

**ANÁLISIS PARA DISMINUIR LA ACIDEZ DE UN COMBUSTIBLE LIVIANO
POR MEDIO DE TRATAMIENTO CÁUSTICO EN LA PLANTA DE SODA DE
LA REFINERÍA DE BARRANCABERMEJA**

NELSON CRISTOBAL MEDINA PEDRAZA

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

2005

**ANÁLISIS PARA DISMINUIR LA ACIDEZ DE UN COMBUSTIBLE LIVIANO
POR MEDIO DE TRATAMIENTO CÁUSTICO EN LA PLANTA DE SODA DE
LA REFINERÍA DE BARRANCABERMEJA**

NELSON CRISTOBAL MEDINA PEDRAZA

Director:

ÁLVARO RAMÍREZ GARCÍA

Codirector:

HAMILTON CAÑAS (ECOPETROL)

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

2005

DEDICATORIA

El autor le dedica este trabajo:

A mis Padres Ana y Juan por incondicional apoyo.

A mis Hermanos Edgar, Juan, Fabio y Miguel por sus consejos y enseñanzas.

A Clara por su ayuda en el presente trabajo.

A todas aquellas personas que colaboraron en la realización de este estudio.

CONTENIDO

	Pág.
INTRODUCCIÓN	1
1. CONCEPTOS TEÓRICOS	2
1.1 LOS ÁCIDOS NAFTÉNICOS	2
1.1.1 Dilución y actividad interfacial de los ácidos nafténicos.	2
1.1.2 Actividad Interfacial de ácidos nafténicos.	4
1.2 TECNOLOGÍA DE EXTRACCIÓN NO-DISPERSIVA EN FIBRA	5
1.2.1 Extracción no dispersiva.	5
1.2.2 Fenómenos de transferencia de masa.	5
1.2.3 Mecanismo de transporte de masa.	5
1.2.4 Difusión del ácido nafténico desde el combustible de alimentación hasta la interfase combustible - soda.	6
1.2.5 Reacción química de los ácidos nafténicos con la soda para formar las sales del ácido.	6
1.2.6 Difusión de las sales de los ácidos nafténicos desde la interfase hasta la solución de soda.	7
1.3 BALANCE DE MASA	8
1.3.1 Proceso de extracción líquido - líquido en estado estacionario y corriente paralela.	8
2. DESARROLLO EXPERIMENTAL	10
2.1 METODOLOGÍA	10
2.2 RECONOCIMIENTO DEL PROCESO Y VARIABLES	11
2.2.1 Materiales y equipos.	11
2.3 ESTUDIO HIDRÁULICO	12
2.3.1 Materiales y equipos	12
2.4 EXTRACCIÓN LÍQUIDO - LÍQUIDO	13
2.4.1 Materiales y equipos	13
2.4.2 Reactivos	15
2.4.3 Modo de operación	16

2.4.3.1 Preparación de las soluciones de soda (solvente).	16
2.4.4 Selección de la concentración de soda.	16
2.4.5. Optimización de la relación volumétrica soda / combustible.	17
2.4.6 Variables que afectan el proceso de extracción Líquido-Líquido no dispersiva.	17
2.4.6.1 Análisis de laboratorio.	18
2.4.7 Condiciones óptimas para el proceso de extracción Líquido-Líquido.	19
3. RESULTADOS	20
3.1 ESTUDIO HIDRÁULICO	20
3.1.1 Resultados de la simulación del sistema de inyección de soda y recirculación en el proceso de extracción.	21
3.1.2 Caída de presión en la línea de soda comprendida desde el separador a la bomba.	21
3.1.3 Caída de presión en la línea de suministro de soda fresca.	22
3.1.4 Caída de presión en la línea recirculación de soda.	22
3.1.5 Caída de presión en la línea de soda gastada.	23
3.2 EXTRACCIÓN LÍQUIDO - LÍQUIDO	25
3.2.1 Composición de la solución de soda.	25
3.2.2 Efecto de la concentración de los ácidos nafténicos.	26
3.2.3 Estudio de la relación volumétrica (solución de soda / combustible).	27
3.2.4 Efecto de la concentración de hidróxido de sodio sobre la concentración de los ácidos nafténicos (acidez) en el combustible tratado.	28
3.2.5 Efecto del porcentaje de soda gastada sobre la concentración de los ácidos nafténicos en el combustible tratado.	29
3.2.6 Arrastre de soda en el combustible tratado.	30
3.2.7 Ahorro de soda en las nuevas condiciones de operación.	31
3.3 CONDICIONES ÓPTIMAS PARA EL PROCESO DE EXTRACCIÓN LÍQUIDO - LÍQUIDO.	32
4. CONCLUSIONES	33

5. RECOMENDACIONES	34
6. BIBLIOGRAFÍA	35
ANEXOS	

LISTA DE FIGURAS

	Pág.
Figura 1. Equilibrio de la disociación de ácidos nafténicos en la soda.	3
Figura 2. Transferencia de masa en la extracción no dispersiva.	6
Figura 3. Balances de masa en la columna de extracción Líquido - Líquido.	8
Figura 4. Etapas de experimentación.	10
Figura 5. Equipo para la extracción no dispersiva.	13
Figura 6. Relación de la caída de presión (psig) vs. Distancia (ft), para la línea 6" CA 116PA	21
Figura 7. Relación de la caída de presión (psig) vs. Distancia (ft) para la línea 1 ½ "CA 104 PA.	22
Figura 8. Relación de la caída de presión (psig) vs. Distancia (ft) para la línea 4" CA 117 PA de recirculación de soda.	23
Figura 9. Relación de la caída de presión (psig) vs. Distancia (ft) para la línea 1 ½ "CA 118 PA de salida de soda gastada.	24
Figura 10. Efecto de la concentración de soda sobre el porcentaje de extracción de los ácidos nafténicos.	25
Figura 11. Efecto la concentración de ácidos nafténicos en el combustible alimentado sobre el porcentaje de extracción.	26
Figura 12. Influencia de la relación volumétrica (solución de soda / combustible).	27
Figura 13. Relación entre la alcalinidad total y soda libre vs. Concentración de ácidos nafténicos.	28
Figura 14. Efecto del porcentaje de soda gastada vs. Concentración de ácidos nafténicos en el combustible tratado.	30
Figura 15. Arrastre de soda en el combustible tratado.	31

LISTA DE TABLAS

	Pág.
Tabla 1. Crudos utilizados para destilar el combustible Jet-A1.	15
Tabla2. Preparación de las soluciones de soda.	16
Tabla 3. Análisis del combustible en la entrada y salida del proceso de extracción.	18
Tabla 4. Análisis de la solución de soda en la salida del proceso de extracción.	19
Tabla 5. Condiciones de la solución de soda fresca en la entrada del proceso	20
Tabla 6. Condiciones de la soda recirculada y gastada.	20
Tabla 7. Porcentaje de ahorro de la solución soda.	31

RESUMEN

TITULO

* Análisis para disminuir la acidez de un combustible liviano por medio de tratamiento cáustico en la planta de soda de la refinería de Barrancabermeja.

AUTOR

Medina Pedraza, Nelson Cristóbal. **

PALABRAS CLAVES

Extracción, Tecnología no dispersiva, Fibras metálicas, Ácidos nafténicos.

DESCRIPCIÓN

El alto costo de agente extractante (soda), el arrastre de soda en el combustible tratado, los problemas hidráulicos en los equipos, y las altas concentraciones de ácidos nafténicos que superan los límites de la norma de calidad; esto motivó la presente investigación cuyo objetivo general fue mejorar el proceso de extracción de ácidos nafténicos del combustible liviano, mediante tecnología no dispersiva con soluciones de soda.

En esta investigación, la secuencia experimental comprendió tres etapas: 1. Conocimiento del proceso y sus variables. 2. Estudio hidráulico para obtener los límites operacionales del tratamiento. 3. Extracción líquido – líquido para determinar las mejores condiciones de operación, esta etapa incluye selección de la concentración de soda, optimización de la relación volumétrica combustible/soda, estudio de concentración del ácido nafténico presente en el combustible, arrastre de soda en el combustible tratado, flujos de reposición de soda y eliminación de soda gastada en el proceso; además se determinaron las condiciones óptimas de operación para realizar el proceso de extracción.

