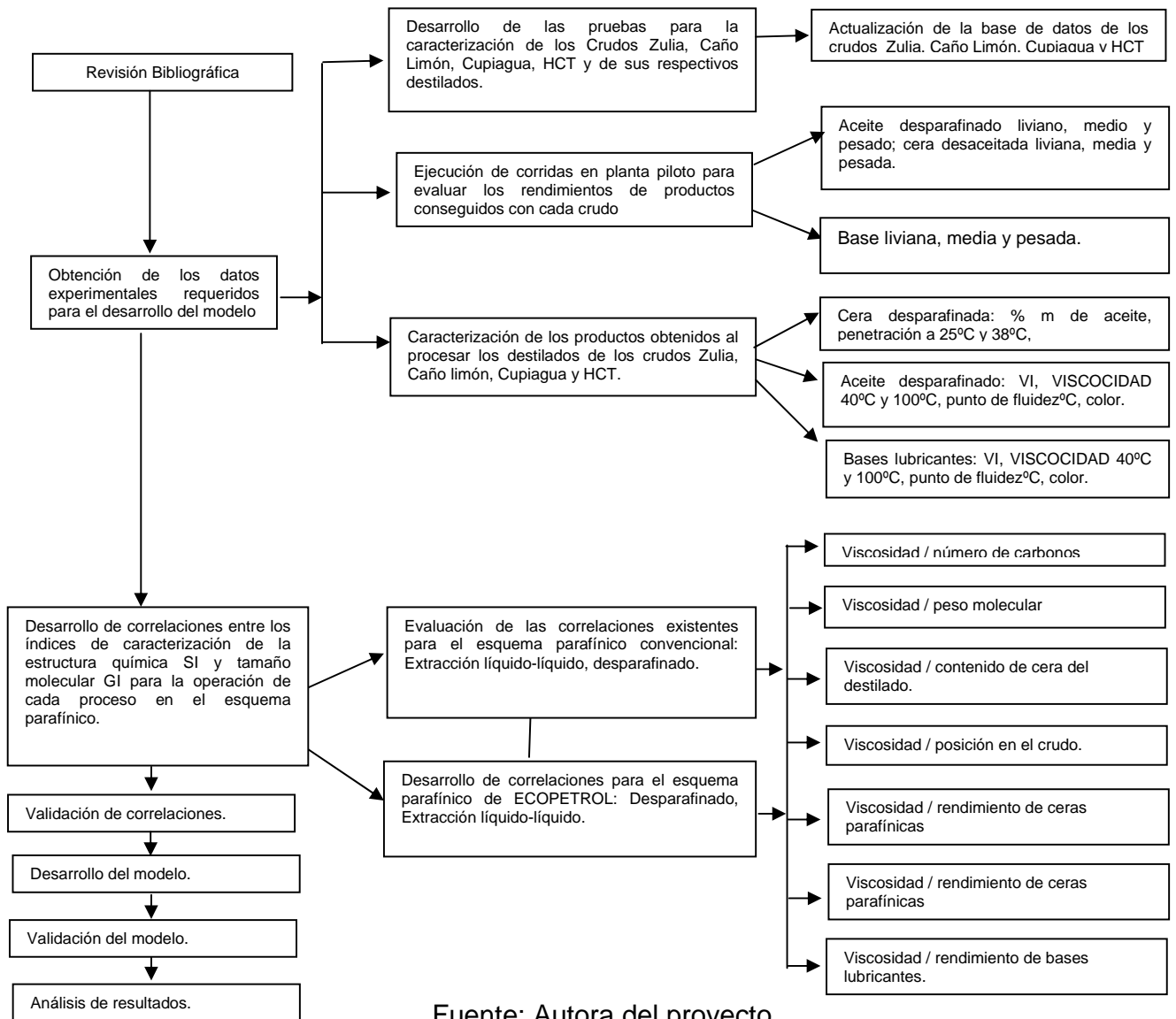
### **1.5.2 Validación del modelo**

Antes de proceder al uso del modelo, es esencial evaluar la aplicabilidad de los parámetros estimados, ésta etapa es llevada a cabo con datos experimentales diferentes a los usados para la estimación de los parámetros y tiene como objetivo principal determinar si los parámetros predicen de manera adecuada el comportamiento del proceso.

## 2. METODOLOGIA

Este capítulo contiene la descripción del procedimiento que se llevó a cabo para el desarrollo del presente trabajo de investigación (ver Fig 6).

**Figura 8. Metodología**



Fuente: Autora del proyecto

## 2.1. CARACTERIZACION FISICOQUIMICA DE LA CARGA AL TREN PARAFÍNICO

Este trabajo se desarrollo con base en los resultados obtenidos al procesar bajo el esquema parafínico no convencional (Fig 7) (Desparafinado – Extracción de Aromáticos) los destilados liviano y medio de los crudos Cupiagua, Caño Limón, Zulia y HCT, dichos destilados se obtuvieron mediante la destilación al vacio de los residuos atmosféricos de estos crudos. En la tabla 2 se presentan los análisis realizados tanto a los crudos como a sus respectivos destilados.

**Tabla 2. Análisis realizados a los crudos y a sus destilados**

	<b>CRUDO</b>	<b>DL</b>	<b>DM</b>
<b>ANALISIS</b>	°C	371-427	427-482
	°F	700-800	800-900
API 15.6°C (60°F)			
Densidad a 15.0°C (g/cc)			
Azufre (%w)			
RCC (%w)			
Pto. Fluidez (°C)			
VGC			
Factor K (UOP)			
Temp 1 °C			
Visc @ t1 °C (cSt)			
Temp 2 °C			
Visc @ t2°C (cSt)			
V50			
Ceras (%w)			
<b>DESTILACION Simulada</b>			

	CRUDO	DL	DM
(°C)			
Residuo			
Rendimiento %v			
Rendimiento % w			
Nitrógeno Total (%w)			
Pto. ablandamiento (°C)			
Densidad a 70 °C (g/cc)			
Monoaromáticos (% w)			
Diaromáticos (%w)			
Triaromaticos (%w)			
Tetraaromaticos + (%w)			
v50			

Fuente: Autora del proyecto

## 2.2. PROGRAMACIÓN Y ELABORACIÓN DE PRUEBAS EXPERIMENTALES EN PLANTA PILOTO.

Bajo el conocimiento de las limitaciones que el equipo experimental presenta, se desarrolló una programación de corridas de planta piloto buscando la información necesaria y adecuada para la estimación de parámetros del modelo.

Luego de someter los crudos estudio (Zulia, Caño Limón, Cupiagua, HCT) a destilación atmosférica y al vacío para obtener la fracción liviana y media de cada uno de ellos con cortes de 700°F-800°F y 800°F- 900°F respectivamente, los destilados fueron desparafinados con el fin de separar las parafinas presentes en el aceite y que alcanzaran puntos de congelación del orden de -10 °C, creándose redes cristalinas de parafina suficientemente abiertas como para retener poco

aceite en su malla [10]. Durante el desparafinado con solvente se presentan básicamente las etapas de cristalización, que implica la dilución y enfriamiento de la carga en el solvente: filtración, en la que se separa la base lubricante de la cera y la recuperación del solvente, actualmente se utiliza metil- etil cetona como anti-solvente de la cera y tolueno como solvente del aceite a una relación de solvente-carga S/C = 5. Las principales condiciones de operación utilizadas en el Desparafinado para las cargas estudio se presentan en la tabla 3.

**Tabla 3. Condiciones de operación del Proceso de Desparafinado ICP**

Solvente (relación)	<b>MEC-TOL (65/35)</b>
Relación solvente/carga	<b>3.5</b>
Temperatura de filtración °C (° F)	<b>-20 (-4 )</b>
Temperatura de refiltrado °C (°F)	<b>0 (32)</b>
Temperatura de fraccionamiento°C (°F)	<b>10 (50)</b>
Número de diluciones	<b>5</b>

Fuente: Autora del proyecto

Después de realizar el desparafinado de cada uno de los destilados (liviano y medio), el aceite desparafinado producto se proceso en la unidad de extracción líquido – líquido, para esto fue necesario llevar a cabo aproximadamente 10 corridas con cada destilado en la unidad de desparafinado debido a que los requerimientos de carga de la unidad de extracción de aromáticos es superior a la capacidad de procesamiento de la unidad de desparafinado.

En el proceso de extracción líquido-líquido el aceite procedente de la unidad de desparafinado con MEK se pone en contacto, en contracorriente, con el disolvente que separa los compuestos aromáticos por solubilidad preferencial. El aceite a refinar se introduce por la parte media de la columna de extracción, donde se encuentra con una corriente descendente de solvente. Se forman dos fases. En la

parte superior de la columna se separa la fase denominada “refinado”, que contiene los compuestos más saturados. Por la parte inferior de la columna se extrae la fase rica en componentes aromáticos, compuestos polares y también algunos nafténos, que son arrastrados por el solvente. De ambas corrientes se separa posteriormente el solvente obteniéndose un aceite “refinado” y un componente rico en aromáticos, denominado “extracto aromático”. Las principales condiciones de operación utilizadas en la extracción de aromáticos se presentan en la tabla 4.

**Tabla 4. Condiciones de operación de la extracción líquido - líquido**

Solvente	<b>NMP</b>
Relación solvente/carga	<b>1.8 - 2.1</b>
Temperatura de cima °C (° F)	<b>75(167)-81(178)</b>
Temperatura de fondo °C (°F)	<b>70(158)</b>
Porcentaje de agua en el solvente	<b>1.3</b>

Fuente: Autora del proyecto

En la tabla 5 se presentan los análisis realizados tanto a los desparafinados, como a las ceras y refinados productos de cada una de las unidades.

**Tabla 5. Caracterización de los Productos del proceso de elaboración de Parafinas y Bases Lubricantes.**

ANÁLISIS	MÉTODO	DESPARAFINADOS		CERAS		RAFINATOS	
		Liviano	Medio	Liviano	Medio	Liviano	Medio
Viscosidad @ T1,T2	ASTM D445						
Densidad @ 15 ° C	ASTM D4052						
Punto de nube	ASTM						

ANÁLISIS	MÉTODO	DESPARAFINADOS		CERAS		RAFINATOS	
		Liviano	Medio	Liviano	Medio	Liviano	Medio
	D2500						
Destilación simulada	ASTM D5480						
Punto de fluidez	ASTM D97						
% aceite en cera	ASTM D721						
Gravedad API	ASTM D1287						
Índice de viscosidad	ASTM D2270						
Color	ASTM D1500						
Punto de anilina	ASTM D611						
Contenido de ceras	UOP 46						
%v / desparafinado							
%v / destilado							
%v / crudo							

Fuente: Autora del proyecto

Se destilaron 40 litros de cada crudo para producir 16 litros de destilado liviano DL y 16 litros de destilado medio DM; cada uno de estos productos (DL, DM) fueron procesados en la unidad de desparafinado separadamente; para obtener la

cantidad de aceite desparafinado suficiente para la unidad de extracción líquido-líquido fue necesario realizar 10 pruebas con cada destilado en la unidad de desparafinado

### **2.3. ESTUDIO DE CORRELACIONES EXISTENTES**

Se realizó una profunda exploración y análisis de las correlaciones de índices característicos de la estructura química (SI) y del tamaño molecular (GI), desarrolladas por Baylé [1] y se evaluó la aplicabilidad de estas correlaciones al esquema parafínico de ECOPETROL y a los crudos en estudio.

### **2.4. DESARROLLO DE CORRELACIONES**

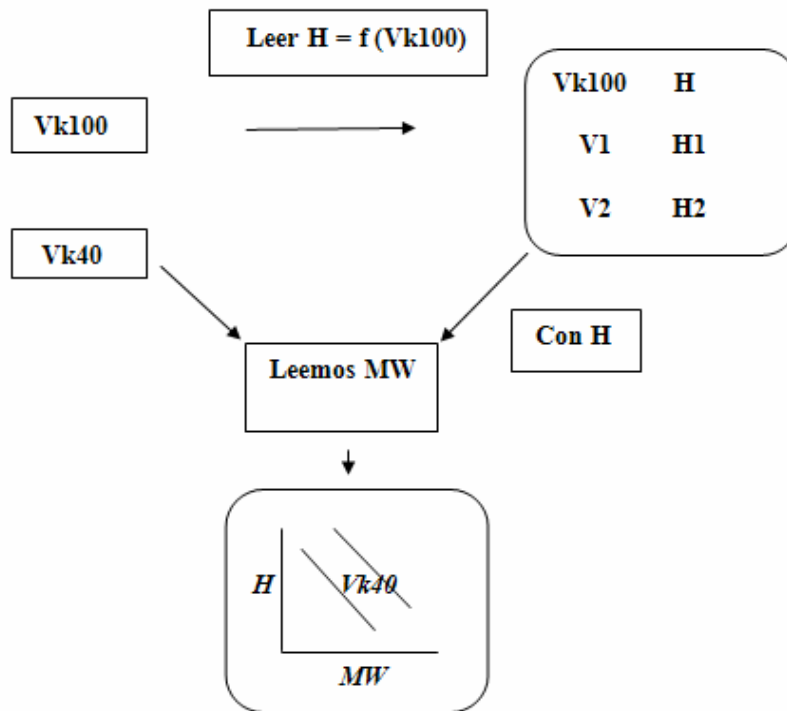
Para el ajuste de las correlaciones SI/GI, se tomó como referencia el peso molecular calculado de cada muestra desde la norma ASTM D 2502 [13] asumiendo este valor como valor real. Se define como función objetivo de optimización la diferencia entre el valor de peso molecular calculado por el sistema SI/GI y el valor real de peso molecular (ASTM D 2502), posteriormente se realiza la búsqueda de parámetros que minimizan la suma de los errores relativos en los diferentes experimentos.

#### **2.4.1. Calculo Del Peso Molecular (MW) Desde La Norma ASTM D2502**

Este método cubre la estimación del Peso Molecular de aceites de petróleo desde la viscosidad cinemática medida a 100 y 210 F y es aplicable a fracciones de petróleo con pesos moleculares en un rango de 250 a 700. [13].

El método establece H como una función de la viscosidad cinemática a 100 F, la función H se encuentra tabulada contra Viscosidad 100F; teniendo la viscosidad a 100F, se lee el valor de H correspondiente. El valor H y la viscosidad a 210 F son luego usadas para estimar el peso molecular desde una grafica de H vs Peso Molecular para diferentes viscosidades cinemáticas a 210F, localizando el punto correspondiente al valor de H (ordenada, eje Y) y viscosidad a 210 F (líneas superpuestas), se lee el peso molecular a lo largo de la abscisa (figura 9).

Figura 9. Metodología de calculo de Peso Molecular por la norma ASTM D 2502



Fuente: Autora del proyecto

## 2.5 METODOLOGÍA PARA LA ESTIMACIÓN DE PARÁMETROS DEL SISTEMA SI/GI.

Teniendo en cuenta las características generales del problema de estimación de parámetros, se hizo necesario desde el punto de vista matemático y numérico definir una función objetivo ( $\psi$ ). Esta función objetivo se caracteriza por el manejo de los parámetros como variables.

### 2.5.1 Función Objetivo Seleccionada

Uno de los criterios clásicos que da origen a la función objetivo es la Mínima suma de los residuos al cuadrado más conocido como los mínimos cuadrados ordinarios o ponderados, en este caso se utilizó la suma normalizada del valor absoluto de los residuos que obedece a la sumatoria de la relación del residuo a la medida real, más conocida como suma de los errores relativos. El uso de esta función objetivo tiene la ventaja de no compensar los errores positivos con los negativos además por su simplicidad es una de las función objetivo más utilizado en la práctica. El residuo se conoce como la diferencia entre los valores de las variables observadas y calculadas usando unos parámetros dados.

En este caso la función objetivo a minimizar fue

:

$$\Psi = \sum_{j=1}^n \left| \frac{(MW_{EXP} - MW_{CAL})}{MW_{EXP}} \right| * 100 = \sum_{j=1}^n \Phi_j \quad (2).$$

Donde  $MW$  = vector de variables dependientes =  $[MW_1, MW_2, MW_3, MW_4, MW_5]$

$\psi$  = función objetivo a minimizar.

n = número de experimentos

$MW_{iEXP}$  = Valor experimental de la variable dependiente i en el experimento (ASTM D 2502)

$MW_{iCAL} = f(A_1, A_2, A_3, A_4, A_5, \dots, A_{12}) =$  Valor calculado de la variable dependiente i en el experimento j a partir del modelo desarrollado con unos datos de parámetros iniciales o corregidos según la etapa del programa de búsqueda de los parámetros.

### 2.5.2 Estimación De Los Parámetros

A partir de información experimental obtenida en planta piloto del esquema parafinas de ECOPETROL-GRB, se desarrolló un modelo de cálculo del SI y el GI y a su vez del cálculo de los rendimientos, este modelo se ajustó a la información experimental de tal forma que los pesos moleculares calculados partiendo de la correlación peso molecular-GI desarrolladas fuera igual al Peso molecular estimado desde la norma ASTM D2502.

La información de entrada al modelo son las viscosidades a 100°C y a 40°C y a partir de ellas se obtiene el peso molecular de las diferentes corrientes, el índice de viscosidad, el SI y el GI. Los cálculos de índice de viscosidad y de peso molecular son obtenidos por dos rutas, las normas ASTM D 2770-86 [14]. y ASTM D 2502 respectivamente y las correlaciones MW-GI y VI-SI-GI, el método converge cuando los cálculos tanto de los pesos moleculares como los índices de viscosidad por los dos métodos diferentes brindan valores cercanos que minimizan la sumatoria de los errores relativos de las dos medidas.