La investigación mostró que es viable extraer los ácidos nafténicos presentes en el combustible liviano mediante esta tecnología. Utilizando un contactor con fibras metálicas y soluciones de soda como agente extractante selectivo, se obtuvo un rendimiento de extracción del 96% con un ahorro en el consumo de soda del 42 %.

* Proyecto de Grado.

** Facultad de Ingenierías Físico-Químicas. Pregrado en Ingeniería Química. Universidad Industrial de Santander. Director. Ramírez García, Álvaro.

ABSTRACT

TITLE

*Analysis to diminish the acidity of a light fuel by means of caustic treatment in the plant of soda the Barrancabermeja refinery.

AUTHOR

Medina Pedraza, Nelson Cristóbal. **

KEY WORDS

Extraction, Non- dispersive Technology, Metallic fiber, Naphthenic acids.

DESCRIPTION

The high cost of extractor agent (soda), the drag of soda in the fuel treaty, the hydraulic problems in the equipments, and the high concentrations of naphthenic acid that exceeds the limits of the quality norm; this caused the present research whose general objective was to improve the extraction process of naphthenic acid of the light fuel, by means of technology non dispersive with solutions of soda.

In this investigation, the experimental sequence involves three stages: 1. Knowledge of the process and their variables. 2. Hydraulic study to obtain the operational limit of the treatment. 3. Liquid- liquid extraction to determine the best operation conditional, this stage includes selection of concentration of soda, optimization of the volume relation fuel/soda, study of concentration of naphthenic acid in the fuel, drag of soda in the fuel treaty, flows of replacement of soda and elimination of used soda in the process; moreover, it was obtained the best operation conditional for realizing the extraction process.

The investigation showed that is viable to extract the naphthenic acid present in the light fuel by means of this technology. By using a contactor with metallic fibers and soda as a selective extractor agent, it was obtained a performance of extraction of the 96% with a saving in the consumption of soda of the 42%.

*Degree Project.

**Physical Chemical Engineering Faculty. School of Chemical Engineering. Universidad Industrial de Santander. Adviser: Ramírez Garcia, Álvaro.

INTRODUCCIÓN

En la operación de una planta es importante el seguimiento de las variables del proceso para analizar y establecer evaluaciones que permitan mejorar la producción, calidad y costos operacionales. Esta clase de análisis tiene como aspecto fundamental, la eficiencia de los equipos claves. En una planta de tratamiento de combustibles livianos, las columnas de extracción líquido – líquido (contactores) cumplen un papel fundamental, debido a que allí se lleva a cabo la eliminación de los contaminantes. El propósito de este proyecto es generar una metodología de análisis donde se establezcan las variables más influyentes en el proceso de transferencia de masa, para mejorar los costos y la operación de la planta.

En este trabajo se analizaron las variables de operación del proceso de extracción de ácidos nafténicos de la Compañía Merichem por medio de contactores empacados con fibra. Se realizaron experimentos que permitieron emitir conceptos y generar recomendaciones para el adecuado manejo de la operación, logrando un aumento en la eficiencia operativa.

Para concluir el estudio y mejoramiento de la operación, se condensó la información recopilada sobre los conceptos básicos de este tipo de transferencia de masa. Esta información está disponible como herramienta de consulta de los estudiantes de ingeniería Química en los cursos de Diseño y Operaciones unitarias. Es posible que este trabajo sirva como metodología de análisis en estudios posteriores de transferencia de masa que conservan el mismo tipo de contactores.

1. CONCEPTOS TEÓRICOS

1.1 LOS ÁCIDOS NAFTÉNICOS

Los ácidos nafténicos son clasificados como ácidos carboxílicos monobásicos de fórmula general RCOOH donde R representa una estructura ciclo-alifática. El término ácido nafténico se usa para nombrar a todos los ácidos carboxílicos presentes en el crudo, incluso los acíclicos y los ácidos aromáticos. Casi todos los crudos contienen ácidos nafténicos.

Los crudos pesados tienen el contenido de ácidos nafténicos más alto mientras que los crudos parafínicos normalmente tienen el contenido más bajo (J.A. Brient, 1995). Estos ácidos se originan durante la biodegradación de los depósitos de petróleo, y se considera que ellos son una clase de marcador biológico, relacionados con la madurez y la biodegradación del crudo (G. Rousseau, H, 2001). Existen diversos trabajos sobre las propiedades de estos ácidos como los de Lizhuang Zou, y Buxing Han (1997), que determinan los siguientes valores: punto de fusión aproximado de 30°C , punto de ebullición entre $160\text{-}198^{\circ}\text{C}$, gravedad específica de 0.982 y una composición elemental de 75.94% de C, 10.66% H, 13.40% O.

Los ácidos nafténicos (NA) y naftanatos de sodio (SN) son una clase de surfactantes naturales comúnmente presentes en los crudos. Los naftanatos de sodio aumentan el área interfacial agua/crudo y estabilizan las emulsiones al acumularse en ellas (Sjöblom, 2003). Además, son muy solubles en agua y su efecto como surfactantes aumenta a pH elevados (Géza Horváth-Szabó, 2000).

1.1.1 Dilución y actividad interfacial de los ácidos nafténicos. Los ácidos nafténicos se distribuyen entre el combustible y la fase acuosa (ver figura 1), con una constante de dilución $[K_{wO}]$ calculada mediante la ecuación 1, donde $[\text{HA}_O]$ y $[\text{HA}_W]$ representan la concentración de ácido nafténico en el combustible y la fase acuosa (soda), respectivamente. La ecuación 3

determina la constante ácida, K_a , donde $[A_w^-]$ es la concentración de ácido disociado y $[H^+]$ es la concentración de iones H^+ .

$$K_{wo} = \frac{[HA_w]}{[HA_o]} \quad (1)$$



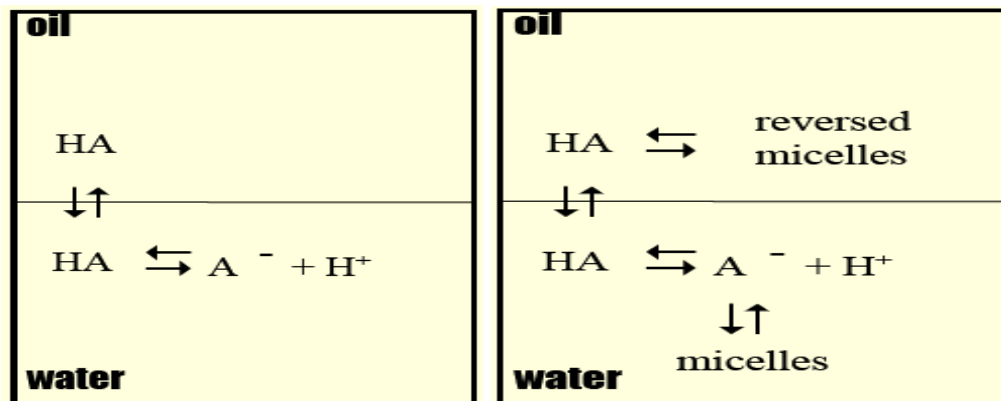
$$K_a = \frac{[A_w^-] \cdot [H^+]}{[HA_w]} \quad (3)$$

Combinando la ecuación 1 y 3 con los balances de masa apropiados la concentración total de ácidos nafténicos en la fase acuosa queda determinada por la siguiente expresión:

$$[HA]_{aq,tot} = [HA]_{init,oil} \frac{V_{oil}}{V_{water}} \cdot \left(1 - \frac{1}{1 + K_{wo} \frac{V_{water}}{V_{oil}} \cdot \left(1 + \frac{K_a}{[H^+]} \right)} \right) \quad (4)$$

Donde $[HA]_{init,oil}$ es la concentración inicial del ácido nafténico en la fase combustible y V_{oil} y V_{water} son el volumen del combustible y de la fase acuosa, respectivamente.

Figura 1. Equilibrio de la disociación de ácidos nafténicos en la soda. (Figura izquierda pH 5-7, figura derecha pH 10-11).



FUENTE: Trondheim, 2002

Las constantes de dilución pueden ser obtenidas mediante la ecuación 3. Los ácidos nafténicos tienen constantes de disociación que van entre 10^{-5} y 10^{-6} (Brient et al., 1995) estos son valores típicos de la mayoría de los ácidos carboxílicos. Las moléculas más pequeñas de los ácidos nafténicos se disuelven rápidamente en la fase acuosa a pH alrededor de 5 -7 (ver figura 1 izquierda), mientras las moléculas más grandes son solubles en el crudo. La mayoría de estos ácidos se disuelven en una fase acuosa a pH alrededor de 10 -11 (ver figura 1 derecha) como lo demostró Sjöblom (2003). Además las sales de sodio de los ácidos nafténicos son solubles en el agua, es por esto que nuestro proceso de extracción se realiza con una solución acuosa de hidróxido de sodio ya que a pH altos las emulsiones se hacen estables y dificultan la transferencia de masa y la separación del combustible (Trond, 2003).

1.1.2 Actividad Interfacial de ácidos nafténicos. Se han realizado diversos estudios para evaluar la influencia del pH sobre la tensión interfacial en los sistemas crudo/agua/ácidos carboxílicos (S.E. Friberg, L, 1969, J. Sjöblom, 1996). La tensión interfacial disminuye cuando aumenta el pH de la fase acuosa ocasionando una mayor concentración de ácidos nafténicos en esta fase (Sjöblom, 2002), por lo cual se trabajó con soluciones de soda. (S. Friberg, 1969, 1986).

Se ha observado que los naftanatos de sodio se depositan sólo si el pH de la fase acuosa excede el pKa de los ácidos nafténicos, por lo tanto se considera que la presencia de un 10 % de sal de naftanato es suficiente para obtener un cristal líquido (Sjöblom, 2002). Teniendo en cuenta lo anterior en nuestro proceso de extracción de ácidos nafténicos, se mantuvo el contenido de naftanato de sodio (porcentaje de soda gastada) lo más bajo posible.

Los ésteres, y las sales de ácidos nafténicos tienen una variedad de aplicaciones en la industria porque mejoran la resistencia al agua y adherencia

de hormigón, además previenen el crecimiento de hongos en la madera; se utiliza como catalizador en la producción de alkyl y resinas de poliéster (Brient et al., 1995).

Los ácidos nafténicos son extraídos del combustible por ser corrosivos, sin embargo, la magnitud de la corrosión producida de los ácidos nafténicos depende de la concentración y la disponibilidad del grupo ácido para formar los complejos de metal.

1.2 TECNOLOGÍA DE EXTRACCIÓN NO-DISPERSIVA EN FIBRA

1.2.1 Extracción no dispersiva. Es considerada una tecnología mixta pues combina la extracción líquido-líquido convencional con las ventajas de la extracción en lechos empacados con fibras. La extracción no dispersiva garantiza una elevada área de contacto en un pequeño volumen e impide la dispersión de una fase dentro de la otra, evitando la formación de emulsiones como sucede en la extracción líquido-líquido convencional. Esta tecnología tiene un alto potencial en tratamientos de combustibles y aguas residuales de refinerías entre otras.

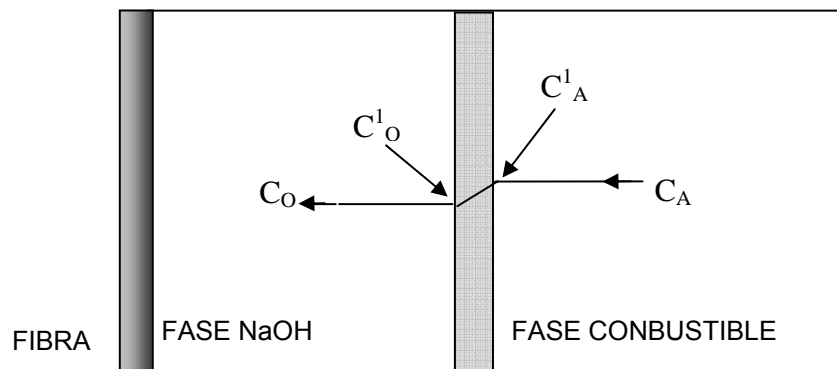
1.2.2 Fenómenos de transferencia de masa. Para desarrollar el proceso de separación de un soluto por medio de la extracción no-dispersiva en módulos de fibra, es necesario llevar a cabo un estudio de los fenómenos de transferencia de masa.

En el proceso de extracción no-dispersiva se encuentran acoplados fenómenos de difusión y reacción química, por lo tanto la cinética de estos procesos de extracción será función tanto de la cinética de la reacción química, como de la velocidad a la que tienen lugar la transferencia de materia en los procesos de difusión entre fases.

1.2.3 Mecanismo de transporte de masa. En este mecanismo la solución de soda fluye sobre una fibra mientras que el combustible fluye en paralelo sobre

la soda, la descripción de este proceso de transferencia de masa se puede hacer con la teoría de la doble película sugerida por Nerst, que se basa en la existencia de una película fina en las proximidades de una interfase y por lo tanto el transporte de masa se da únicamente por difusión, debido al gradiente de concentraciones en la película.

Figura 2. Transferencia de masa en la extracción no dispersiva.



En la etapa de extracción se crea una interfase desarrollada entre la fase de soda y la fase de combustible. Como se muestra en la figura 2, el mecanismo de transporte del ácido nafténico de una fase a otra se lleva a cabo mediante los siguientes pasos:

1.2.4 Difusión del ácido nafténico desde la fase combustible de alimentación hasta la interfase combustible-soda. El flujo del ácido nafténico por unidad de área de película y tiempo está definido por la siguiente ecuación:

$$N_A = K_A (C_A - C^1_A) \quad (5)$$

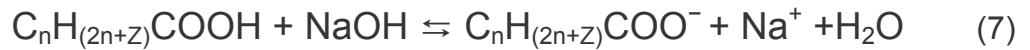
Donde K_A es el coeficiente de transporte de materia en la fase combustible, C_A es la concentración del ácido nafténico en la fase combustible de alimentación y C^1_A es la concentración del ácido en la interfase.

1.2.5 Reacción química de los ácidos nafténicos con la soda para formar las sales del ácido. Considerando que la reacción es instantánea se asume

que las concentraciones en la interfase están en equilibrio, por lo tanto se pueden relacionar mediante el coeficiente de reparto H_e como se muestra a continuación.

$$H_e = \frac{C^1_o}{C^1_A} \quad (6)$$

Los ácidos nafténicos reaccionan con la soda de acuerdo a la siguiente ecuación (Gervais, 2004):



Estas reacciones de extracción de ácidos nafténicos ocurren en amplios rangos de temperatura 100 – 120° F y son independientes de la presión.

1.2.6 Difusión de las sales de los ácidos nafténicos desde la interfase a la fase de soda. El flujo de las sales de los ácidos nafténicos desde la interfase hasta la fase de soda por unidad de área y tiempo se expresa por la siguiente ecuación:

$$N_o = K_o (C^1_o - C_o) \quad (8)$$

Donde K_o es el coeficiente de transporte de materia en la fase de soda, C_o es la concentración del ácido nafténico en la fase de soda y C^1_A es la concentración del ácido en la interfase.

El flujo global del ácido a través de la fase combustible se puede considerar igual al flujo en la otra fase, es decir:

$$N_A = K_A (C_A - C^1_A) = N_o = K_o (C^1_o - C_o) \quad (9)$$

El transporte del ácido a través de la fase de soda se expresará en función de:

$$N_E = K_E (C_A - C_o) \quad (10)$$

Siendo, k_E el coeficiente global de transporte de materia en el proceso de extracción en base a la fase de soda.

$$\frac{1}{K_E} = \frac{1}{K_A} + \frac{1}{H_E K_o} \quad (11)$$

$$\frac{1}{K_E} = R_A + R_O \quad (12)$$

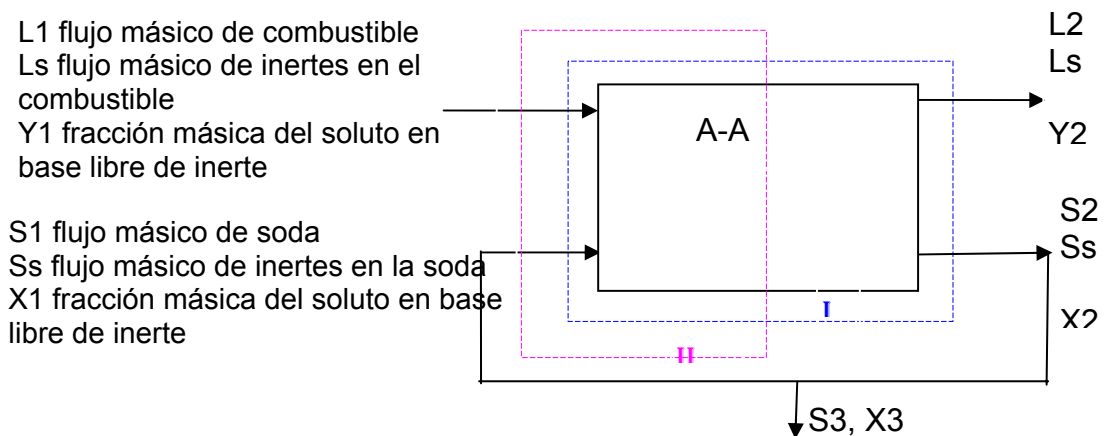
Con base en lo anterior se puede concluir que la resistencia global al transporte de materia está determinada por la suma de las resistencias individuales dadas por R_A , R_O , que representan las resistencias aportadas por la fase combustible de alimentación y la fase de soda respectivamente.