La función objetivo de la sumatoria de los errores fue minimizada teniendo en cuenta la alta no-linealidad del modelo, utilizando la herramienta de MATLAB fmincon, que realiza una optimización (minimización) restringida por ecuaciones de igualdad y desigualdad, esta herramienta está específicamente desarrollada para abordar problemas de minimización de funciones objetivo altamente no lineales.

Las restricciones en la etapa de ajuste del modelo a los datos experimentales se resumen en que el SI y el GI calculados no pueden ser menores que cero ni el SI debe ser menor de 100.

## **2.6. CONSTRUCCIÓN DEL MODELO DE SIMULACIÓN Y PREDICCIÓN DE RENDIMIENTOS:**

Los parámetros que ajustan el modelo a la data experimental, permiten el cálculo de SI y GI para los destilados y productos de referencia. Se desarrollaron también con el uso de los índices característicos de la estructura química SI y tamaño molecular GI, correlaciones sencillas entre éstas dos variables y los rendimientos de desparafinados y refinados provenientes de los crudos Cupiagua, Caño-Limón, Zulia y HCT. Posteriormente, empleando las correlaciones (SI, GI) se calculan las principales propiedades de los productos (Viscosidad, Índice de Viscosidad VI y Numero de Carbono).

### 3. RESULTADOS Y DISCUSION

Siguiendo la metodología descrita en el capítulo 2, se presentaran los resultados y análisis de resultados correspondientes al desarrollo de la herramienta computacional para predecir la calidad y los rendimientos del proceso de elaboración de bases lubricantes y ceras parafínicas en función de la calidad del crudo procesado.

#### 3.1. DETERMINACIÓN DE LAS CARACTERÍSTICAS FISICOQUÍMICAS DE LOS CRUDOS ZULIA, HCT, CAÑO LIMÓN Y CUPIAGUA.

Las principales propiedades obtenidas en las caracterizaciones de los Crudos Cupiagua, Caño – Limón, Zulia y HCT se muestran en la tabla 7, aquí podemos confirmar, con el valor Factor K (UOP) el carácter parafínico de los crudos Zulia y Cupiagua y el carácter parafínico – intermedio de los crudos Caño – Limón y HCT, esta es una de las razones por las cuales son utilizados en el proceso de elaboración de Bases Lubricantes y ceras parafínicas.

Tabla 6 principales propiedades de los crudos Zulia, Cupiagua, Caño – Limón y HCT

ANÁLISIS	MÉTODO	ZULIA	CUPIAGUA	CAÑO-LIMON	HCT
AZUFRE % w		1,09	0,37	1,34	1,26
Insolubles en n-c7 %w		1,29	1,75	20,41	4,15
Densidad g/cc	ASTM D4052	0,96	0,98	1,03	0,99
Ceras (%w)	UOP 46	<b>19,28</b>	<b>11,35</b>	<b>11,35</b>	<b>7,13</b>

ANÁLISIS	MÉTODO	ZULIA	CUPIAGU A	CAÑO- LIMON	HCT
Nitrógeno Total (%w)		0,04	0,02	0,21	0,13
Azufre (%w)		0,31	<0,100	0,48	0,62
API 15.6°C (60°F)	ASTM D1287	36,20	44,60	29,90	28,50
Densidad a 15.0°C (g/cc)		0,84	0,80	0,88	0,88
Azufre (%w)		0,31	<0,100	0,48	0,62
Pto. Fluides (°C)	ASTM D97	27,00	21,00	6,00	-27,00
Factor K (UOP)		<b>12,15</b>	<b>12,05</b>	<b>11,91</b>	<b>11,92</b>
Temp 1 °C		40,00	40,00	40,00	40,00
Visc @ t1 °C (cSt)	ASTM D445	5,78	1,95	12,05	17,68
Temp 2 °C		50,00	50,00	50,00	50,00
Visc @ t2°C (cSt)	ASTM D445	4,18	1,66	8,78	12,78
V50		14,41	5,89	19,06	21,06

Fuente: Autora del proyecto

### 3.2. CALCULO DE LOS ÍNDICES CARACTERÍSTICOS DE LA ESTRUCTURA QUÍMICA Y TAMAÑO MOLECULAR (SI Y GI) DE LOS CRUDOS ZULIA, HCT, CAÑO LIMÓN Y CUPIAGUA DESDE CORRELACIONES EXISTENTES.

A continuación se presentan las ecuaciones Básicas del modelo SI/GI desarrollado por Baylé de KSLA . [1] para describir las propiedades de viscosidad de las mezclas de hidrocarburos en el proceso de elaboración de bases y ceras parafínicas empleado convencionalmente (Fig 6), el calculo de los parámetros representativos de la estructura química (SI) y el tamaño molecular (GI) para los destilados, desparafinados y refinados provenientes de los crudos Zulia, HCT,

Caño Limón y Cupiagua al someterlos al proceso de elaboración de Bases y ceras Parafínicas Bajo el esquema parafínico no convencional (Fig 7 )

$$SI = s_1 * LnV_I - s_2 * LnV_h - s_3 \quad (3)$$

$$GI = -g_1 * LnV_I + g_2 * LnV_h + g_3 \quad (4)$$

$$s_1 = \frac{P_h}{P_h * q_I - P_I * q_h} \quad (5)$$

$$s_2 = \frac{P_I}{P_h * q_I - P_I * q_h} \quad (6)$$

$$s_3 = \frac{P_h * r_I - P_I * r_h}{P_h * q_I - P_I * q_h} \quad (7)$$

$$g_1 = \frac{q_h}{P_h * q_I - P_I * q_h} \quad (8)$$

$$g_2 = \frac{q_I}{P_h * q_I - P_I * q_h} \quad (9)$$

$$g_3 = \frac{q_h * r_I - q_I * r_h}{P_h * q_I - P_I * q_h} \quad (10)$$

$$P_T = 0.020359 * e^{285.012/T} - 0.025573 \quad (11)$$

$$q_T = 0.0031779 * e^{285.012/T} + 2.5897 * e^{-0.0217909*T} - 0.005631 \quad (12)$$

$$r_T = 2.10196 * e^{285.012/T} + 196.53 * e^{-0.0217909*T} - 4.03659 \quad (13)$$

$$MW = 3.7 * (GI + 69.7) \quad (14)$$

En donde

T = Temperatura en grados Kelvin ( °K)

V<sub>i</sub> = Viscosidad Cinemática a una temperatura baja T<sub>i</sub> en centistokes (cSt)

MW = Peso Molecular en kg/kmol

Empleando las anteriores correlaciones, se calculan los Índices de Estructura Química (SI), Tamaño Molecular (GI) y el Peso molecular MW para los diferentes destilados y productos provenientes de los crudos estudio al ser procesados bajo el esquema Parafínico no convencional (Fig 7), los resultados obtenidos se presentan en la tabla 7.

**Tabla 7. Valores de los índices característicos de la estructura química y tamaño molecular, peso molecular e Índice de Viscosidad para los crudos estudio desde las correlaciones propuestas por Baylé**

	Propiedad	V100 (cSt)	V40 (cSt)	GI	SI	MW (kg/kmol)	MW referencia ASTMD 2502	% error
<b>DESTILADOS</b>	<b>L CUP</b>	4,06	24,38	21,01	249,57	335,43	<b>383,63</b>	12,56
	<b>M CUP</b>	6,85	64,95	38,27	357,47	467,00	<b>451,65</b>	3,40
	<b>L C-L</b>	4,64	27,02	32,10	215,25	376,42	<b>402,45</b>	6,47
	<b>M C-L</b>	6,95	53,51	48,69	268,08	485,35	<b>474,68</b>	2,25
	<b>L ZUL</b>	3,71	19,57	20,48	208,90	361,46	<b>379,73</b>	4,81

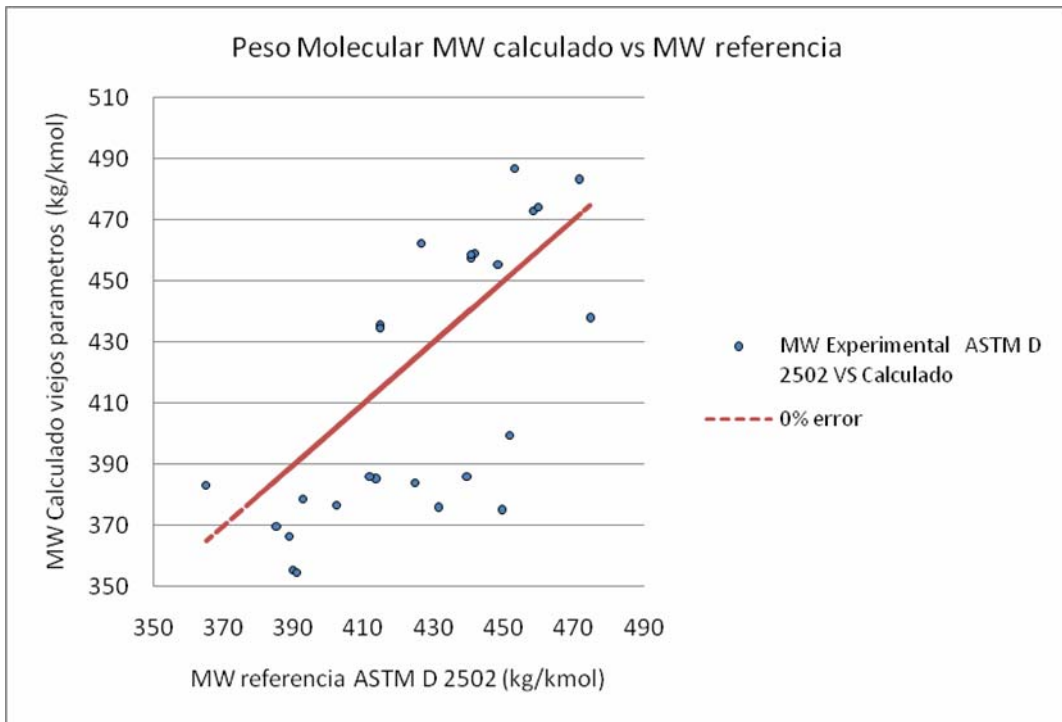
	Propiedad	V100 (cSt)	V40 (cSt)	GI	SI	MW (kg/kmol)	MW referencia ASTMD 2502	% error
	<b>M ZUL</b>	5,21	36,83	31,71	278,13	430,96	<b>449,47</b>	4,12
	<b>L HCT</b>	4,86	31,70	30,24	255,84	369,55	<b>385,12</b>	4,04
	<b>M HCT</b>	8,45	78,55	54,35	315,72	458,74	<b>441,65</b>	3,87
DESAPARAFINADOS	<b>L CUP</b>	4,39	26,52	26,37	239,81	355,25	<b>389,99</b>	8,91
	<b>M CUP</b>	9,13	96,89	53,96	358,96	457,28	<b>440,57</b>	3,79
	<b>L C-L</b>	4,83	28,86	33,85	219,58	334,25	<b>365,11</b>	8,45
	<b>M C-L</b>	8,09	80,77	48,03	352,34	435,35	<b>414,81</b>	4,95
	<b>L ZUL</b>	4,93	31,25	32,69	240,99	378,61	<b>392,75</b>	3,60
	<b>M ZUL</b>	8,51	80,00	54,29	319,62	458,51	<b>440,70</b>	4,04
	<b>L HCT</b>	4,34	25,83	26,16	235,62	354,48	<b>390,92</b>	9,32
	<b>M HCT</b>	7,49	66,38	47,78	314,97	434,42	<b>414,81</b>	4,73
REFINADOS	<b>L CUP</b>	4,38	22,29	34,12	167,42	383,88	<b>424,81</b>	9,63
	<b>M CUP</b>	8,26	63,93	60,94	242,78	483,08	<b>471,60</b>	2,43
	<b>L C-L</b>	4,64	25,61	34,47	193,06	385,21	<b>413,55</b>	6,85
	<b>M C-L</b>	7,82	58,97	58,13	240,73	472,68	<b>458,39</b>	3,12
	<b>L ZUL</b>	4,20	19,71	34,62	140,72	385,74	<b>439,38</b>	12,21
	<b>M ZUL</b>	6,40	38,89	53,37	182,18	455,10	<b>448,28</b>	1,52
	<b>L HCT</b>	4,71	26,50	34,61	199,11	385,74	<b>411,76</b>	6,32
	<b>M HCT</b>	7,44	55,21	55,30	241,72	460,11	<b>426,34</b>	7,92

Fuente: Autora del proyecto

Como se observa en la tabla 7, existen grandes diferencias entre los valores de Pesos moleculares calculados mediante las correlaciones SI/GI y los calculados empleando la norma referencia ASTM D 2502, para todos los casos se presentan

errores hasta del 13%. En la figura 10 se grafican el valor calculado de MW vs el valor referencia, donde es notoria la lejanía de los valores calculados de la línea de 0% error.

**Figura 10. Peso Molecular Referencia (ASTM D 2502) vs Peso Molecular calculado desde correlaciones existentes**



Fuente: Autora del proyecto

Se puede concluir entonces, que las correlaciones del sistema SI/GI actualmente existentes, no representan de manera adecuada el comportamiento de los destilados provenientes de los crudos Colombianos al ser procesados bajo el esquema parafínico no convencional (fig 7) probablemente debido a las diferencias entre el esquema de procesamiento para el cual se desarrollaron las correlaciones y el esquema de operación de la planta de Parafinas y Lubricantes de ECOPETROL, las principales diferencias entre los procesos en cuestión son presentadas en la tabla 8.

**Tabla 8. Diferencias entre los procesos**

<b>.CARACTERÍSTICA</b>	<b>CORRELACIONES EXISTENTES</b>	<b>ECOPETROL</b>
Esquema de proceso utilizado	Esquema parafínico convencional (Extracción de aromáticos-Desparafinado con solvente) (Fig 6)	Esquema parafínico no convencional (Desparafinado - Extracción de aromáticos) (Fig 7)
Solvente de extracción de aromáticos	Furfural	FENOL
Características de los crudos	Bajo contenido de ceras	Alto contenido de ceras

Fuente: Autora del proyecto

### **3.3. AJUSTE DE LAS CORRELACIONES DEL SISTEMA SI/GI DE ÍNDICES DE LA ESTRUCTURA QUÍMICA Y TAMAÑO MOLECULAR (SI Y GI) AL ESQUEMA PARAFÍNICO NO CONVENCIONAL Y LAS CARACTERÍSTICAS FÍSICOQUÍMICAS DE LOS CRUDOS ESTUDIO.**

Para el ajuste de las correlaciones SI/GI, se toma como referencia el peso molecular calculado de cada muestra desde la norma ASTM D 25-02 asumiendo este valor como valor real. Se define como función objetivo de optimización la diferencia entre el valor de peso molecular calculado por el sistema SI/GI y el valor real de peso molecular (ASTM D 2502), posteriormente se realiza la búsqueda de parámetros que minimizan esta diferencia.

### 3.3.1. Calculo De Peso Molecular Desde La Norma ASTM D2502

El método fue programado en MATLAB mediante el código que aparece en el anexo 1 y los resultados se muestran en la tabla 10.

Tabla 9. Pesos Moleculares calculados mediante la norma ASTM D 2502

propiedad		cS		Mole Wt
Producto	\	Vk(40	Vk(100	
Unidad		°C)	°C)	kg/kmole
DESTILADOS	L CUP	4,06	24,38	383,629
	M CUP	6,85	64,95	451,649
	L C-L	4,64	27,02	402,445
	M C-L	6,95	53,51	474,684
	L ZUL	3,71	19,57	379,731
	M ZUL	5,21	36,83	449,474
	L HCT	4,86	31,70	385,124
	M HCT	8,45	78,55	441,649
DESPARAFINADOS	L CUP	4,39	26,52	389,992
	M CUP	9,13	96,89	440,568
	L C-L	4,83	28,86	365,107
	M C-L	8,09	80,77	414,811
	L ZUL	4,93	31,25	392,750
	M ZUL	8,51	80,00	440,696
	L HCT	4,34	25,83	390,917
	M HCT	7,49	66,38	414,813
REFINADOS	L CUP	4,38	22,29	424,812
	M CUP	8,26	63,93	471,604
	L C-L	4,64	25,61	413,551
	M C-L	7,82	58,97	458,391

propiedad		cS		Mole Wt
Producto	\	Vk(40	Vk(100	kg/kmole
Unidad		°C)	°C)	
	<b>L ZUL</b>	4,20	19,71	439,375
	<b>M ZUL</b>	6,40	38,89	448,282
	<b>L HCT</b>	4,71	26,50	411,764
	<b>M HCT</b>	7,44	55,21	426,337

Fuente: Autora del proyecto

### 3.3.2. Nuevos parámetros para el sistema SI/GI

La forma general de las ecuaciones Básicas del sistema SI/GI es:

$$P_T = A_1 * e^{A_2/T} + A_3 \quad (16)$$

$$q_T = A_4 * e^{A_2/T} + A_5 * e^{A_6*T} + A_7 \quad (17)$$

$$r_T = A_8 * e^{A_2/T} + A_9 * e^{A_6*T} + A_{10} \quad (18)$$

$$MW = A_{11} * (GI + A_{12}) \quad (19)$$

En donde  $A_1$ ,  $A_2$ ,  $A_3$ ,  $A_4$ ,  $A_5$ , ...,  $A_{12}$  son los parámetros modificados empleando **fmincon** de MATLAB como herramienta de optimización, en la tabla 11 se presentan los nuevos parámetros encontrados para el esquema Parafínico no convencional y las características fisicoquímicas de los crudos estudio y en el

anexo 1 se encuentra el código en MATLAB empleado en la optimización de la función objetivo.