1.3 BALANCE DE MASA

En el proceso realizado en el contactor y el separador, la concentración de soluto en cada fase cambia al desplazarse el soluto a través del equipo, dichos cambios pueden seguirse con la ayuda del balance de masa.

1.3.1 Proceso de extracción líquido-líquido en estado estacionario y corriente paralela. En cualquier operación de transferencia de masa llevada a cabo en corriente paralela y estado estacionario, como se muestra en la figura 3, el contactor se representa simplemente como una caja rectangular. Sean la fase liviana (combustible, L) y la fase pesada (solución de soda, S), se considera que los ácidos nafténicos (soluto A) se difunden desde la fase liviana (combustible) hasta la fase pesada (solución de soda). Los otros componentes de las fases, no se difunden.

Figura 3. Balances de masa en el contactor.



La corriente de combustible que entra al equipo (L1) contiene compuestos que no se difunden (inertes) y el soluto (A) que se difunde, cuya concentración en base libre de inertes es Y1. Al fluir el combustible a través del equipo, el soluto se difunde hacia la soda y en consecuencia la cantidad total de soluto en la soda aumenta, ocasionando que la concentración de soluto en el combustible descienda hasta Y2. En la misma forma, la corriente de entrada de soda (S1) contiene un solvente que no se difunde (inerte) y una concentración de soluto (X1) que se difunde. Al realizar los balances de masa correspondiente se obtiene la siguiente expresión:

$$L_S(Y1-Y2)=S_S(X2-X1) \quad (13)$$

Donde L_S y S_S representan los flujos másicos de inertes y se determinan con las siguientes ecuaciones:

$$L_S = \frac{L1}{1+Y1} \quad (14)$$

$$S_S = \frac{S1}{1+X1} \quad (15)$$

La ecuación 13 representa la línea de operación del equipo con pendiente igual a $-S_S/L_S$. Si se traza una envoltura II (ver figura 3), el balance de masa correspondiente al soluto en cualquier parte interna del equipo es:

$$L_S(Y1-Y)=S_S(X2-X) \quad (16)$$

Y el balance de masa para la solución de soda de recirculación es el siguiente:

$$S2 = S3 + S1 \quad (17)$$

$$S2X2 = S3X3 + S1X1 \quad (18)$$

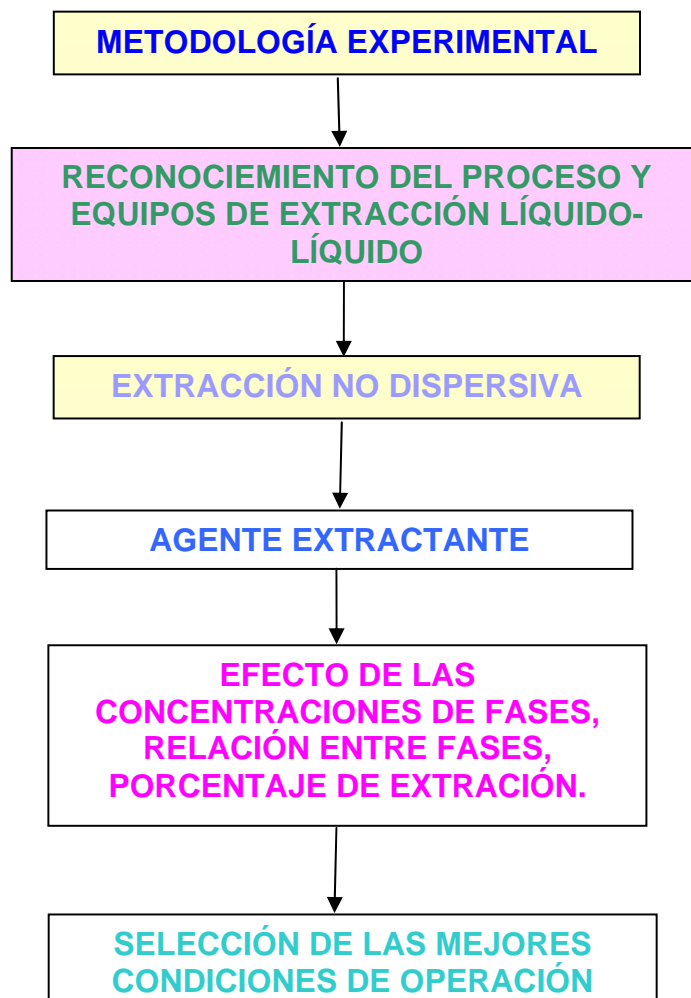
Donde S3 es la solución de soda que es desechada del tratamiento, con una concentración de soda total de X3.

2. DESARROLLO EXPERIMENTAL

2.1 METODOLOGÍA

Se realizó la metodología de estudio sobre el proceso de separación de ácidos nafténicos por medio de extracción no dispersiva, como se observa en la siguiente figura:

Figura 4. Etapas de experimentación.



En la figura 4 se muestran las principales etapas de experimentación llevadas a cabo en el proceso de extracción.

La secuencia experimental comprendió la realización de 3 etapas:

1. Reconocimiento del proceso y sus variables.
2. Estudio hidráulico para obtener los límites operacionales del tratamiento.
3. Extracción líquido-líquido con el objeto de determinar las mejores condiciones de operación del tratamiento, esta parte incluye:
 - Selección de la concentración de soda.
 - Optimización de la relación volumétrica soda/combustible.
 - Estudio del efecto de las variables: concentración del agente extractante, concentración del ácido nafténico en el combustible, arrastre de soda en el combustible tratado, tipos de combustibles, flujos de reposición de soda y eliminación de la soda gastada en el proceso.
 - Determinación de las condiciones óptimas de operación para el proceso de extracción no dispersiva en contactores de fibra.

Las etapas del desarrollo experimental llevadas a cabo para efectuar el proceso de separación de los ácidos nafténicos presentes en el combustible liviano conocido como Jet - A1, se describen a continuación:

2.2 RECONOCIMIENTO DEL PROCESO Y SUS VARIABLES

2.2.1 Materiales y equipos. Para el proceso de extracción líquido-líquido no dispersiva, ECOPETROL cuenta con la tecnología NAPFINING diseñada por la compañía Merichem. Para reconocer los principios del proceso, se realizó una recopilación de información sobre esta tecnología, utilizando los manuales de operación, los planos existentes y la información técnica sobre la construcción, puesta en marcha y funcionamiento de esta tecnología. Además de los estudios hechos por diferentes investigadores sobre la extracción de ácidos nafténicos y sus propiedades.

Estos documentos sirvieron para concluir que la tecnología NAPFINING consiste en una extracción líquido-líquido no dispersiva que se realiza en una columna empacada con fibras metálicas y tiene como variables: las

concentraciones de agente extractante y del ácido nafténico en el combustible, relación volumétrica combustible/soda, arrastre de soda en el combustible tratado, tipos de combustibles y los flujos de reposición de soda y eliminación de soda gastada.

2.3 ESTUDIO HIDRÁULICO

2.3.1 Materiales y equipos. En el cálculo hidráulico, se buscó mejorar la operación y determinar las condiciones límites para poder operar con seguridad la planta en la realización de las pruebas experimentales. Para el desarrollo del cálculo hidráulico se utilizó el simulador Inplant 3.0, los manuales operacionales, los planos de las tuberías y accesorios contenidos en los documentos de ECOPETROL (ver anexo C y D). Este simulador permitió de una manera detallada calcular las pérdidas de presión en cada parte del proceso. Para lo cual se ingresaron en el simulador las condiciones operacionales de la planta (recopiladas por medio del sistema de seguimiento de variables operacionales de ECOPETROL, RIS), las propiedades de los fluidos y las características presentes en las tuberías, accesorios y equipos (ver anexo C y D). Para verificar la validez de la simulación se compararon los resultados obtenidos con datos reales tomados de medidores de presión y flujo en el campo.

Este trabajo incluyó en primera instancia el montaje de la simulación base, para obtener las pérdidas dadas por el simulador y luego compararlas con las medidas reales con manómetros de 0 a 200 psi, instalados en puntos estratégicos como: la succión y descarga de las bombas, entrada y salida de soda al contactor (ver anexo D).

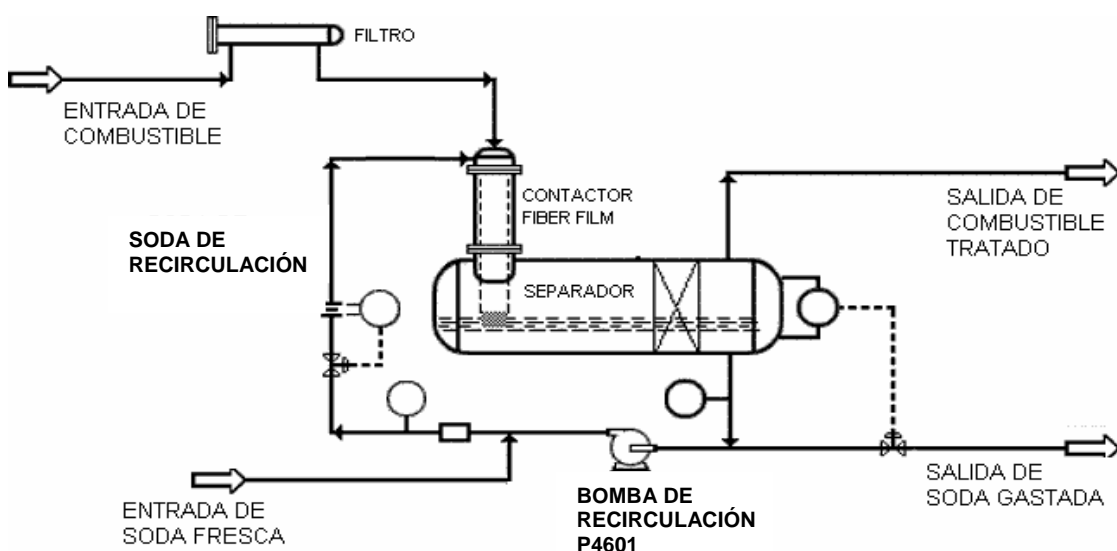
De los resultados de la simulación y de los manuales de los equipos (bombas, accesorios, etc.) se obtuvieron las condiciones límites para el desarrollo de las pruebas en el tratamiento.

2.4 EXTRACCIÓN LÍQUIDO-LÍQUIDO

2.4.1 Materiales y equipos. Con el fin de optimizar los flujos volumétricos de las fases, se hace necesario la selección de un rango de concentraciones de soda adecuadas para la extracción y la reducción de la cantidad de agente extractante, así mismo es importante estudiar la influencia de las variables como: la relación volumétrica entre la soda y el combustible, las cantidades de reposición y eliminación de soda, etc. Se hicieron pruebas en la planta de acuerdo con las condiciones más comunes.

Para realizar estas pruebas se utilizó un contactor FIBER-FILM que consiste en una columna rellena de fibras de acero al carbono, las cuales son sostenidas verticalmente y tienen un largo aproximado de 5 metros. El diseño de este contactor permitió la operación continua del proceso con una capacidad de 25000 BPD de combustible. Sus dimensiones están en el anexo D.

Figura 5. Equipo para la extracción no dispersiva.



Este contactor está unido a un separador cilíndrico de fases que tiene un diámetro de 120 in y una largo 26 pies (ver anexo D), para lograr que el

combustible se separe de la soda se necesita un tiempo de residencia de 15 minutos como máximo (Merichem, 2005). Este tiempo es considerado suficiente según estudios realizados para este tipo de transferencias de masa no dispersiva.

Para cambiar las relaciones volumétricas entre la soda y el combustible se utilizaron las bombas Byron Jackson con una capacidad de 145 gpm (anexo D). Estas bombas inyectan soda al contactor y su flujo se controla mediante la válvula de control ubicada en la descarga de la bomba (ver anexos C y D).

Para lograr las diferentes concentraciones de soda se utilizó el sistema de preparación de sodas en línea (en tiempo real) con que cuenta la planta. Éste está conformado por un tanque de 5000 BLS de capacidad, tuberías y 3 bombas Byron Jackson con las características que se muestran en el anexo D.

El estudio de extracción de ácidos nafténicos se realizó de tal forma que permitió obtener un contacto homogéneo entre la soda y el combustible, llevándose a cabo un proceso de extracción líquido-líquido no dispersivo. Para la realización de las pruebas se utilizó una corriente de alimentación de 15000 BLS de combustible liviano (Jet-A1) según las especificaciones dadas en el anexo A (sobre especificaciones de calidad). Este flujo y propiedades del combustible se mantuvieron constantes durante esta fase de experimentación, debido a que las cantidades de los combustibles procesados en cada planta fueron constantes (ver tabla 1).

La concentración del ácido nafténico y el contenido de soda en el combustible se miden según las normas ASTM 1655 (ver anexo A). Este análisis fue realizado por el laboratorio de la refinería de Barrancabermeja. Los flujos del proceso se obtuvieron gracias a los medidores de flujo ubicados en la tubería de entrada de la soda, entrada del combustible y la tubería de recirculación de soda. Para determinar el nivel se usó el medidor de nivel que existe en el interior del separador como se puede observar en el anexo C. Todas estas

mediciones son transmitidas electrónicamente al RIS (sistema de seguimiento de las variables operacionales de ECOPETROL). Para la realización de la experimentación se mantuvieron constantes flujos de entrada y salida tanto de combustibles como de soda, estas condiciones se regulan por medio de válvulas de control ubicadas como se puede observar en el anexo C.

2.4.2 Reactivos. Las pruebas se realizaron teniendo en cuenta el porcentaje de combustible utilizado en el proceso de extracción, como se observa en la tabla 1.

Tabla 1. Crudos que se utilizan para destilar el combustible Jet-A1.

COMBUSTIBLES PRODUCIDOS	CRUDO MEZCLADO (PLANTA 200)	CRUDO CUSIANA (PLANTA 2000)	CRUDO PARAFÍNICO (PLANTA 250)	CRUDO NAFTÉNICO (PLANTA 150)
GASES	0,4%	0,8%	1,2%	0,3%
NAFTA VIRGEN	12,0%	40,0%	36,8%	11,7%
JET A1	7,1%	10,3%	10,0%	10,8%
ACPM	20,0%	25,0%	22,0%	18,9%
GASÓLEO CRUDO REDUCIDO	4,8%	2,0%	3,6%	5,2%
	53,0%	23,0%	26,1%	56,3%

En la parte derecha de la tabla se encuentra la clase de crudo utilizado en cada planta y el porcentaje de combustible suministrado al proceso de extracción de los ácidos nafténicos.

Como agente extractante se utilizaron soluciones de soda cáustica 50 °Be o 49.9 % peso suministradas por REFISAL y diluidas por el sistema de preparación en línea de la planta con el procedimiento seguido por ECOPETROL para tal fin. Para escoger el rango de concentraciones de soda, se analizaron los documentos sobre esta tecnología provistos por Merichem, en los cuales se aconseja un rango de 3 – 5 °Be (2 - 3.5 % peso) para combustibles livianos tipo Jet-A1. Además se hizo un balance económico para conocer el ahorro de las diferentes concentraciones analizadas.

2.4.3 Modo de operación. En primera instancia se describe el procedimiento realizado para preparar las soluciones con diferentes concentraciones de soda, luego se indica el procedimiento que se llevó a cabo en el contactor durante las diferentes experiencias.

2.4.3.1 Preparación de las soluciones de soda. Para asegurar la correcta preparación de las soluciones de soda con diferentes concentraciones, fue necesario realizar balances de masa (anexo B) y seguir el procedimiento de ECOPETROL para la preparación (ECOPETROL, 2004).