**Tabla 10. Nuevos Parámetros para el sistema SI/GI**

<b>A1</b>	<b>A2</b>	<b>A3</b>	<b>A4</b>
0,021457016	287,149944	0,02655318	0,00378504
<b>A5</b>	<b>A6</b>	<b>A7</b>	<b>A8</b>
2,7703627	0,02261687	0,00728175	1,89562894
<b>A9</b>	<b>A10</b>	<b>A11</b>	<b>A12</b>
196,53	3,79056635	3,79701303	69,3990019

Fuente: Autora del proyecto

En la tabla 12 se presentan los valores de GI, SI, VI y MW de los destilados, desparafinados y refinados provenientes de los crudos Cupiagua, Caño-Limón, Zulia y HCT calculados empleando los nuevos parámetros; en las figuras 9 y 10 se muestra el error obtenido entre los valores calculados y medidos tanto para el peso molecular MW como para el índice de Viscosidad VI.

**Tabla 11. Valores de los índices característicos de la estructura química SI y tamaño molecular GI, peso molecular e Índice de Viscosidad para los crudos estudio desde los nuevos parámetros.**

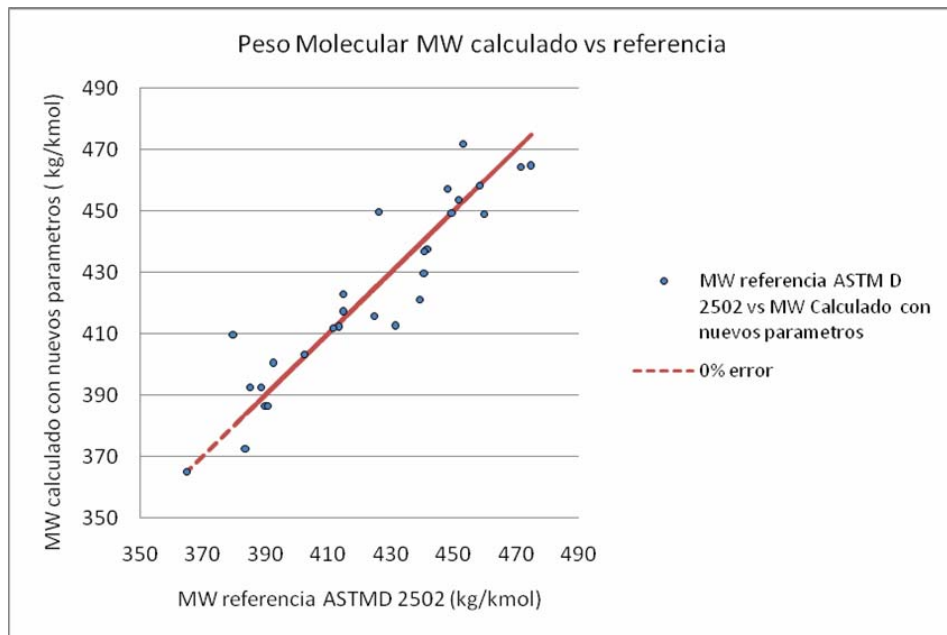
	Muestra	V100	V40	GI	SI	MW	MW exp	VI	VI exp
<b>DESTILADOS</b>	<b>L CUP</b>	4,06	24,38	28,79	186,36	372,67	<b>383,63</b>	27,42	<b>27,00</b>
	<b>M CUP</b>	6,85	64,95	52,38	177,90	453,64	<b>451,65</b>	35,00	<b>35,00</b>
	<b>L C-L</b>	4,64	27,02	26,46	190,00	403,41	<b>402,45</b>	78,73	<b>79,00</b>
	<b>M C-L</b>	6,95	53,51	37,54	215,97	464,86	<b>474,68</b>	81,00	<b>81,00</b>
	<b>L ZUL</b>	3,71	19,57	28,77	122,90	409,60	<b>379,73</b>	54,00	<b>54,00</b>
	<b>M ZUL</b>	5,21	36,83	47,66	138,50	449,47	<b>449,47</b>	53,00	<b>53,00</b>

	Muestra	V100	V40	GI	SI	MW	MW exp	VI	VI exp
	<b>L HCT</b>	4,86	31,70	36,87	248,01	392,61	<b>385,12</b>	56,96	<b>66,00</b>
	<b>M HCT</b>	8,45	78,55	60,61	308,01	437,67	<b>441,65</b>	69,80	<b>74,00</b>
DESPARAFINADOS	<b>L CUP</b>	4,39	26,52	30,89	256,04	386,42	<b>389,99</b>	50,61	<b>51,00</b>
	<b>M CUP</b>	9,13	96,89	59,67	378,33	429,76	<b>440,57</b>	54,88	<b>55,00</b>
	<b>L C-L</b>	4,83	28,86	36,13	251,62	365,13	<b>365,11</b>	81,00	<b>83,00</b>
	<b>M C-L</b>	8,09	80,77	54,00	371,27	417,37	<b>414,81</b>	51,60	<b>52,00</b>
	<b>L ZUL</b>	4,93	31,25	36,77	257,61	400,58	<b>392,75</b>	69,60	<b>70,00</b>
	<b>M ZUL</b>	8,51	80,00	58,90	338,52	436,90	<b>440,70</b>	68,45	<b>68,00</b>
	<b>L HCT</b>	4,34	25,83	30,59	251,79	386,63	<b>390,92</b>	52,02	<b>52,00</b>
	<b>M HCT</b>	7,49	66,38	52,75	333,42	422,86	<b>414,81</b>	64,06	<b>64,00</b>
REFINADOS	<b>L CUP</b>	4,38	22,29	36,08	183,20	415,75	<b>424,81</b>	104,92	<b>105,00</b>
	<b>M CUP</b>	8,26	63,93	62,95	261,10	464,45	<b>471,60</b>	96,89	<b>97,00</b>
	<b>L C-L</b>	4,64	25,61	37,11	209,18	412,41	<b>413,55</b>	94,05	<b>94,00</b>
	<b>M C-L</b>	7,82	58,97	60,30	258,86	458,40	<b>458,39</b>	96,20	<b>96,00</b>
	<b>L ZUL</b>	4,20	19,71	35,82	156,20	421,22	<b>439,38</b>	117,54	<b>118,00</b>
	<b>M ZUL</b>	6,40	38,89	54,30	199,29	457,09	<b>448,28</b>	114,57	<b>114,00</b>
	<b>L HCT</b>	4,71	26,50	37,40	215,32	411,76	<b>411,76</b>	91,45	<b>91,00</b>
	<b>M HCT</b>	7,44	55,21	57,70	259,69	449,66	<b>426,34</b>	94,50	<b>94,00</b>

Fuente: Autora del proyecto

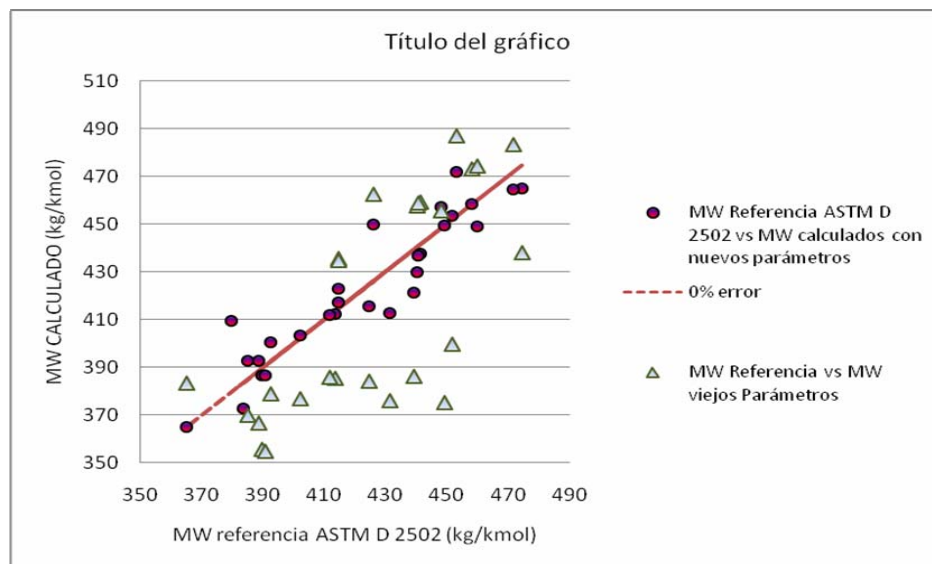
En las figuras 10 y 11 se puede observar claramente que los nuevos parámetros encontrados, representan mejor el comportamiento de los destilados de los crudos Cupiagua, Caño-Limón, Zulia y HCT al ser procesados bajo el esquema parafínico no convencional (Fig 7) usando NMP como solvente en la etapa de extracción de aromáticos (errores de 0,00024% hasta 5,47% en el calculo del peso molecular, y un 0% error en el calculo de Índices de viscosidad) que los parámetros originales.

**Figura 11. Peso molecular calculado con nuevos parametros (error)**



Fuente: Autora del proyecto

**Figura 12. comparacion entre Pesos Moleculares MW calculados con nuevos parametros y P Pesos Moleculares MW calculados con parametros viejos**



Fuente: Autora del proyecto

Si se observa detalladamente la tabla 12, se puede notar que para todos los casos, el valor de SI del destilado es menor que el SI del desparafinado correspondiente, esto se puede explicar teniendo en cuenta que las ceras son moléculas que tienen en su estructura cadenas de carbono lineales largas, por consiguiente tienen valores bajos de SI, y al ser separadas del aceite, el aceite desparafinado tendría valores más altos de SI que el destilado correspondiente [6].; esta diferencia se muestra de manera más clara en la tabla 13 .

**Tabla 12. Comparación entre SI del destilado y el SI del desparafinado**

CRUDO	SI	
	Destilado	SI desparafinado
<b>L CUP</b>	186,36	256,04
<b>M CUP</b>	177,90	378,33
<b>L C-L</b>	190,00	251,62
<b>M C-L</b>	215,97	371,27
<b>L ZUL</b>	122,90	257,61
<b>M ZUL</b>	138,50	338,52
<b>L HCT</b>	248,01	251,79
<b>M HCT</b>	308,01	333,42

Fuente: Autora del proyecto

Comparando los valores de SI del desparafinado con los SI del Refinado en la tabla 13, se encuentra que para cada caso, el SI del Desparafinado es mayor que el SI del Refinado correspondiente, esto se explica nuevamente desde el punto de vista de la complejidad de la estructura química (Valores altos de SI) de las especies removidas en la etapa de extracción de aromáticos, que hace que al ser retiradas del Desparafinado, Refinado tenga finalmente valores de SI más bajos que los SI del desparafinado correspondiente [6]. esta diferencia se muestra de manera más clara en la tabla 14.

**Tabla 13. Comparacion entre SI del desparafinado y el SI del Refinado**

	Desparafinado	Refinado
<b>L CUP</b>	256,04	183,20
<b>M CUP</b>	378,33	261,10
<b>L C-L</b>	251,62	209,18
<b>M C-L</b>	371,27	258,86
<b>L ZUL</b>	257,61	156,20
<b>M ZUL</b>	338,52	199,29
<b>L HCT</b>	251,79	215,32
<b>M HCT</b>	333,42	259,69

Fuente: Autora del proyecto

En la tabla 15, se observan los valores de SI y GI para los destilados livianos y medios de cada uno de los crudos, junto con los valores del factor K (UOP), y se puede ver claramente que los crudos altamente parafínicos y parafínicos como Zulia y HCT, presentan los valores mas bajos de SI, mientras que los crudos Parafínicos Intermedios, tienen valores de SI mas altos, y podemos pensar entonces que crudos con valores mayores de SI, tenderían a ser de carácter Nafténico.

**Tabla 14. Clasificación de crudos empleando el sistema SI/GI**

CRUDO	DL			DM			Clasificación
	Factor K (UOP)	SI	GI	Factor K (UOP)	SI	GI	
<b>ZULIA</b>	12,42	122,9 0	28,7 7	12,54	138,5 0	47,6 6	<b>Altamente Parafínico</b>
<b>CUPIAGU A</b>	12,29	186,3 6	28,7 9	12,43	177,9 0	52,3 8	<b>Parafínico</b>
<b>CAÑO-</b>	11,93	190,0	26,4	11,98	215,9	37,5	<b>Parafínico</b>

CRUDO	DL			DM			Clasificación
	Factor K (UOP)	SI	GI	Factor K (UOP)	SI	GI	
LIMÓN		0	6		7	4	Intermedio
HCT	11,82	248,0	36,8	11,94	308,0	60,6	Parafínico Intermedio

### 3.4. NUEVO CONJUNTO DE CORRELACIONES DE LOS ÍNDICES CARACTERÍSTICOS DE LA ESTRUCTURA QUÍMICA Y TAMAÑO MOLECULAR (SI Y GI) PARA LOS CRUDOS Y PRODUCTOS DEL ESQUEMA PARAFÍNICO ECOPEPETROL.

A continuación se presenta el nuevo conjunto de correlaciones para el sistema SI/GI que representan de manera adecuada el comportamiento de los crudos estudio bajo el esquema parafínico empleado actualmente en ECOPEPETROL.

$$SI = s_1 * LnV_l - s_2 * LnV_h - s_3 \quad (3)$$

$$GI = -g_1 * LnV_l + g_2 * LnV_h + g_3 \quad (4)$$

$$s_1 = \frac{P_h}{P_h * q_l - P_l * q_h} \quad (5)$$

$$s_2 = \frac{P_l}{P_h * q_l - P_l * q_h} \quad (6)$$

$$s_3 = \frac{P_h * r_l - P_l * r_h}{P_h * q_l - P_l * q_h} \quad (7)$$

$$g_1 = \frac{q_h}{P_h * q_l - P_l * q_h} \quad (8)$$

$$g_2 = \frac{q_I}{P_h * q_I - P_l * q_h} \quad (9)$$

$$g_3 = \frac{q_h * r_I - q_I * r_h}{P_h * q_I - P_l * q_h} \quad (10)$$

$$P_T = 0.021457016 * e^{287.149945/T} - 0.02655318 \quad (20)$$

$$q_T = 0.00378504 * e^{287.149945/T} + 2.7703627 * e^{-0.02261687*T} - 0.00428175 \quad (21)$$

$$r_T = 1.89562894 * e^{287.149945/T} + 196.53 * e^{-0.02261687*T} - 3.79056635 \quad (22)$$

$$Vk_T = e^{(P_T * GI + q_T * SI + r_T)} \quad (23)$$

$$MW = 3.79701303 * (GI + 69.3990019) \quad (24)$$

En donde

T = Temperatura en grados Kelvin ( °K)

V<sub>l</sub> = Viscosidad Cinemática a una temperatura baja T<sub>l</sub> en centistokes (cSt)

MW = Peso Molecular en kg/kmol

### **3.5. PREDICCIÓN DE RENDIMIENTOS Y PRINCIPALES CARACTERÍSTICAS DE LOS PRODUCTOS DEL ESQUEMA PARAFÍNICO NO CONVENCIONAL.**

#### **3.5.1 Relación De Rendimientos De Productos Vs Índice De Estructura Química SI Y Tamaño Molecular GI**

Con el propósito de encontrar una relación que permitiera calcular los rendimientos en cada una de las etapas del proceso de elaboración de Parafinas y bases lubricantes a partir de las propiedades fisicoquímicas de los crudos estudio, se observó el comportamiento de los rendimientos de los productos obtenidos experimentalmente con los índices característicos de la estructura química SI y tamaño molecular GI y se encontró que los rendimientos en general (sin distinguir entre corrientes livianas y medias) presentan correlaciones pobres con los índices característicos de la estructura química y tamaño molecular (ver figuras 13 y 19), pero al tratarlos por separado, tanto los rendimientos de las corrientes livianas y medias presentan buenas correlaciones con los índices SI y GI.

En las figuras 13 a 27 se presentan las gráficas Rendimiento de producto vs SI del destilado parafínico origen y Rendimiento de producto vs GI del destilado parafínico origen para los rendimientos en general y para las corrientes liviana y media por separado.