Tabla 2. Preparación de soda.

Solución de soda a preparar (Be)	Relación agua/soda 20Be (14,5% peso)	Barriles de soda 20Be	Diferencia de BLS SODA 20Be comparada con la solución de 5 Be	Porcentaje de la diferencia
5	3,48	1436,78	0	0
4	4,64	1077,58	359,2	25
3	6,57	760,65	676,13	47,06

En la tabla 2 se resumen los balances de masa indicados anteriormente y se describe la relación entre el agua suavizada y la solución de soda de 20 °Be. Además se muestran los ahorros de soda en barriles para las diferentes concentraciones de soda estudiadas. Después de conocer las cantidades de soda y agua, se procedió a realizar la preparación de acuerdo al procedimiento operacional descrito en el manual (ECOPETROL, 2004).

2.4.4 Selección de la concentración de soda. Se comenzó verificando la concentración de soda suministrada al proceso, se desvió el flujo del combustible tratado hacia un tanque nuevo para evitar contaminación y así poder analizar mejor las variables estudiadas. Después se prepararon las soluciones de soda con concentración menor de 5 °Be (3.5 % peso) de acuerdo con el procedimiento de preparación de soda (ECOPETROL, 2004).

Durante la selección de la concentración del agente extractante se mantuvieron constantes: la concentración de los ácidos nafténicos, la relación entre la soda

y el combustible, el flujo de 3 gpm de soda fresca suministrado al tratamiento y el nivel de la interfase de 12 in en el separador.

2.4.5. Optimización de la relación volumétrica entre la soda y el combustible. Para optimizar esta relación, se efectuaron cambios en la concentración de los ácidos nafténicos del combustible de entrada desde 0.115 hasta 0.078 mg KOH/g de combustible, al igual que en el estudio de agente extractante, las demás variables se mantuvieron constantes.

Se cambiaron las relaciones volumétricas entre la soda y el combustible teniendo como base las capacidades de los equipos determinadas en el cálculo hidráulico. Se permitió que la solución de soda se gastara entre un rango de 0 hasta 20% en peso para determinar su efecto sobre el porcentaje de extracción, las demás variables se mantuvieron constantes.

2.4.6 Variables que afectan el proceso de extracción líquido - líquido no dispersivo. El rendimiento del proceso, se ve afectado por diferentes variables que influyen de forma directa sobre la extracción, dentro de estas se enumeran: la concentración de la fase de soda, la clase de combustible liviano, el rango de pH, la relación entre el flujo de soda y combustible, la temperatura, el tiempo de contacto, los flujos de entrada y salida de soda, la soda gastada (cantidad de sales de sodio formadas), el nivel del separador y el coeficiente de distribución. Para realizar un estudio acertado y práctico se debe descartar las variables menos importantes de acuerdo a la literatura o la observación de experiencias previas.

Los parámetros de experimentación llevados a cabo en el proceso de extracción de ácidos nafténicos comprendieron el estudio de las siguientes variables: Concentración de la fase de soda, relación entre el flujo de soda y de combustible, concentración del ácido nafténico en el combustible, teniendo como variable de respuesta el porcentaje de extracción.

Para optimizar el proceso de extracción líquido-líquido, se requiere estudiar cada una de las etapas de la extracción, pero diversos autores concluyen que las variables más influyentes en este proceso son: la concentración del agente de extracción (soda) y la relación entre el flujo de combustible y soda.

El aumento de la temperatura incrementa la solubilidad de las fases, pero de acuerdo a estudios realizados estos incrementos no son significativos en la extracción, por lo que el presente estudio se realizó a la temperatura ambiente.

La razón entre el coeficiente de distribución del soluto de interés al coeficiente de distribución de las otras especies presentes, se define como selectividad y es una variable no controlable.

2.4.6.1 Análisis de laboratorio. Se realizaron los análisis de laboratorios indicados en las tablas 3 y 4 para determinar el efecto de las variables del proceso como: concentración de soda, concentración del ácido nafténico en el combustible, relación volumétrica entre el combustible y la soda, arrastre de soda en el combustible tratado, tipos de combustibles y flujos de reposición y eliminación de agente extractante en el proceso.

En las tablas 3, 4 y el anexo A se muestran los análisis de laboratorio que se hicieron durante toda la experiencia de acuerdo a las normas de calidad (ver anexo A).

Tabla 3. Análisis del combustible en la entrada del proceso de extracción y en la salida del mismo.

ANALISIS	FRECUENCIA DEL ANALISIS
Acidez combustible entrada	1 cada 24 horas
Acidez combustible salida separador	1 cada 8 horas * 1 cada 24 horas
Arrastre de soda	1 cada 8 horas * 1 cada 24 horas

*Se realizaron para la selección de la concentración de la soda.

El análisis de acidez a la entrada del proceso se realizó cada 24 horas debido a la falta de disponibilidad del laboratorio. En cambio, el análisis de acidez a la salida y el arrastre de soda se hicieron con mayor frecuencia, por ser variables que indican el desarrollo del proceso de extracción.

Tabla 4. Análisis de la solución de soda a la salida de la extracción.

ANALISIS	FRECUENCIA
Alcalinidad total de la solución de soda	1 cada 4 horas
Porcentaje gastado de las solución de soda	1 cada 4 horas
Porcentaje de libre de la solución de soda	1 cada 4 horas

Ya que las variables nombradas en la tabla 4 son esenciales en el proceso de extracción se midieron cada 4 horas. Estos análisis permitieron realizar un seguimiento a la soda.

Los análisis a la salida del combustible son básicos para la calidad del combustible Jet-A1 según las normas ASTM D 1655 / NTC 1899, por lo que se realizaron cada 8 horas ver anexo A.

2.4.7 Condiciones óptimas para el proceso de extracción líquido-líquido.

Después de realizadas las experiencias de extracción líquido-líquido no dispersiva en el contactor, se procedió a hacer un estudio con el fin de establecer las mejores condiciones de extracción.

Se inició analizando el efecto de las variables en el proceso de extracción, se escogieron las condiciones para obtener una extracción más eficiente y económica.

3. RESULTADOS

En este capítulo, se muestran los resultados obtenidos y sus correspondientes análisis.

3.1 ESTUDIO HIDRÁULICO

Para el cálculo de las pérdidas de presión por fricción y por accesorios se utilizaron en el simulador inplant 3.0, las siguientes ecuaciones y modelos: Ecuación de Darcy-Weisbach, Ecuación de Colebrook (factor de sobre diseño para el factor de fricción del 20 %), Factor de fricción de fanning.

En las tablas 5 y 6 se consignan las condiciones y propiedades de la soda fresca y gastada, presentes en las corrientes de recirculación, entrada y salida de soda (ver anexo C):

Tabla 5. Condiciones de operación de la solución de soda fresca en la entrada del proceso.

Temperatura	95 °F
Viscosidad de operación	0.9 cP
Gravedad específica (60°F)	1.04
Densidad de operación	64.20 lb/ft ³
flujo de entrada de la soda fresca	3 gpm

Tabla 6. Condiciones de operación de la soda recirculada y gastada.

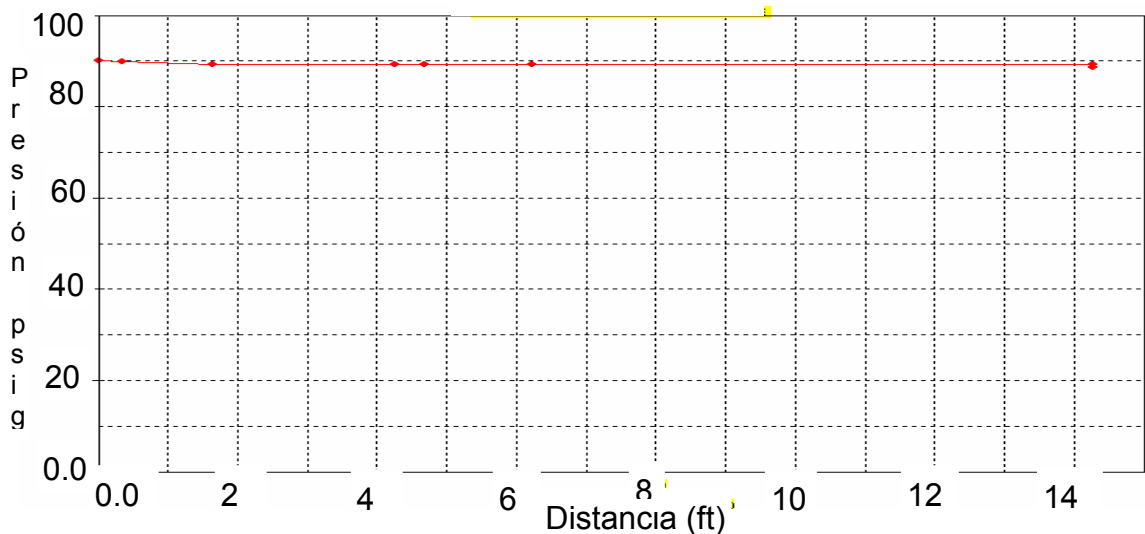
Temperatura	95 °F
Viscosidad de operación	0.8 cP
Gravedad específica (60°F)	1.035
Densidad de operación	64.00 lb/ft ³
flujo de recirculación de la solución de soda	70 gpm
flujo de salida de la solución de soda gastada	3 gpm

3.1.1 Resultados de la simulación hidráulica del sistema de inyección y recirculación de soda en el proceso de extracción.

En las siguientes figuras se muestran los resultados de la simulación realizada al sistema de extracción, teniendo en cuenta que la presión en el separador es de 93 psig y las condiciones mostradas en las tablas 5 y 6.

3.1.2 Caída de presión en la línea de soda desde separador hasta la bomba. Esta línea comienza a la salida del separador y termina en la succión de la bomba (ver anexo C).

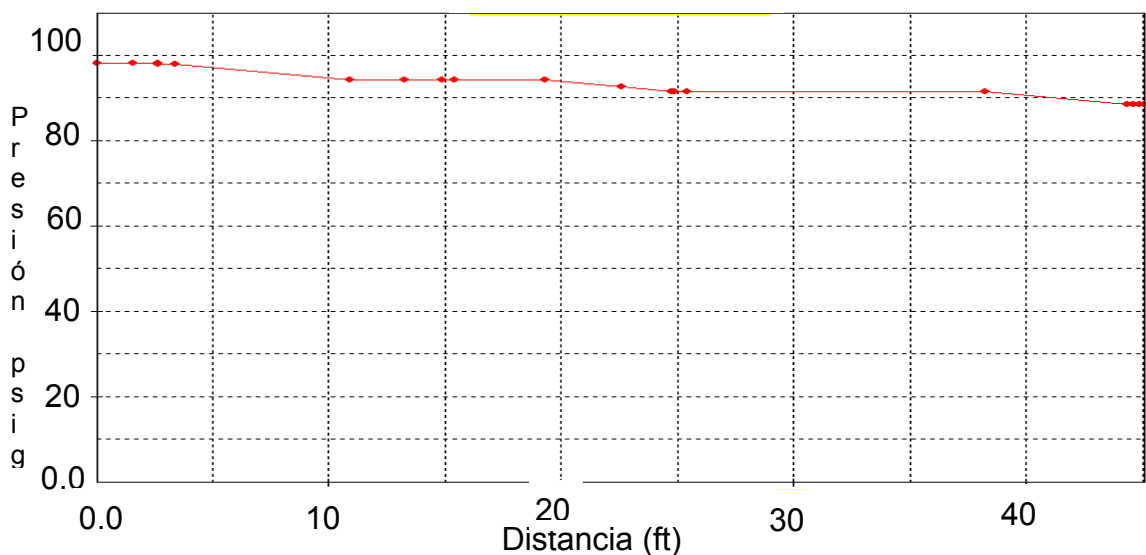
Figura 6. Relación de la caída de presión en accesorios (psig) vs. Distancia (ft), para la línea 6" CA 116PA



En la figura 6 se observa que la pérdida de presión calculada por el simulador es de 2.5 psig comparada con 3 psig medidos en campo, siendo esta diferencia despreciable. Además se muestra que la presión en la succión de la bomba es de 90 psig con un flujo de 45000 lb/h, siendo estas condiciones adecuadas según el manual operacional (ECOPETROL, 2000).

3.1.3 Caída de presión en la línea de suministro de soda fresca. Esta línea comienza en la entrada del proceso y termina cuando se une con la línea de recirculación (ver anexo C). En la figura 7 se observa que la presión disminuye al aumentar la distancia, comenzando en 98 psig y terminando en 90 psig. La caída de presión más alta se observa en los filtros (F4602A/B ver anexo D) y en las válvulas de control de flujo (FV 46003).

Figura 7. Relación de la caída de presión (psig) vs. Distancia (ft) para la línea 1 ½ " CA 104 PA.

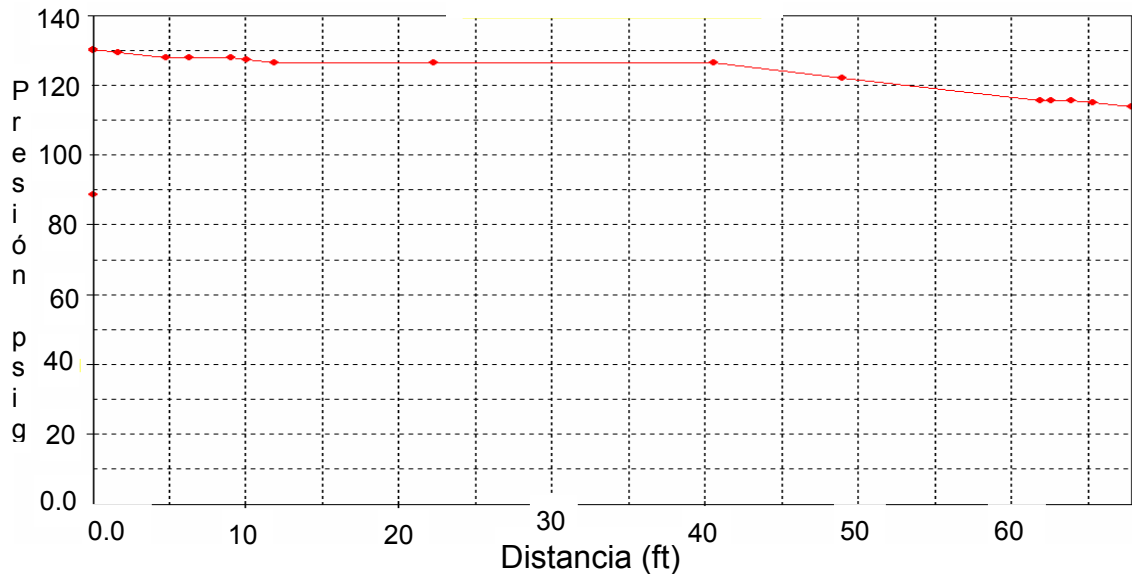


En conclusión, la manera de minimizar las pérdidas de presión en esta línea es limpiando periódicamente los filtros. Por el contrario las válvulas de control funcionan según el flujo de soda que se inyecte al tratamiento, en consecuencia la caída de presión en estas válvulas depende de las condiciones de la extracción.

3.1.4 Caída de presión en la recirculación de soda. Esta línea comienza en la descarga de la bomba y finaliza en la entrada del contactor (ver anexo C). En la figura 8 se observa que la bomba incrementa la presión de 94 psig hasta

130 psig, este aumento es suficiente para compensar las pérdidas de presión que la línea sufre más adelante (ver figura 8).

Figura 8. Relación de la caída de presión en la línea 4" CA 117 PA de recirculación de soda vs. Distancia (ft).