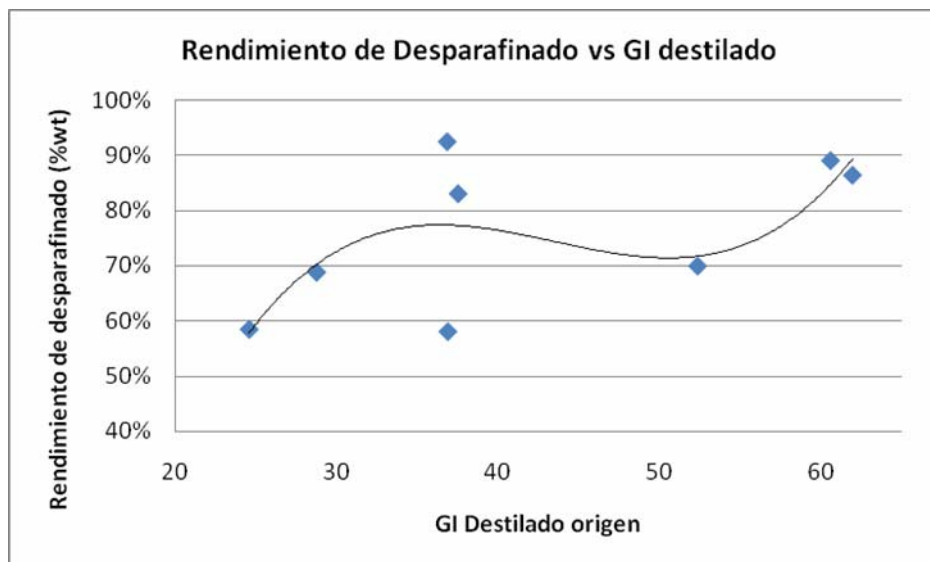
En las figuras 13 y 14 se puede ver que entre índice de tamaño molecular GI del destilado parafínico y el índice de estructura Química SI del destilado parafínico, el GI se correlaciona mejor con el rendimiento (%wt) de Destilado Desparafinado que el SI, sin embargo, como se puede ver en las figuras 15 y 16, al separar los rendimientos de las corrientes livianas y medias notamos que las correlaciones mejoran significativamente, a mayores valores de GI del destilado aumentan los rendimientos de aceite desparafinado para los dos casos,, esto podría

relacionarse con el % de cera en el destilado (Fig 17), el cual tiene una relación inversa con el GI del destilado, esto nos confirma la importancia que tiene el tipo de compuestos predominantes en el destilado parafínico en el proceso de desparafinado.

### 3.5.1.1. Productos obtenidos en el proceso de desparafinado

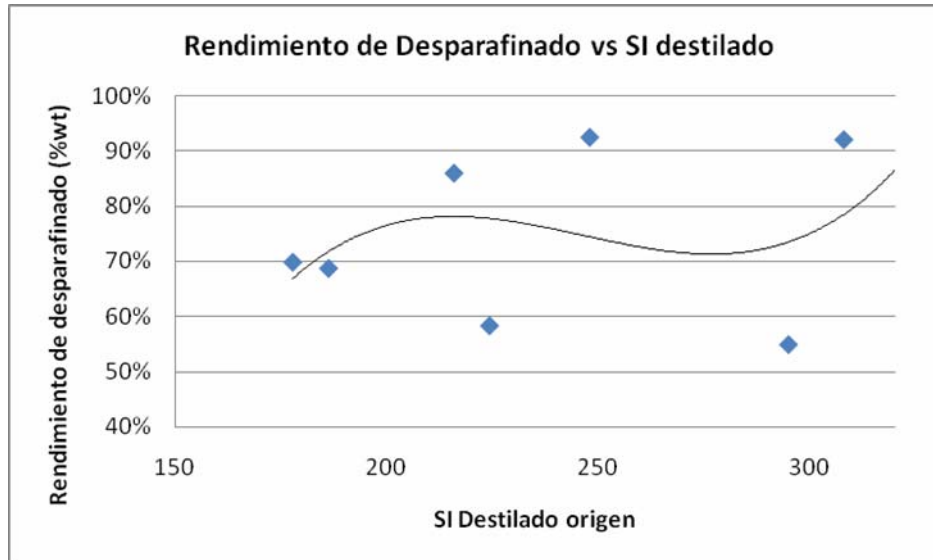
#### a. Aceite Desparafinado

Figura 13 Rendimiento de desparafinado vs GI destilado



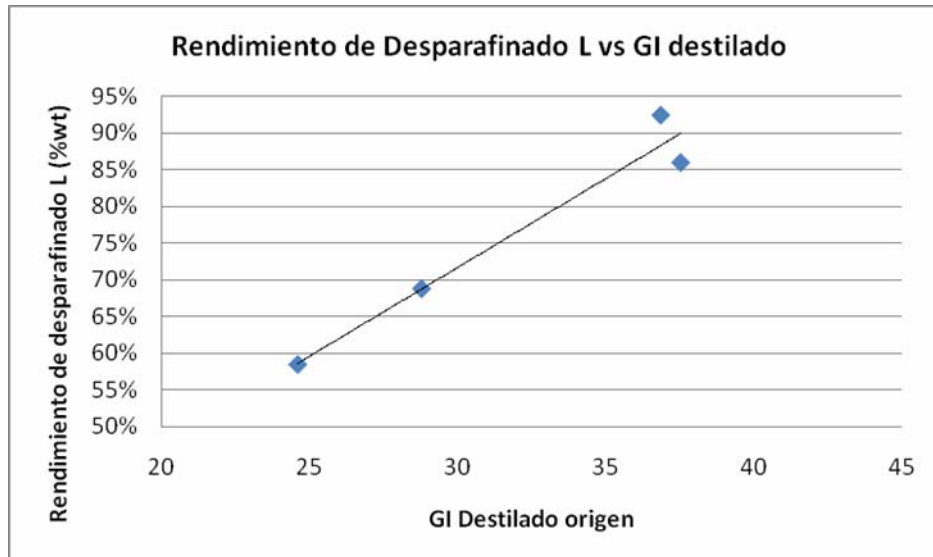
Fuente: Autora del proyecto

**Figura 14 Rendimiento de desparafinado vs SI destilado**



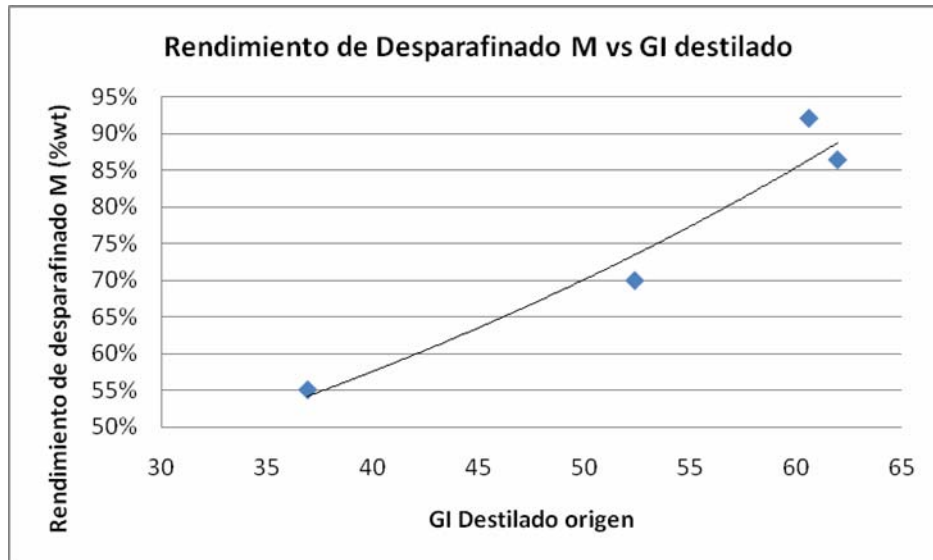
Fuente: Autora del proyecto

**Figuras 15 Rendimiento de desparafinado Liviano vs GI destilado**



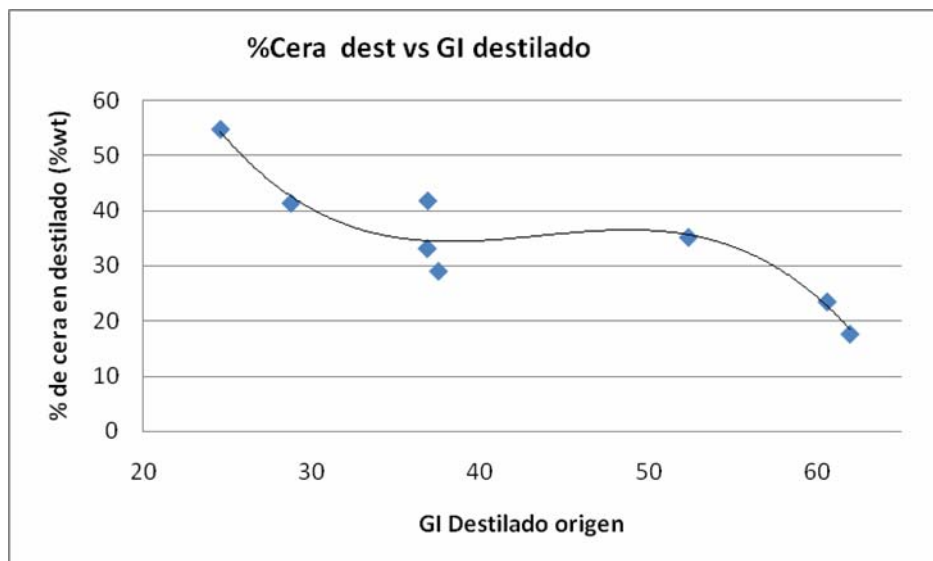
Fuente: Autora del proyecto

**Figuras 16 Rendimiento de desparafinado Medio vs GI destilado**



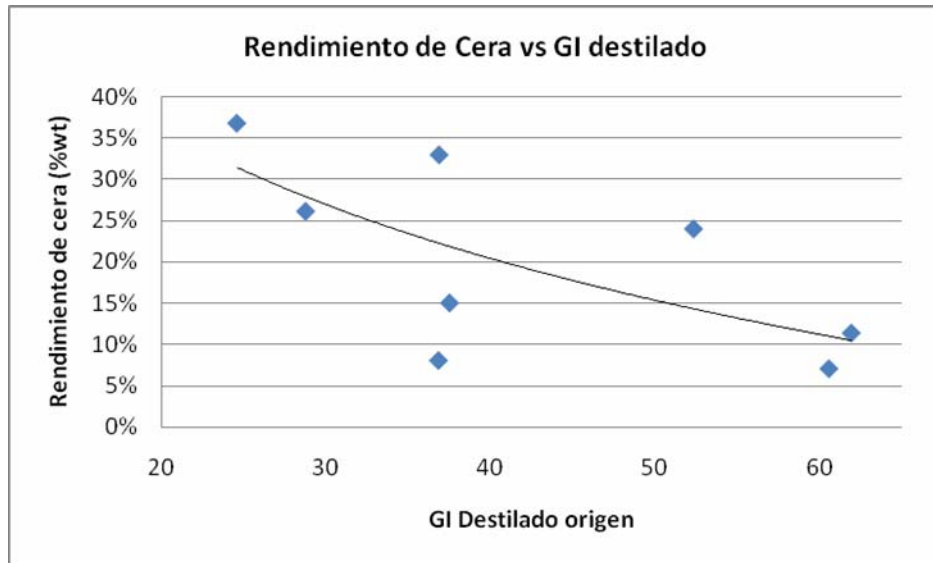
Fuente: Autora del proyecto

**Figura 17. Grafica de % cera en el destilado vs GI del destilado**



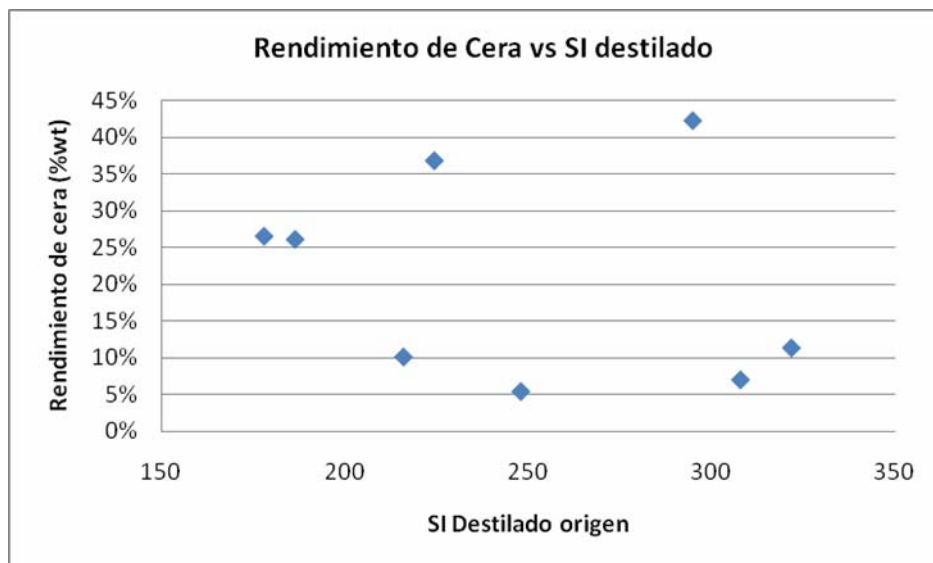
Fuente: Autora del proyecto

**Figura 18. Rendimiento de cera vs GI destilado**



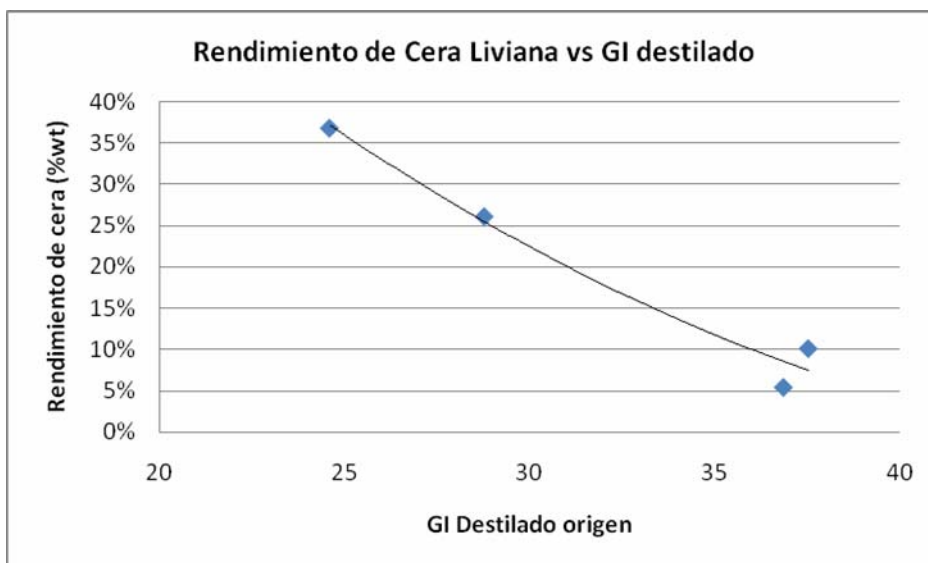
Fuente: Autora del proyecto

**Figura 19. Rendimiento de cera vs SI destilado**



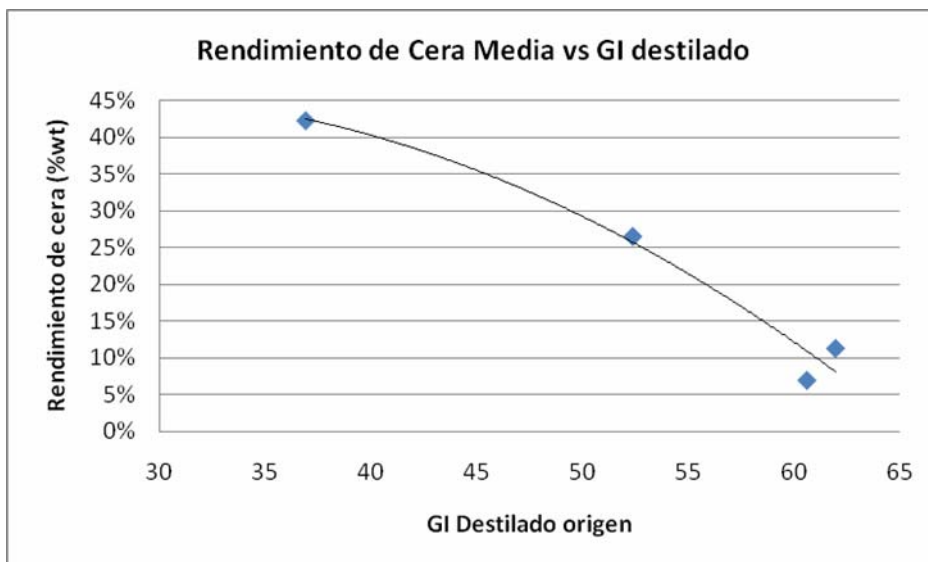
Fuente: Autora del proyecto

**Figura 20. Rendimiento de cera liviana vs GI destilado**



Fuente: Autora del proyecto

**Figura 21. Rendimiento de cera media vs GI destilado**



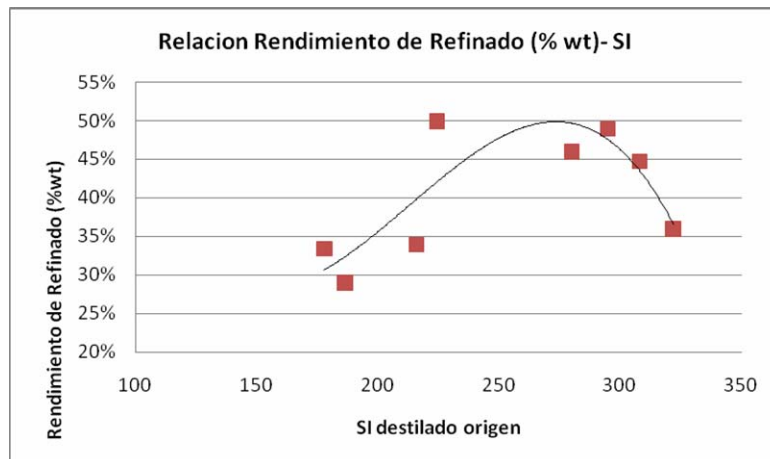
Fuente: Autora del proyecto

Nuevamente podemos observar, que el GI del destilado origen tiene una mejor correlación con el rendimiento (%wt) de cera que el SI del destilado origen (figuras

18 y 19 ). En las figuras 20 y 21 se puede notar que en este caso, como se esperaba, a mayor GI del destilado se obtienen menores rendimientos de cera en el proceso de desparafinado, pues como se menciono anteriormente, los destilados que presentan mayores valores de GI son los que tienen menores % de cera.

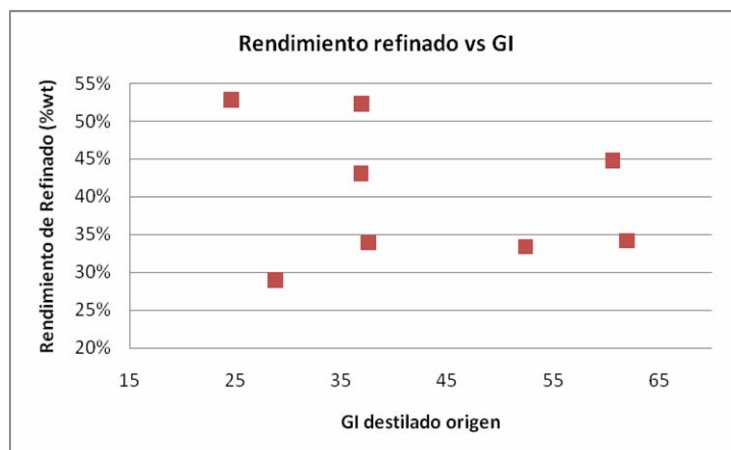
**b. Refinado.**

**Figura 22. Relación Rendimiento de Refinado vs SI destilado origen**



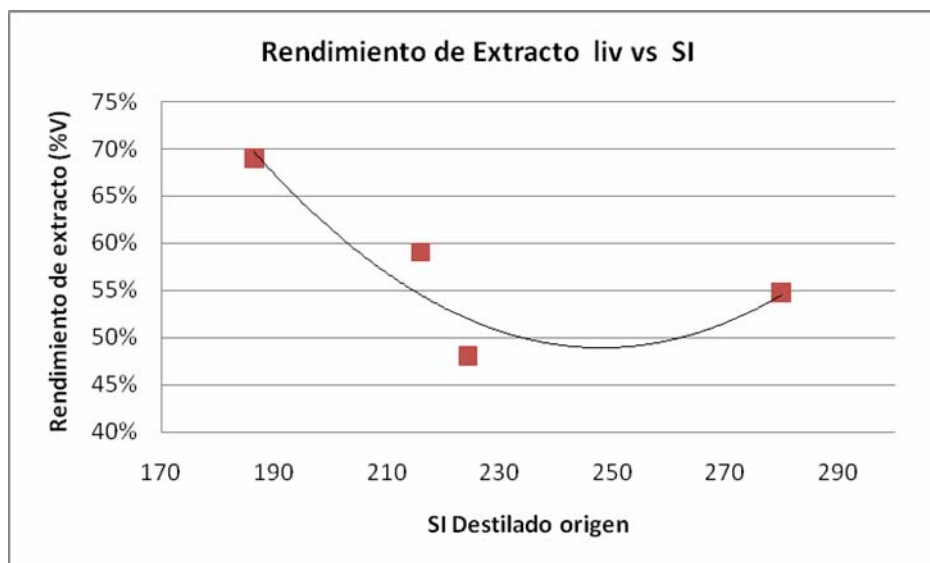
Fuente: Autora del proyecto

**Figura 23. Relación Rendimiento de Refinado vs GI destilado origen**



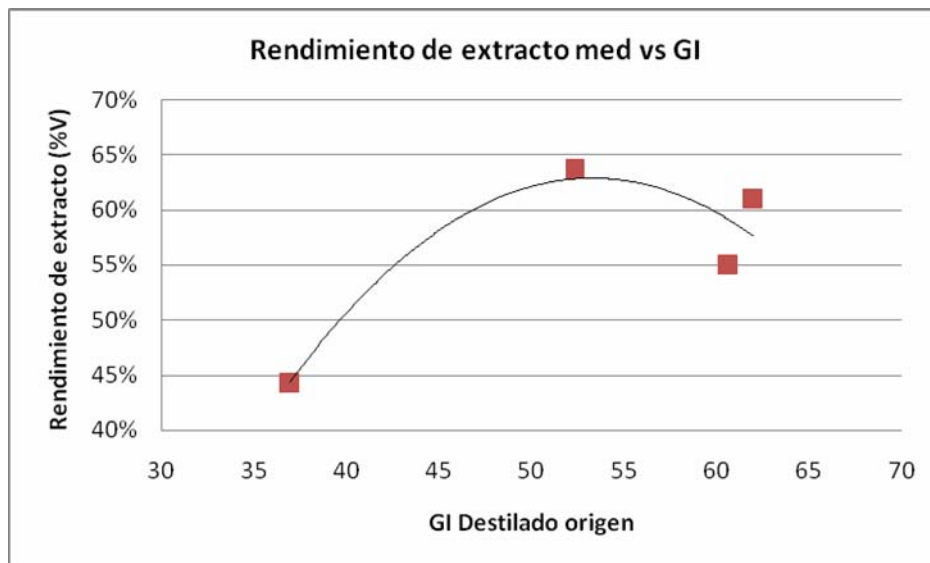
Fuente: Autora del proyecto

Figura 24. Relación Rendimiento de Extracto Liviano vs SI destilado origen



Fuente: Autora del proyecto

Figura 25. Relación Rendimiento de Extracto Medio vs GI destilado origen



Fuente: Autora del proyecto

En las figuras 22 y 23 se puede ver que entre el índice de tamaño molecular GI del destilado parafínico y el índice de estructura Química SI del destilado

parafínico, el SI se correlaciona mejor con el rendimiento (%wt) de refinado que el GI, esto es lógico si tenemos en cuenta que el GI solo es representativo del tamaño de las moléculas presentes en la muestra, mientras que el SI Refleja la estructura Química de los compuestos predominantes presentes en la muestra (n-parafinas, monoaromaticos, monoramificados iso-parafinas, etc).

En las figuras 24 se observa que los rendimientos de los extractos livianos disminuyen a medida que aumenta el valor de SI del destilado parafínico, mientras que los rendimientos de extracto medio aumentan con el aumento de el valor de GI del destilado como se muestra en la figura 25, sin embargo, debido a que los datos experimentales obtenidos en la etapa de Extracción de aromáticos, fueron muy similares entre las corrientes livianas y medias, estas ultimas correlaciones no resultan muy claras y confiables.

### **3.5.2. Calculo De Viscosidad E Índice De Viscosidad**

#### **3.5.2.1. Calculo De Viscosidad E Índice De Viscosidad**

##### **a. Calculo de la viscosidad a partir de los parámetros SI/GI**

En este apartado se presenta el cálculo de la viscosidad a partir de los índices característicos de la estructura química SI y tamaño molecular GI.

La correlación explícita que permite calcular la viscosidad en función de los Índices SI y GI es :

$$Vk_T = e^{(p_T * GI + q_T * SI + r_T)} \quad (23)$$

Con

$$P_T = A_1 * e^{A_2/T} + A_3 \quad (18)$$

$$q_T = A_4 * e^{A_2/T} + A_5 * e^{A_6*T} + A_7 \quad (19)$$

$$r_T = A_8 * e^{A_2/T} + A_9 * e^{A_6*T} + A_{10} \quad (20)$$

en la tabla 15 se muestran los valores obtenidos para viscosidad cinemática 100C (Vk100) y a 40 C ( Vk40)

**Tabla 15. Viscosidades a 100 C y 40 C medidas vs calculadas**

	Propiedad/corriente	V100 calc	V100 medida	V40 calc	V40 medida
DESPARAFINA DOS	<b>L CUP</b>	4,059	4,059	24,377	24,377
	<b>M CUP</b>	7,721	7,721	59,062	59,062
	<b>L C-L</b>	4,641	4,641	27,017	27,017
	<b>M C-L</b>	8,452	8,452	66,951	66,951
	<b>L ZUL</b>	3,584	3,584	15,082	15,082
	<b>M ZUL</b>	5,212	5,212	26,353	26,353
	<b>L HCT</b>	4,857	4,857	31,697	31,697
	<b>M HCT</b>	8,452	8,452	78,549	78,549
	<b>L CUP</b>	4,389	4,389	26,525	26,525
	<b>M CUP</b>	9,131	9,131	96,892	96,892
	<b>L C-L</b>	4,381	4,381	29,942	29,942
	<b>M C-L</b>	8,095	8,095	80,769	80,769

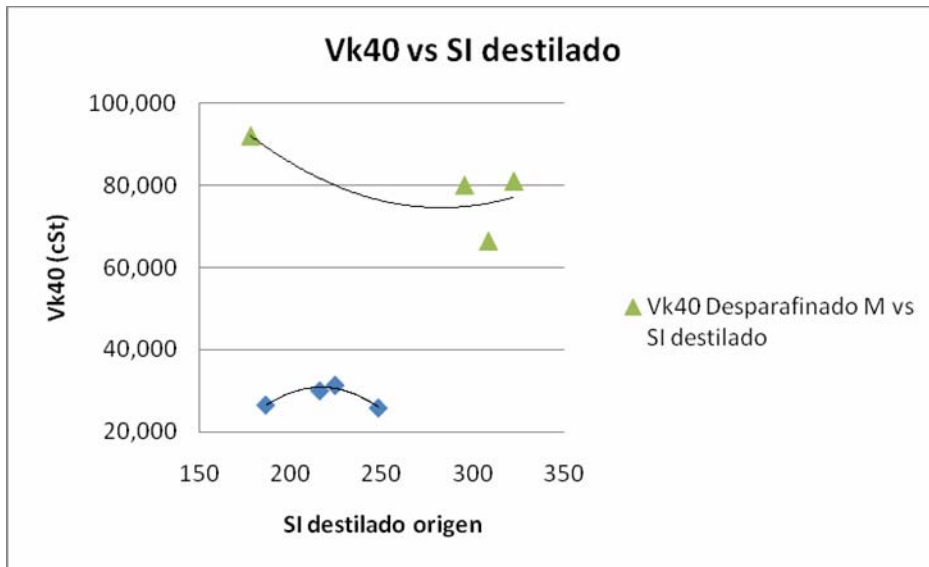
	Propiedad/corriente	V100 calc	V100 medida	V40 calc	V40 medida
	REFINADOS	L ZUL	4,932	4,932	31,251
M ZUL		8,508	8,508	80,005	80,005
L HCT		4,337	4,337	25,832	25,832
M HCT		7,491	7,491	66,384	66,384
L CUP		4,385	4,385	22,286	22,286
M CUP		8,260	8,260	63,931	63,931
L C-L		4,640	4,640	25,615	25,615
M C-L		7,818	7,818	58,974	58,974
L ZUL		4,200	4,200	19,706	19,706
M ZUL		6,398	6,398	38,886	38,886
L HCT		4,707	4,707	26,503	26,503
M HCT		7,441	7,441	55,915	55,915

Fuente: Autora del proyecto

**b. Estudio De La Relación Entre La Viscosidad De Los Productos Y Los Parámetros Si Y Gi Del Destilado Parafínico**

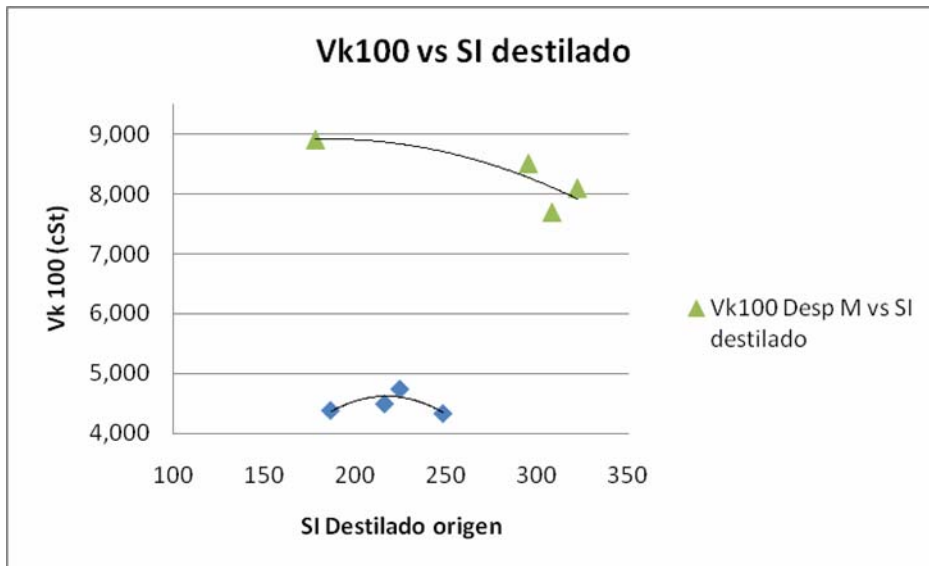
En las figura 26 a 34, se graficaron las viscosidades a 100 y 40 C vs SI con el fin de observar el comportamiento de la viscosidad de los productos para diferentes Índices de estructura química.

Figura 26. Viscosidades a 40 C del desparafinados Livianos y Medios vs SI Destilado



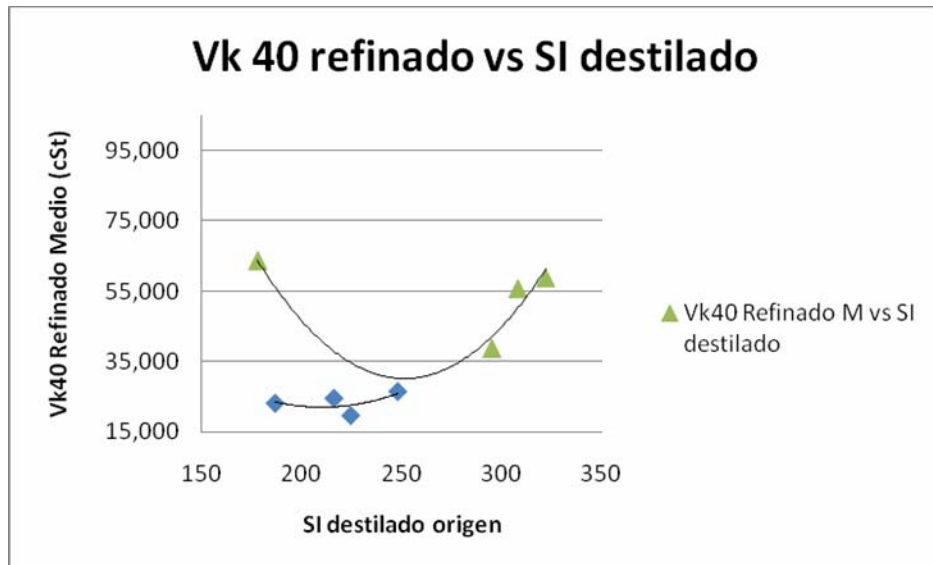
Fuente: Autora del proyecto

Figura 27. Viscosidades a 100 C del desparafinados Livianos y Medios vs SI Destilado



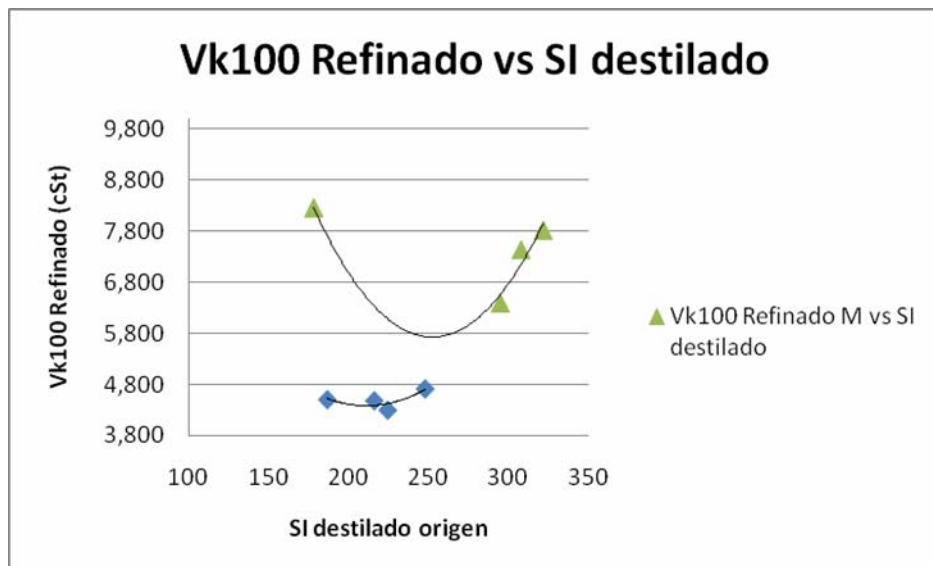
Fuente: Autora del proyecto

Figura 28. Viscosidades a 40 C de los Refinado Livianos y Medios vs SI Destilado



Fuente: Autora del proyecto

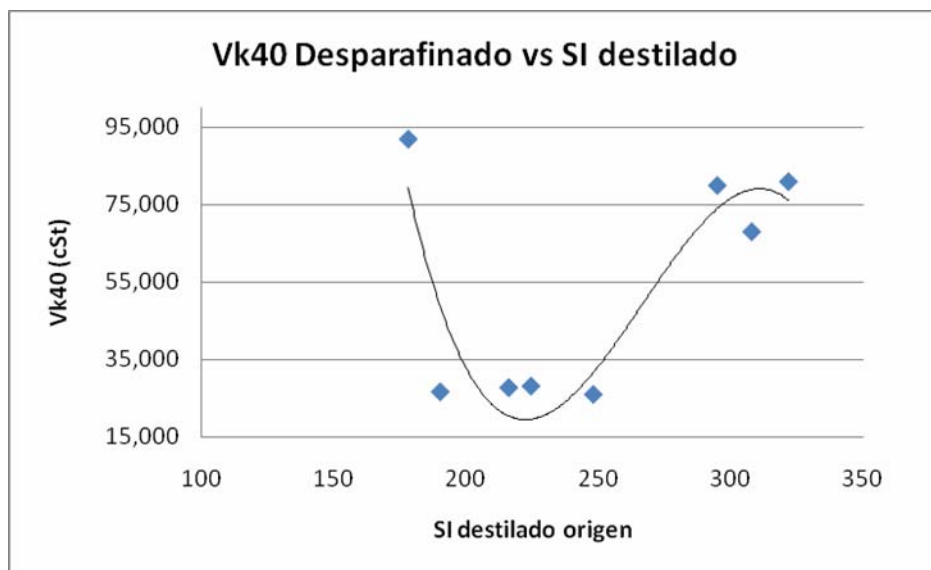
Figura 29. Viscosidades a 100 C de los Refinado Livianos y Medios vs SI Destilado



Fuente: Autora del proyecto

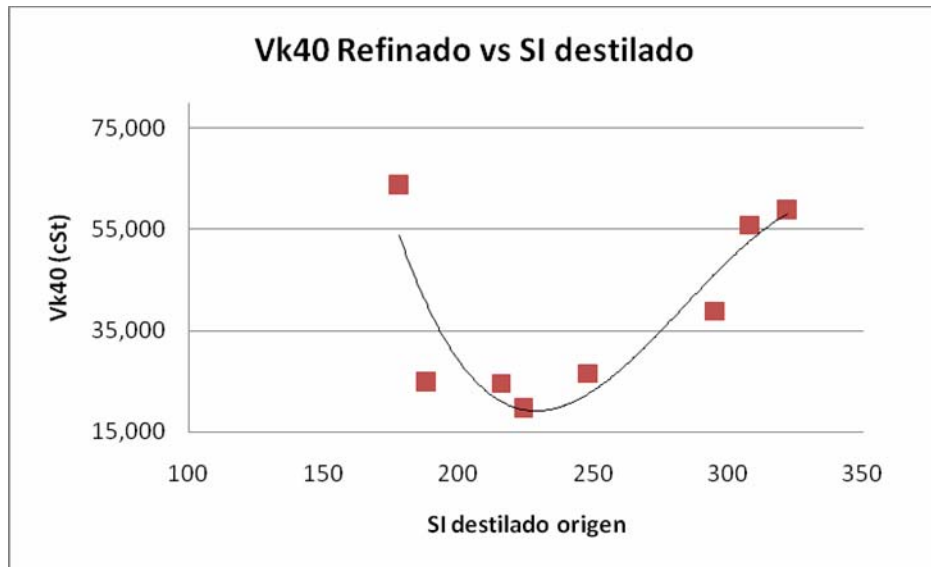
Como se observa en las figuras 26 a 29 para los crudos Cupiagua, Caño-Limón, Zulia y HCT entre mayor sea el Índice de estructura química SI del destilado las viscosidades de los desparafinados medios obtenidos son menores, mientras que las viscosidades de los desparafinados livianos aumentan hasta llegar a un punto máximo (SI= 210 aproximadamente) a partir del cual disminuyen con el aumento del SI del destilado; en cuanto a las viscosidades de los refinados, para las corrientes livianas las viscosidades aumentan con el SI del destilado, mientras que para las corrientes medias las viscosidades a 100 y a 40 C disminuyen con el aumento de SI del destilado hasta llegar a un punto mínimo (SI=255 aproximadamente) a partir del cual aumenta con el aumento de el SI del destilado.

**Figura 30. Viscosidades a 40 C de los desparafinados vs SI Destilado**



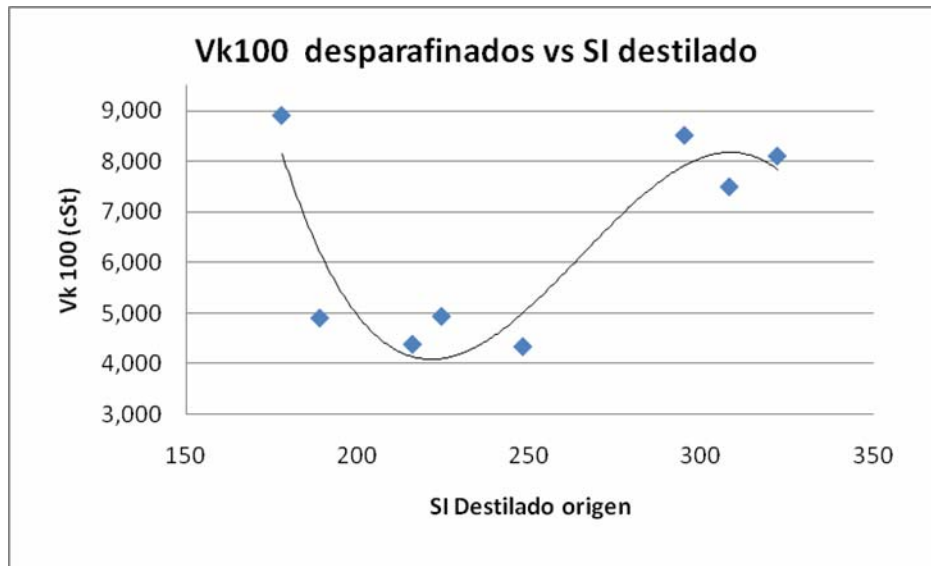
Fuente: Autora del proyecto

**Figura 31. Viscosidades a 40 C de los refinados vs SI Destilado**



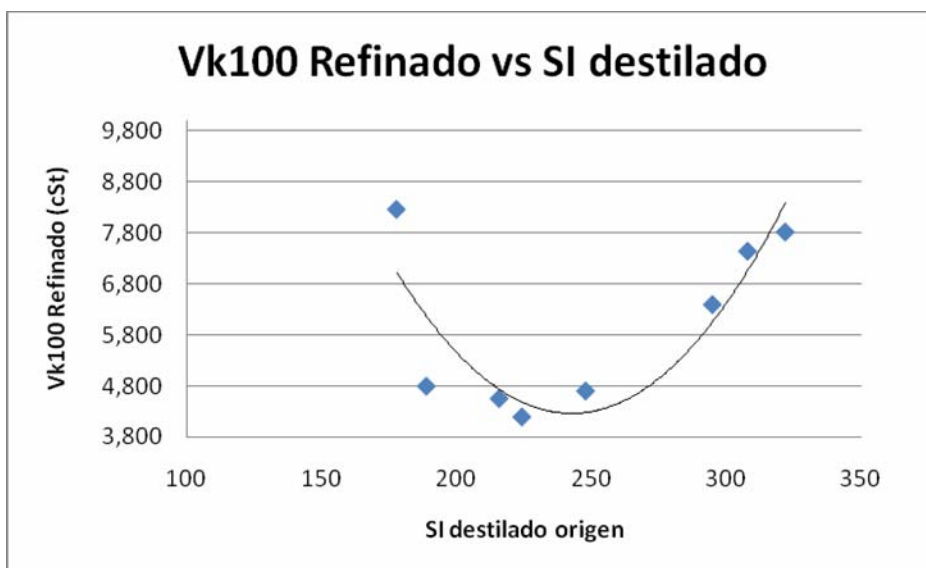
Fuente: Autora del proyecto

**Figura 32. Viscosidades a 100 C de los desparafinados vs SI Destilado**



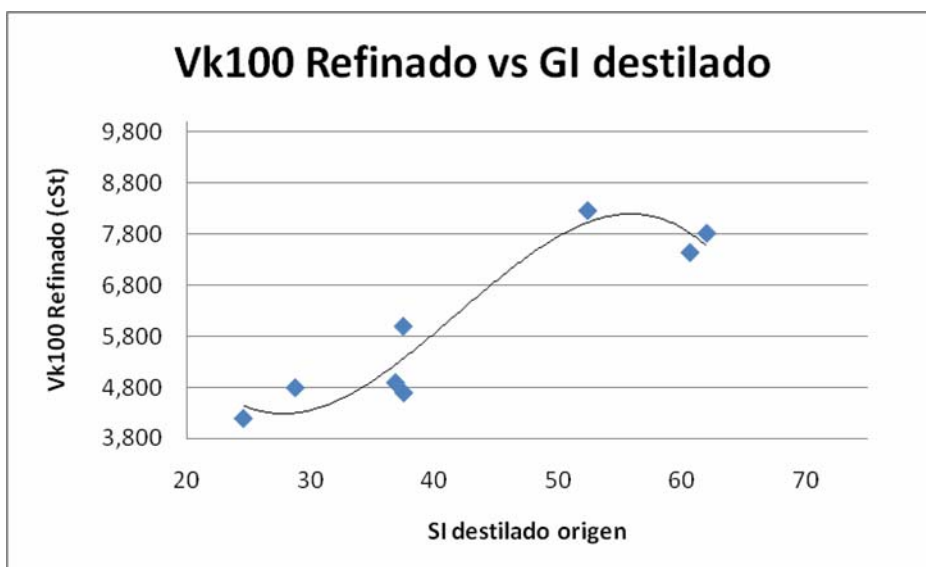
Fuente: Autora del proyecto

Figura 32. Viscosidades a 100 C de los refinados vs SI Destilado



Fuente: Autora del proyecto

Figura 33. Viscosidades a 100 C de los refinados vs GI del Destilado



Fuente: Autora del proyecto

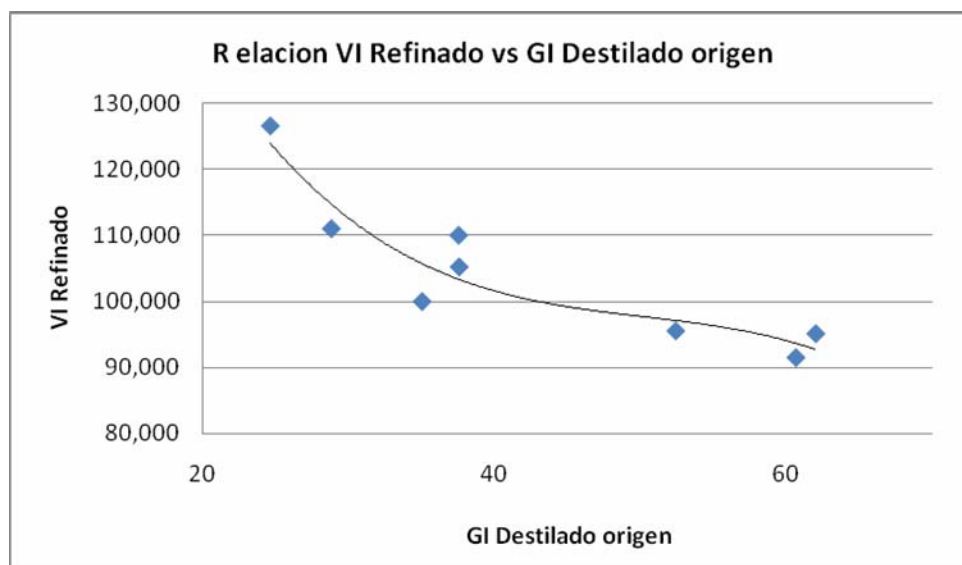
En las figuras 30 a 34 se observa que al considerar las viscosidades de los productos sin discriminar entre livianos o medios, se presentan relativamente

buenas tendencias, comparadas con los resultados obtenidos en los casos de la viscosidad a 40 C del desparafinado medio, viscosidades a 100 C de los desparafinados livianos y medios, y las viscosidades a 100 y 40 C de los refinados medios.

### 3.5.2.2. Estudio De La Relación Entre El Índice De Viscosidad Del Refinado Y El Gi Del Destilado Parafínico

En las figuras 35 a 37, se muestra la relación existente entre los Índices de viscosidad de los productos y los GI de los destilados.

Figura 34. Relación VI Refinado vs GI del destilado

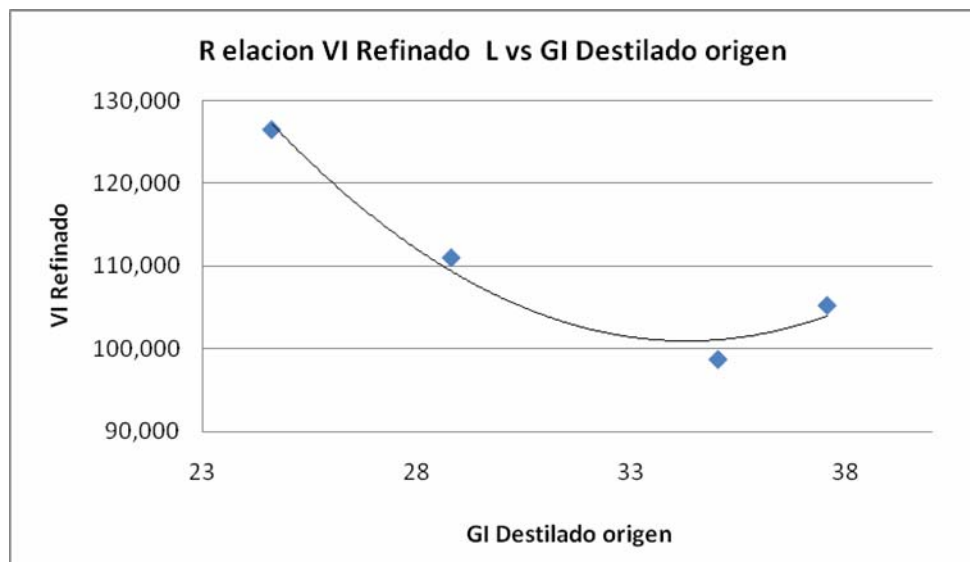


Fuente: Autora del proyecto

En la figura 35 se observa que existe una buena correlación entre el GI del destilado y el VI del refinado, a mayor valor de GI del destilado, menor es el Índice de Viscosidad del Refinado producido hasta llegar a un punto (GI=60

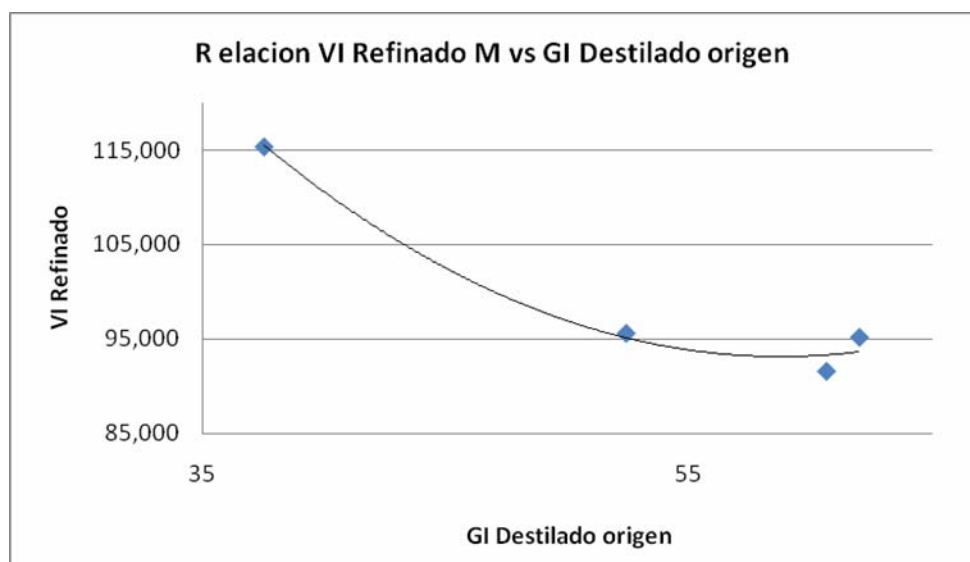
aproximadamente) a partir del cual el Índice de Viscosidad tiende a mantenerse constante.

**Figura 35. Relación VI Refinado Liviano vs GI del destilado**



Fuente: Autora del proyecto

**Figura 36. Relación VI Refinado medio vs GI del destilado**



Fuente: Autora del proyecto

En las figuras 36 y 37 se muestra la relación existente entre el índice de viscosidad de los refinados medios y livianos por separado y el GI del destilado origen, y se puede notar que las correlaciones mejoran significativamente, sin embargo hay que tener en cuenta que en estos casos se tienen menos valores experimentales, lo cual influye en la confiabilidad de las correlaciones.

En la tabla 16 se presentan las correlaciones obtenidas para la predicción de los rendimientos, viscosidades e Índices de viscosidad a partir de los parámetros SI, GI del destilado, y en la tabla 17 se presentan los errores para las correlaciones de rendimientos.

**Tabla 16. Correlaciones de el SI del destilado Parafínico con Rendimientos de Productos, Vk100, Vk40, e Índice de Viscosidad (VI)**

X	Y	Ecuación	r <sup>2</sup>
GI Destilado origen	Rendimiento de desparafinado Liviano %wt	$Y = 0.0228 * X^{1,0139}$	0,9687
	Rendimiento de desparafinado Medio %wt	$Y = 0.2611 * e^{0.0198 * X}$	0,9544
	Rendimiento de cera Liviana %wt	$Y = 0,0006 * X^2 - 0,0587 * X + 1,4682$	0,9726
	Rendimiento de cera media %wt	$Y = 0,0003 * X^2 + 0,016 * X + 0,2425$	0,9655
SI Destilado origen	Rendimiento de Refinado %wt	$Y = -2E - 07 * X^3 + 0,0002 * X^2 - 0,0307 * X + 2,19$	0,7069

X	Y	Ecuación	r <sup>2</sup>
	Rendimiento de extracto Liviano %wt	$Y = 5E - 05 * X^2 - 0,0271 * X + 3,8441$	0,8437
GI Destilado origen	Rendimiento de extracto medio %wt	$Y = -0,0007 * X^2 + 0,0735 * X - 1,3298$	0,8689
SI Destilado origen	Vk40 (cSt) Desparafinado Liviano	$Y = -0,0048 * X^2 + 2,0606 * X - 192,22$	0,9356
	Vk40 (cSt) Refinado Medio	$Y = 0,0063 * X^2 - 3,1483 * X + 425,68$	0,8653
	Vk100 (cSt) Refinado Medio	$Y = 0,0005 * X^2 - 0,2299 * X + 34,737$	0,9319
	Vk40 (cSt) Desparafinado	$Y = -0,0002 * X^3 + 0,1367 * X^2 - 35,452 * X + 3$	0,8324
	Vk40 (cSt) Refinado	$Y = -6E - 05 * X^3 + 0,0528 * X^2 - 14,43 * X + 12$	0,8073
	Vk100 (cSt) Desparafinado	$Y = -1E - 05 * X^3 + 0,0099 * X^2 - 2,5531 * X + 2$	0,8431
GI Destilado origen	Vk100 (cSt) Refinado	$Y = -0,0003 * X^3 + 0,0438 * X^2 - 1,6261 * X + 23$	0,9141
	VI Refinado	$Y = -0,0012 * X^3 + 0,1763 * X^2 - 9,1161 * X + 259,01$	0,8756
	VI Refinado liviano	$Y = 0,2823 * X^2 - 19,343 * X + 432,21$	0,9753
	VI Refinado medio	$Y = 0,0494 * X^2 - 5,7995 * X + 263,5$	0,9841

Fuente: Autora del proyecto

**Tabla 17. Correlaciones de el SI del destilado Parafínico con Rendimientos de Productos, Vk100, Vk40, e Índice de Viscosidad (VI)**

<b>Rend de desparafinado exp</b>	<b>Rendimiento de desparafinado calc</b>	<b>%error</b>
58%	45%	22,18%
70%	75%	6,63%
86%	88%	1,39%
<b>Rend de Cera exp</b>	<b>Rendimiento de cera calc</b>	<b>%error</b>
37%	39%	5,85%
27%	26%	2,09%
11%	12%	9,35%
<b>Rend de refinado exp</b>	<b>Rendimiento de refinado calc</b>	<b>%error</b>
53%	40%	24,53%
33%	38%	15,15%
34%	31%	8,82%

Fuente: Autora del proyecto

### **3.5.3. Planteamiento Del Balance De Masa Del Proceso**

A continuación se plantean las ecuaciones de balance de masa en las unidades de desparafinado y extracción de aromáticos

#### **Balance de Cera en la etapa de Desparafinado**

$$D = D_p + CT + acr \quad (21)$$

$$X_{C_D} D = X_{C_{DP}} Dp + X_{C_{CT}} CT + X_{C_{acr}} acr \quad (22)$$

$$X_{C_c} = 1 - X_{a_c} \quad (23)$$

Suponiendo  $X_{a_c} = 0,002$

$$\frac{acr}{D} = 0,5 \quad \text{para destilados livianos y} \quad (24)$$

$$\frac{acr}{D} = 0,3 \quad \text{para destilados medios}$$

#### **Balance de Cera en la etapa de Extracción**

(25)

$$Dp = R + E$$

$$X_{C_{DP}} DP = X_{C_R} R + X_{C_E} E \quad (26)$$

#### **Balance de Aromáticos en la etapa de Desparafinado**

$$X_{Ar_D} D = X_{Ar_{DP}} Dp + X_{Ar_{CT}} CT + X_{Ar_{acr}} acr \quad (27)$$

Balance de Aromáticos en la etapa de Extracción

**(28)**

$$X_{Ar_{DP}} DP = X_{Ar_R} R + X_{Ar_E} E$$

$$\in X_{Ar_{DP}} DP = X_{Ar_E} E \quad \textbf{(29)}$$

Se puede asumir también que en la etapa de extracción de aromáticos, la cera presente en el desparafinado, se mantiene en el refinado así:

$$X_{C_{DP}} DP = X_{C_R} R$$

**(30)**

En donde:

D = Flujo másico de Destilado (kg/s)

Dp= Flujo másico de Desparafinado (kg/s)

CT= Flujo másico de Cera Producto(kg/s)

Facr= Flujo másico de Aceite Residual (kg/s)

R= Flujo másico de Refinado (kg/s)

E= Flujo másico de Extracto (kg/s)

XCD= Fracción Másica de cera en el destilado (kg Cera/kg Destilado)

XCDP= Fracción Másica de cera en el desparafinado (kg Cera/kg Desparafinado)

XCCT= Fracción Másica de cera en la cera producto (kg Cera/kg Cera producto)

$X_{Cacr}$ = Fracción Másica de cera en el aceite residual (kg Cera/kg aceite residual)  
 $X_{CR}$ = Fracción Másica de cera en el Refinado (kg Cera/kg Refinado)  
 $X_{CE}$ = Fracción Másica de cera en el Extracto (kg Cera/kg Extracto)  
 $X_{ARD}$ = Fracción Másica de Compuestos Aromáticos en el destilado (kg Compuestos Aromáticos/kg Destilado)  
 $X_{ARDP}$ = Fracción Másica de Compuestos Aromáticos en el desparafinado (kg Compuestos Aromáticos /kg Desparafinado)

$X_{ARCT}$ = Fracción Másica de Compuestos Aromáticos en la cera producto (kg Compuestos Aromáticos /kg Cera producto)  
 $X_{ARacr}$ = Fracción Másica de Compuestos Aromáticos en el aceite residual (kg Compuestos Aromáticos /kg aceite residual)  
 $X_{ARR}$ = Fracción Másica de Compuestos Aromáticos en el Refinado (kg Compuestos Aromáticos /kg Refinado)  
 $X_{ARE}$ = Fracción Másica de Compuestos Aromáticos en el Extracto (kg Compuestos Aromáticos /kg Extracto)  
 $X_{aC}$ = Fracción Másica de Aceite en Cera Producto (kg Aceite /kg Cera producto)  
 $\epsilon$  = eficiencia de la extracción = 0,58

De esta manera contamos con 10 ecuaciones del balance de masa, 18 variables, de las cuales 4 son conocidas, y 4 ecuaciones para el cálculo de rendimientos a partir del SI del destilado parafínico, para un total de cero grados de libertad.

### 3.5.3.1 Gráfica SI/GI

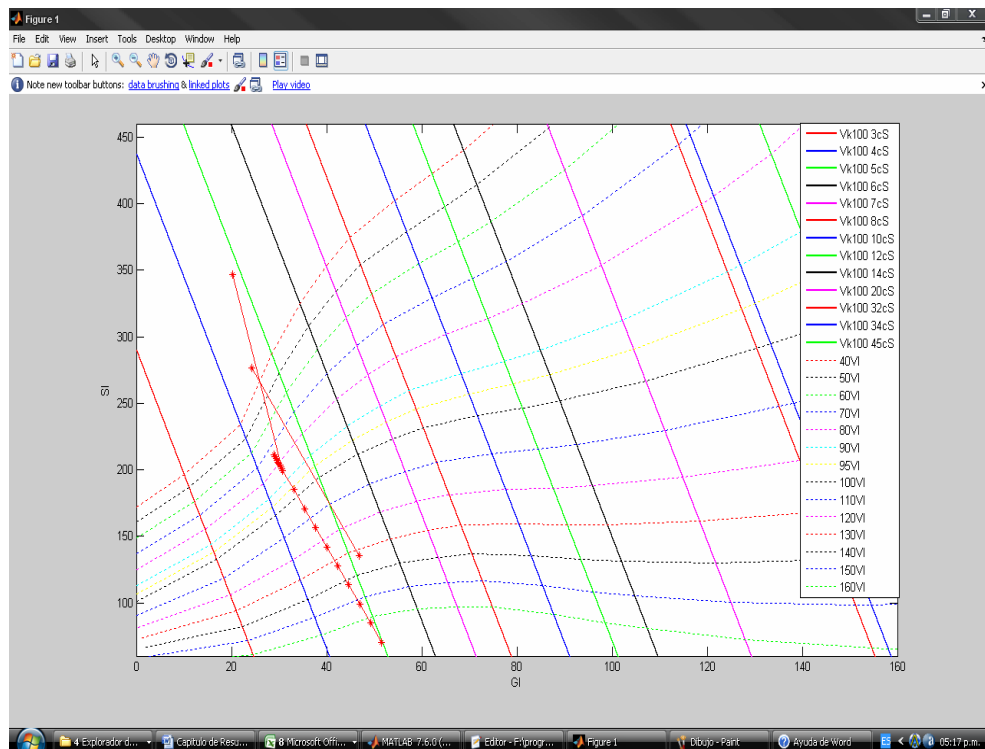
Un material con Índices SI y GI dados, puede ser dibujado sobre en una grafica lineal, en la cual el GI es puesto en el eje horizontal y el SI sobre el eje vertical; sobre la misma gráfica, se pueden dibujar líneas de iso-viscosidad cinemateca

(líneas rectas cuya pendiente depende de la temperatura a la cual fue medida la viscosidad; también pueden ser dibujadas curvas de VI .

Esta grafica resulta una herramienta útil a la hora de determinar si un destilado es apto para ser procesado bajo el esquema parafínico, pues al dibujar viscosidades dinámicas sobre el diagrama, estas líneas en combinación con las líneas de viscosidad cinemáticas forman una región de viscosidades limites para aceites de diferentes calidades.

En la figura 27 se muestra un diagrama SI/GI preliminar para los crudos estudio, este podrá ser terminado cuando se cuente con información experimental suficiente de mezclas entre los crudos Cupiagua, Caño-Limón Zulia y HCT.

**Figura 37. Diagrama SI/GI**



Fuente: Autora del proyecto

#### 4. CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES

- Comparando los resultados obtenidos en el cálculo de Pesos Moleculares e Índices de Viscosidad de los destilados, desparafinados, y refinados provenientes de los crudos Cupiagua, Caño-Limon, Zulia y HCT, se concluye que los parámetros encontrados en este trabajo para el sistema SI/GI, representan mejor el comportamiento de los destilados de los crudos estudio al ser procesados bajo el esquema parafínico no convencional empleado actualmente por ECOPEPETROL que los parámetros originales del sistema SI/GI (errores de 0,00024% hasta 5,47% en el cálculo del peso molecular, y un 0% error en el cálculo de Índices de viscosidad con nuevos parámetro vs 13% error empleando parámetros originales).
- Es posible calcular de manera aproximada los rendimientos de aceite desparafinado, cera, y refinados, así como viscosidades e Índices de viscosidad de los productos en función de los índices característico de la estructura química SI y del tamaño molecular GI del destilado origen mediante el uso de correlaciones sencillas.
- En el proceso de desparafinado, los destilados presentan valores de SI menores que los SI de los desparafinados producto, debido a que en esta etapa son retiradas las ceras, moléculas que por su estructura lineal presentan valores bajos de SI, que al ser retiradas, producen dicho efecto.
- En la etapa de extracción de aromáticos el SI del Desparafinado es siempre mayor que el SI del Refinado correspondiente, esto se explica desde el punto de vista de la complejidad de la estructura química (Valores altos de SI) de las especies removidas, que hace que al ser retiradas del Desparafinado, el

Refinado tenga finalmente valores de SI mas bajos que los SI del desparafinado correspondiente

- Empleando el sistema SI/GI es posible determinar la conveniencia de procesar los destilados de un crudo determinado bajo el esquema parafínico ECOPETROL si se cuenta con suficiente información experimental.
- Empleando el sistema SI/GI, es posible clasificar un crudo según la estructura química de sus compuestos predominantes, es así como los crudos parafínicos presentan valores más pequeños de SI, que los parafínicos intermedios y Nafténicos.

## **RECOMENDACIONES**

Se recomienda continuar con el fortalecimiento del modelo utilizando datos experimentales de mezclas entre los crudos Cupiagua, Caño-Limon, Zulia y HCT, para así obtener un modelo riguroso que represente el comportamiento de cualquier dieta parafínica a ser procesada en la planta de parafinas de ECOPETROL.

## BIBLIOGRAFÍA

1. BAYLÉ, G. G., Latitudes of Viscosity Index Values, *Journal of Testing and Evaluation*, JTEVA, Vol.5, No. 3, May 1977, pp. 154. . [1].
2. WAUQUIER, J.P. El Refino Del Petróleo; Petróleo crudo, Productos Petrolíferos y Esquemas de Fabricación. *Instituto Superior De La Energía ISE*, pg 95, 130. [2].
3. SINGH, H. ; GULATI, I.B. Group Chemical and Physical Property Correlations in Refining of Lube Base Stocks. *Revue de Institut Francais du Petrole*. Vol. 42, No. 5. Septiembre –Octubre 1987. . [3].
4. DOGRA, P.V; KUCHNAL, R.K. Estimation of Average Structural Parameter of Petroleum Crudes and Coal –Derived Liquids by C13 and <sup>1</sup>H NMR. *Fuel*. Vol. 65, No. 4. April 1986. p. 5157-519. . [4].
5. KVALMEIN, O.M. ; AKSNES, D.W. ; BREKKI,T.; EIDE, M.O. ; and SLETTEN, E. Crude Oils Characterization and Correlation by Principal Component Analysis of <sup>13</sup>C Nuclear Magnetic Resonance Spectra Anal. *Chem*. Vol. 57, No. 14. December 1985. p. 2858-2864[5].
6. SHELL GLOBAL SOLUTIONS, Luboil Manufacturing, (M111 Destilation & Process Control Curse). octubre-2004 [6].
7. MURRAY, D.W., MacDonald, J.M., A.M., White, A.M., and Wright, P.W., “ The Effect of Basestock Composition on Lubricant Oxidation Perfoemance,” *Petroleum Review*, February 1982, pp.36-40 [7].

8. MANG, T.; Dresel, W, *Lubricants and lubrication* 2001 [8].
9. MONESMA, I. J. (1.977) "Fabricación de Aceites Lubricantes". Centro de Investigación de Repsol. [9];
10. SANCHEZ, Caba, J.(1.989). "Fabricación de Lubricantes". I Curso sobre Lubricación y Lubricantes en la Industria. Fundación Gómez Pardo (E.T.S. I. Minas) . [10];
11. TOTTEN, George E; Westbrook, Steven R. *Fuel and Lubricants Handbook* (1956) p. 172-179. . [11]
12. BRAVO, O.; BOLAÑOS, C. Proyecto de Optimización de la Planta de Parafinas y Lubricantes-GCB W93204, *Instituto Colombiano del Petróleo* , Diciembre de 2000. [12];
13. ASTM-D-2502 (2004): Standard Test Method for estimation of mean relative molecular mass of petroleum oils from viscosity measurements [13].
14. ASTM-D-2770 (1.986): Standard Test Method for estimation of viscosity index [14].

## **ANEXOS**

## Anexo A. Códigos de programación en MATLAB utilizados en el modelo

### PARAMETROS SIGI3

Código del programa de cálculo de los parámetros del modelo.

```
clear
clc
fun='pesoGI2';
load datoparametros2
datavisco=datovisco;

    [f,c]=size(datavisco);
for j=1:f
    v40=datavisco(j,2);
    v10=datavisco(j,1);
    MWvh=PSMR2(v40,v10);
    MWm(j)=MWvh;
end
save mio MWm
[fil,col]=size(p0);
LB=zeros(fil,col);
options=optimset('tolcon',1e-
15,'maxfunvals',1e6,'Hessian','on','maxiter',1e6,'tolfun',1e-
15,'tolx',1e-20);
[X,FVAL,EXITFLAG] = fmincon(fun,p0,[],[],[],[],LB,[],'nonlconvis',[]);
```

### PESO GI IMP

Función objetivo en la optimización

```
function error1=pesoGI2(x,varargin)
T=[373,313];
p=x;
load datoparametros
load mio
datavisco=datovisco;
[f,c]=size(datavisco);

for j=1:f
    v40=datavisco(j,2);
    v10=datavisco(j,1);
    for i=1:2
        pT(i)=p(1)*exp(p(2)/T(i))-p(3);
        qT(i)=p(4)*exp(p(2)/T(i))+p(5)*exp(-p(6)*T(i))-p(7);
        rT(i)=p(8)*exp(p(2)/T(i))+p(9)*exp(-p(6)*T(i))-p(10);
    end
end
```

```

for i=1:2
    s(i)=pT(i)/(pT(1)*qT(2)-pT(2)*qT(1));
    s(3)=(pT(1)*rT(2)-pT(2)*rT(1))/(pT(1)*qT(2)-pT(2)*qT(1));
    g(i)=qT(i)/(pT(1)*qT(2)-pT(2)*qT(1));
    g(3)=(qT(1)*rT(2)-qT(2)*rT(1))/(pT(1)*qT(2)-pT(2)*qT(1));
end
GI=-g(1)*log(v40)+g(2)*log(v10)+g(3);
SI=s(1)*log(v40)-s(2)*log(v10)-s(3);
[iVI] = VIfSIGI(x,SI,GI);
[iVII]=VIfSIGII(v40,v10);
MW= p(11)*(GI+ p(12));
mwi(j)=MW;
Vkc100= exp(pT(1)*GI+qT(1)*SI+rT(1));
Vkc40= exp(pT(2)*GI+qT(2)*SI+rT(2));
respuestas(j,:)=[v10,v40,GI,SI,iVI,iVII,MW,Vkc100,Vkc40];
error(j)=abs(MW-MWm(j))./MWm(j)*100;
end
error;
error1=sum(error)

```

## PSMR2

### Cálculo del peso molecular por la norma ASTM D 2502

```

function MWvh=PSMR2(v40,v10)
%datos de entrada
%disp('Ingrese los valores de viscosidad')
%v40= input('viscosidad a 40°C = ')
%v10= input('viscosidad a 100°C = ')
%inicializando variable bandera, que luego será un contador.
m1=0;
%Revisando el tipo de información para la lectura de la tabla
if v40>=2 & v40<40
    viscosidad='unitaria';
elseif v40>=40 & v40<200
    viscosidad='decena';
    v40=v40/10;
elseif v40>=200 & v40<1000
    viscosidad='cientos';
    v40=v40/100;
elseif v40>=1000 & v40<10000
    viscosidad='miles';
    v40=v40/1000;
elseif v40>=10000 & v40<=100000
    viscosidad='ms';
    v40=v40/10000;
end
% lectura de la tabla , estrategia para fácil interpolación usando Parte
entera
A=fix(v40);
B=v40-A;
%llamada de datos segun el valor inicial de v40

```

```

[HI, fila, columna]=matizh(viscosidad);
%lectura de la tabla
for i=1:length(fila)
    if fila(i)==A
        m=i;
    end
end

for r=1:length(columna)
    if abs(columna(r)-B)<=3.3307e-016
        m1=r;
        h=HI(m,m1);
    end
end
%interpolación
if m1==0
    ultimo=length(columna);
    for r=1:ultimo
        if columna(r)>B
            m2=r;
            m1=r-1;
            vv1=columna(m1);
            vv2=columna(m2);
            h1=HI(m,m1);
            h2=HI(m,m2);
            mh=[vv1,vv2];hm=[h1,h2];
            [P,S]=polyfit(mh,hm,1);
            h=polyval(P,B);
            break
        end
        if r==ultimo & columna(r)<B
            m2=1;
            m1=r;
            vv1=columna(m1)+fila(m);
            vv2=columna(1)+fila(m+1);
            h1=HI(m,m1);
            h2=HI(m+1,m2);
            mh=[vv1,vv2];
            hm=[h1,h2];
            [P,S]=polyfit(mh,hm,1);
            B=B+fila(m);
            h=polyval(P,B);
            break
        end
    end
end
%lectura de los pesos moleculares

mv=0;
%Viscosidades a 100°C para las que se tiene una función continua
v10t=[3.4 3.6 3.8 4 4.2 4.4 4.6 4.8 5 5.5 6 6.5 7 4.5 8 9 10];
%funciones para cada viscosidad a 100°C de V10t
MWv=[0 -1.5523 692.73;...
0 -1.5896 733.96;...

```

```

0 -1.7077 783.27;...
0.0018 -2.5114 893.29;...
0.002 -2.7144 948.16;...
0.0046 -4.0904 1123.5;...
0.0019 -2.801 1024.9;...
0.0026 -3.2396 1118.6;...
0.003 -3.5071 1175.5;...
0.0039 -4.4065 1414.1;...
0.0049 -5.2931 1632.2;...
0.004 -4.6783 1548.8;...
0.0048 -5.5063 1779.9;...
0.0053 -6.173 2001.2;...
0.0061 -6.9549 2216.4;...
0.0071 -8.2275 2614.7;...
0.007 -8.4233 2784.5];

for i=1:length(v10t)
    if v10t(i)==v10
        mv=i;
        p1=MWv(mv,1);
        p2=MWv(mv,2);
        p3=MWv(mv,3);
    end
end
% interpolación de funciones de viscosidad, tomando las funciones como
% puntos discretos de viscosidad.
if mv==0
    for i=1:length(v10t)
        if v10t(i)>v10
            if i<4
                plint=MWv(1:3,1);
                p2int=MWv(1:3,2);
                p3int=MWv(1:3,3);
                mh=v10t(1:3)';
                [P1,S]=polyfit(mh,plint,2);
                [P2,S]=polyfit(mh,p2int,2);
                [P3,S]=polyfit(mh,p3int,2);
                p1=polyval(P1,v10);
                p2=polyval(P2,v10);
                p3=polyval(P3,v10);
                break
            else
                plint=MWv(4:17,1);
                p2int=MWv(4:17,2);
                p3int=MWv(4:17,3);
                mh=v10t(4:17)';
                [P1,S]=polyfit(mh,plint,2);
                [P2,S]=polyfit(mh,p2int,2);
                [P3,S]=polyfit(mh,p3int,2);
                p1=polyval(P1,v10);
                p2=polyval(P2,v10);
                p3=polyval(P3,v10);
            end
        end
    end
end

```

```

end
end
MWvh=p1*h^2+p2*h+p3;

```

## GRAFICA SIGI

### Construcción del diagrama SI, GI

```

clc
clear
load graficas1
% Create figure
%Importante debemos organizar la gráfica para que reciba los datos de los
%crudos zulia, caño limon, etc.
plot(Sisi(:,2),Sisi(:,1),'r','LineWidth',2)
hold on
plot(Sisi(:,3),Sisi(:,1),'b','LineWidth',2)
plot(Sisi(:,4),Sisi(:,1),'g','LineWidth',2)
plot(Sisi(:,5),Sisi(:,1),'k','LineWidth',2)
plot(Sisi(:,6),Sisi(:,1),'m','LineWidth',2)
plot(Sisi(:,7),Sisi(:,1),'r','LineWidth',2)
plot(Sisi(:,8),Sisi(:,1),'b','LineWidth',2)
plot(Sisi(:,9),Sisi(:,1),'g','LineWidth',2)
plot(Sisi(:,10),Sisi(:,1),'k','LineWidth',2)
plot(Sisi(:,11),Sisi(:,1),'m','LineWidth',2)
plot(Sisi(:,12),Sisi(:,1),'r','LineWidth',2)
plot(Sisi(:,13),Sisi(:,1),'b','LineWidth',2)
plot(Sisi(:,14),Sisi(:,1),'g','LineWidth',2)
plot(gisi221(1,:),gisi221(2,:),':r',gisi221(3,:),gisi221(4,:),':k',gisi221(5,:),gisi221(6,:),':g',gisi221(7,:),gisi221(8,:),':b',...
gisi221(9,:),gisi221(10,:),':m',gisi221(11,:),gisi221(12,:),':c',gisi221(13,:),gisi221(14,:),':y',gisi221(15,:),gisi221(16,:),':k',...
gisi221(17,:),gisi221(18,:),':b',gisi221(19,:),gisi221(20,:),':m',...
gisi130(1,:),gisi130(2,:),':r',gisi130(3,:),gisi130(4,:),':k',gisi130(5,:),gisi130(6,:),':b',gisi130(7,:),gisi130(8,:),':g')
axis([0,160,60,460])
legend('Vk100 3cS','Vk100 4cS','Vk100 5cS','Vk100 6cS','Vk100 7cS','Vk100 8cS','Vk100 10cS','Vk100 12cS','Vk100 14cS','Vk100 20cS','Vk100 32cS','Vk100 34cS','Vk100 45cS','40VI','50VI','60VI','70VI','80VI','90VI','95VI','100VI','110VI','120VI','130VI','140VI','150VI','160VI')
%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%
%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%
%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%CÁLCULO DEL VI MINIMO Y DEL VI MAX
load grv
datavisco=cc;
[P,S]=polyfit(TABLEVI(:,1),TABLEVI(:,2),2);
[P1,S1]=polyfit(TABLEVI(:,1),TABLEVI(:,3),2);
[P2,S2]=polyfit(TABLEVI(:,2),TABLEVI(:,1),2);
[P3,S3]=polyfit(datavisco(:,2),datavisco(:,1),2);

```

```

[f,c]=size(datavisco);
for j=1:f
v40(j)=datavisco(j,1);
v10(j)=datavisco(j,2);
L(j)=polyval(P,v10(j));
H(j)=polyval(P1,v10(j));
iVI(j)=(L(j)-v40(j))*100/(L(j)-H(j));
if iVI(j) >=100
N=(log(H(j))-log(v40(j)))/log(v10(j));
iVI(j)=(((10^(N))-1)/0.00715)+100;
end
end
aaaa=[iVI',L',H',v40',v10'];
VImin=min(iVI);
VImax=max(iVI);
for i=1:f
if VImax==iVI(i)
Lmax=L(i);
Hmax=H(i);
v10max=v10(i);
elseif VImin==iVI(i)
Lmin=L(i);
Hmin=H(i);
v10min=v10(i);
end
end

%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%
%CURVAS DE LOCALIZACIÓN DE LA SUPERFICIE OPTIMA DE OPERACIÓN
%paso 1 cálculo de GI y SI desde VImax y VImin y una viscosidad
p=[0.0214570155685924,285.011999121764,0.0265531826035931,0.0037850415303
9500,2.58970362742508,0.0226168733353716,0.00728175080087795,2.1019589350
6411,196.529999951104,4.03667334930757,3.70001302832626,69.7000018599626]
;
T=[373,313];
for j=1:1
%Caso típico de estos crudos
v40=v40(1);
v10=v10(1);
for i=1:2
pT(i)=p(1)*exp(p(2)/T(i))-p(3);
qT(i)=p(4)*exp(p(2)/T(i))+p(5)*exp(-p(6)*T(i))-p(7);
rT(i)=p(8)*exp(p(2)/T(i))+p(9)*exp(-p(6)*T(i))-p(10);
end
for i=1:2
s(i)=pT(i)/(pT(1)*qT(2)-pT(2)*qT(1));
s(3)=(pT(1)*rT(2)-pT(2)*rT(1))/(pT(1)*qT(2)-pT(2)*qT(1));
g(i)=qT(i)/(pT(1)*qT(2)-pT(2)*qT(1));
g(3)=(qT(1)*rT(2)-qT(2)*rT(1))/(pT(1)*qT(2)-pT(2)*qT(1));
end
%para el cálculo de estos me falta una estrategia

v10m=polyval(P2,Lmin); %viscosidad a 100°C calculada para el VImin

```

```

v10x=polyval(P2,Lmax);%viscosidad a 100°C calculada para el VImax
GI40m=(-g(1)*log(v40)+g(2)*log(v10m)+g(3));
SI40m=(s(1)*log(v40)-s(2)*log(v10m)-s(3));
GI40x=(-g(1)*log(v40)+g(2)*log(v10x)+g(3));
SI40x=(s(1)*log(v40)-s(2)*log(v10x)-s(3));
v40m=polyval(P3,v10m);
v40x=polyval(P3,v10x);
GI100m=-g(1)*log(v40m)+g(2)*log(v10)+g(3);
SI100m=s(1)*log(v40m)-s(2)*log(v10)-s(3);
GI100x=-g(1)*log(v40x)+g(2)*log(v10)+g(3);
SI100x=s(1)*log(v40x)-s(2)*log(v10)-s(3);
end

%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%
%calculo del delta 100
%primera columna de vk100
Vk100x1=exp(pT(1)*GI40m+qT(1)*SI40m+rT(1));
Vk100m1=exp(pT(1)*GI100m+qT(1)*SI100m+rT(1));
dV100m=(Vk100m1/Vk100x1)^(1/9);
v100c1(1)=Vk100x1;v100c1(10)=Vk100m1;
%Segunda columna
Vk100x2=exp(pT(1)*GI40x+qT(1)*SI40x+rT(1));
Vk100m2=exp(pT(1)*GI100x+qT(1)*SI100x+rT(1));
dV100x=(Vk100m2/Vk100x2)^(1/9);
v100c2(1)=Vk100x2;v100c2(10)=Vk100m2;

%%%
GIc1(1)=-g(1)*log(v40m)+g(2)*log(v100c1(1))+g(3);
SIc1(1)=s(1)*log(v40m)-s(2)*log(v100c1(1))-s(3);
GIc2(1)=-g(1)*log(v40m)+g(2)*log(v100c2(1))+g(3);
SIc2(1)=s(1)*log(v40m)-s(2)*log(v100c2(1))-s(3);
GIc1(10)=-g(1)*log(v40m)+g(2)*log(v100c1(10))+g(3);
SIc1(10)=s(1)*log(v40m)-s(2)*log(v100c1(10))-s(3);
GIc2(10)=-g(1)*log(v40m)+g(2)*log(v100c2(10))+g(3);
SIc2(10)=s(1)*log(v40m)-s(2)*log(v100c2(10))-s(3);

%%%
for i=2:9
    v100c1(i)=v100c1(i-1)*dV100m;
    v100c2(i)=v100c2(i-1)*dV100x;
    GIc1(i)=-g(1)*log(v40m)+g(2)*log(v100c1(i))+g(3);
    SIc1(i)=s(1)*log(v40m)-s(2)*log(v100c1(i))-s(3);
    GIc2(i)=-g(1)*log(v40m)+g(2)*log(v100c2(i))+g(3);
    SIc2(i)=s(1)*log(v40m)-s(2)*log(v100c2(i))-s(3);
end
%Columnas GI y SI iniciales
p11=[GI100m,GI100x];
p12=[SI100m,SI100x];
p13=[GI40m,GI40x];
p14=[SI40m,SI40x];

plot(p11,p12,'*-r',p13,p14,'*-r')
plot(GIc1,SIc1,'*r')
plot(GIc2,SIc2,'*-r')
xlabel ('GI')

```

```

ylabel('SI')
% plot(cuadro1(:,1),cuadro1(:,2),'-
r+', 'LineWidth',2,'MarkerFaceColor','r')
% plot(cuadro1(:,4),cuadro1(:,5),'-
r+', 'LineWidth',2,'MarkerFaceColor','r')
% plot(linea1(:,1),linea1(:,2),'-r','LineWidth',2,'MarkerFaceColor','r')
% plot(linea2(:,1),linea2(:,2),'-r','LineWidth',2,'MarkerFaceColor','r')
axis([0,160,60,460])

```

VIF(vk40,vk100)

Cálculo del índice de viscosidad por la norma ASTM D2770 - 86

```

function [iVI] = VIFSIGII(v40,v10)
    load graficasi
    load graficasii
        T=[373,313];
    Vkc(1)= v10;
    Vkc(2) = v40;

    if v10 <=5.3
        [P,S]=polyfit(TABLEVI(20:34,1),TABLEVI(20:34,2),2);
    else
        [P,S]=polyfit(TABLEVI(1:101,1),TABLEVI(1:101,2),2);
    end
    %[P,S]=polyfit(TABLEVI(:,1),TABLEVI(:,2),2)
    [P1,S1]=polyfit(TABLEVI(:,1),TABLEVI(:,3),2);
    [P2,S2]=polyfit(TABLEVI(:,2),TABLEVI(:,1),2);
    L=polyval(P,Vkc(1));
    H=polyval(P1,Vkc(1));
    iVI=(L-Vkc(2))*100/(L-H);
    if iVI >=100
        N=(log(H)-log(Vkc(2)))/log(Vkc(1));
        iVI=((10^(N))-1)/0.00715+100;
    end
end

```

VIF(SIGI)

Cálculo del índice de viscosidad a partir del SI y el GI

```

function [iVI] = VIFSIGI(x,SI,GI)
    load graficasi

```

```

load graficasii
p=x;
T=[373,313];
for i=1:2
    pT(i)=p(1)*exp(p(2)/T(i))-p(3);
    qT(i)=p(4)*exp(p(2)/T(i))+p(5)*exp(-p(6)*T(i))-p(7);
    rT(i)=p(8)*exp(p(2)/T(i))+p(9)*exp(-p(6)*T(i))-p(10);
end
for i=1:2
    s(i)=pT(i)/(pT(1)*qT(2)-pT(2)*qT(1));
    s(3)=(pT(1)*rT(2)-pT(2)*rT(1))/(pT(1)*qT(2)-pT(2)*qT(1));
    g(i)=qT(i)/(pT(1)*qT(2)-pT(2)*qT(1));
    g(3)=(qT(1)*rT(2)-qT(2)*rT(1))/(pT(1)*qT(2)-pT(2)*qT(1));
end
Vkc(1)= exp(pT(1)*GI+qT(1)*SI+rT(1));
Vkc(2) = exp(pT(2)*GI+qT(2)*SI+rT(2));

    if Vkc(1) <=5.3
        [P,S]=polyfit(TABLEVI(20:34,1),TABLEVI(20:34,2),2);
    else
        [P,S]=polyfit(TABLEVI(36:101,1),TABLEVI(36:101,2),2);
    end
[P1,S1]=polyfit(TABLEVI(:,1),TABLEVI(:,3),2);
[P2,S2]=polyfit(TABLEVI(:,2),TABLEVI(:,1),2);
L=polyval(P,Vkc(1));
H=polyval(P1,Vkc(1));
iVI=(L-Vkc(2))*100/(L-H);
if iVI >=100
    N=(log(H)-log(Vkc(2)))/log(Vkc(1));
    iVI=((10^(N))-1)/0.00715+100;
end

```