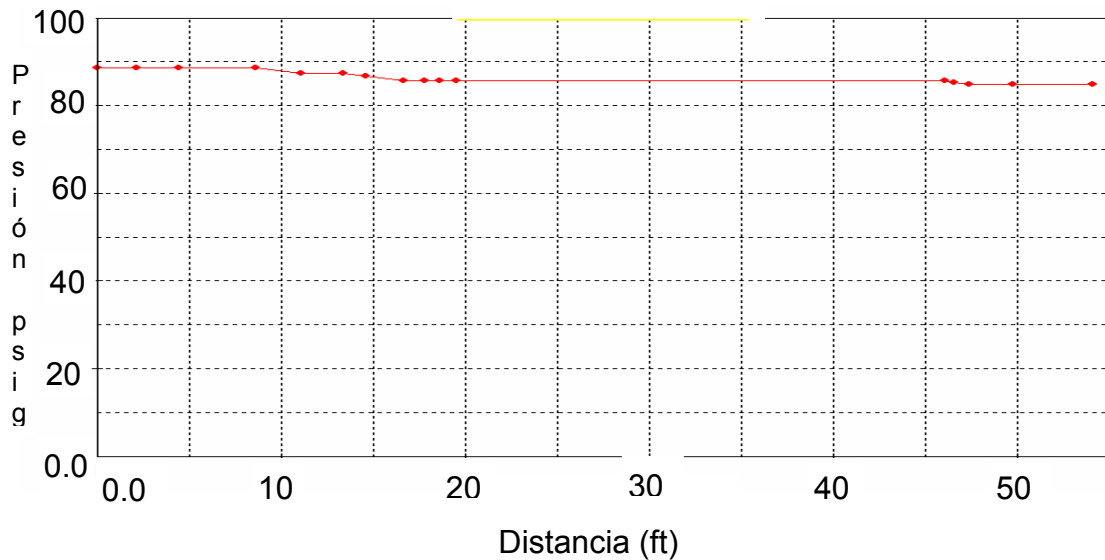


En el último tramo de la figura 8 se observa la pérdida de presión ocasionada por las válvulas de control FV 46002 (anexo C), que regulan el flujo de recirculación. La pérdida de presión calculada por el simulador es de 18 psig (ver figura 8), que es similar a la pérdida de presión de 20 psig obtenida por medidores de presión en el campo.

Caída de presión en la línea de soda gastada. Esta línea comienza en la línea de entrada de soda y finaliza en la salida del tratamiento (ver anexo C).

En la figura 9 se observa una caída de presión de 3 psig, esta disminución es muy similar a la observa de 5 psig por medio del indicador de presión en el campo (ver figura 9). De estos resultados permiten concluir que esta línea se encuentra operando a una condición óptima, ya que las pérdidas de presión son mínimas.

Figura 9. Relación de la caída de presión en la línea 1 ½ "CA 118 PA de salida de soda nafténica o gastada vs. Distancia (ft).



De acuerdo con la simulación del proceso de extracción, se establecieron las siguientes conclusiones y recomendaciones:

- Con base en las curvas de las bombas se determinaron los flujos mínimos de las bombas P4601A/B de 35 gpm. Conocer este resultado es importante para poder realizar diferentes experimentos entre el combustible y la soda.
- Se recomienda mantener la interfase en el separador por encima del nivel de diseño de 12 in (ECOPETROL, 2000), ya que niveles inferiores pueden ocasionar que la bomba succione emulsión o aire; por el contrario, niveles superiores a este, ocasionan que no exista suficiente espacio para mantener el combustible dentro del separador.
- Se analizó que las pérdidas más altas son de 20 psig y se presentan en la recirculación, pero estas pérdidas son muy bien compensadas por las bombas del proceso.

3.2 EXTRACCIÓN LÍQUIDO - LÍQUIDO

En este capítulo se determina la concentración de la solución de soda y se analiza la influencia de las diferentes variables que afectan el proceso de extracción no dispersiva.

3.2.1 Composición de la solución de soda. Para determinar la concentración de la soda, se realizaron experimentos en el contactor FIBER-FILM con 15000 BPD de combustible Jet-A1 de acidez desde 0.115 hasta 0.078 mg KOH/g y con soluciones de hidróxido de sodio del 1.5 - 3 % peso, durante el primer día de prueba, como se describe en el procedimiento experimental. El porcentaje de extracción fue la variable respuesta que se observó y se calculó a partir de la siguiente ecuación:

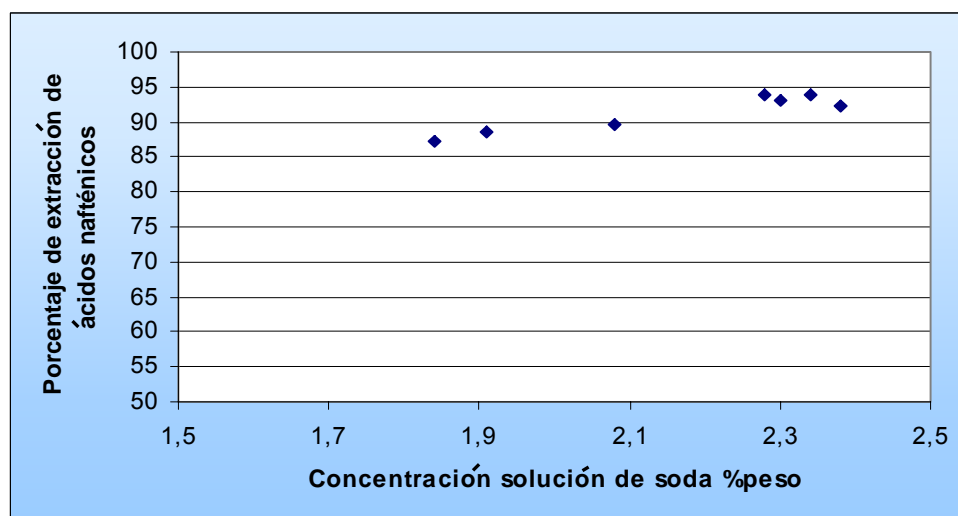
$$\%E = \left(\frac{C_{AI} - C_a}{C_{AI}} \right) * 100 \quad (19)$$

Donde: C_{AI} = Concentración inicial de ácidos nafténicos (mg KOH/g)

C_A = Concentración final de ácidos nafténicos (mg KOH/g)

%E = Porcentaje de extracción de ácidos nafténicos

Figura 10. Efecto de la concentración de soda en el porcentaje de extracción de los ácidos nafténicos.

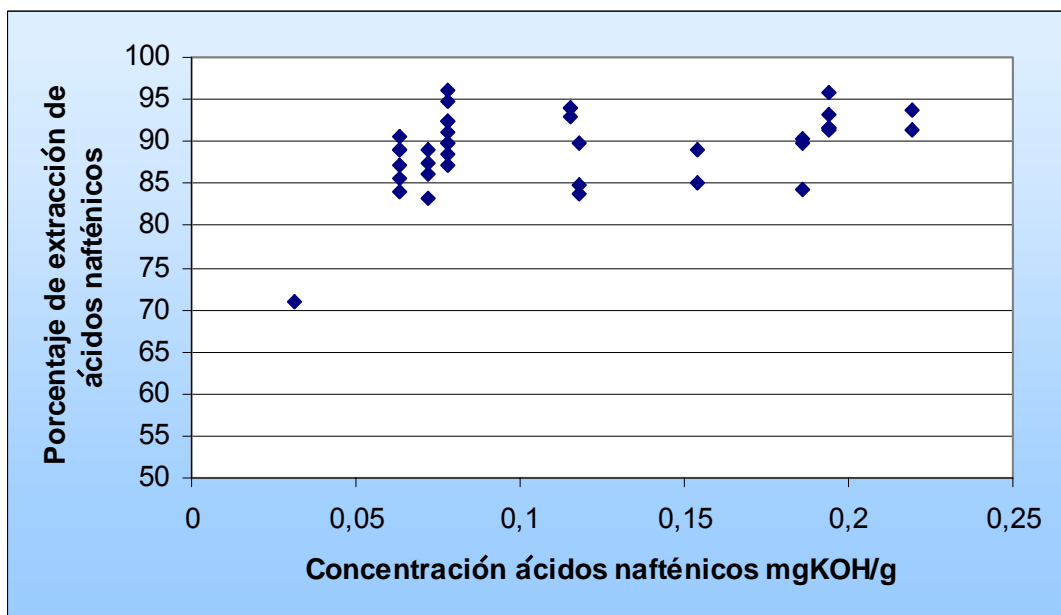


La concentración de soda se determinó al observar que la solución de soda al 2 % peso obtuvo muy buenos resultados en la extracción de los ácidos (ECOPETROL, 2004).

Las variables del proceso de extracción no diversiva se presentan a continuación:

3.2.2 Efecto de la concentración de los ácidos nafténicos. Después de establecida la concentración de la solución de soda y de haber considerado que la extracción se realiza mediante una reacción de intercambio iónico, se analizó el efecto de las concentraciones de ácidos nafténicos en el combustible sobre el porcentaje de extracción.

Figura 11. Efecto de la concentración de ácidos nafténicos del combustible alimentado sobre el porcentaje de extracción.

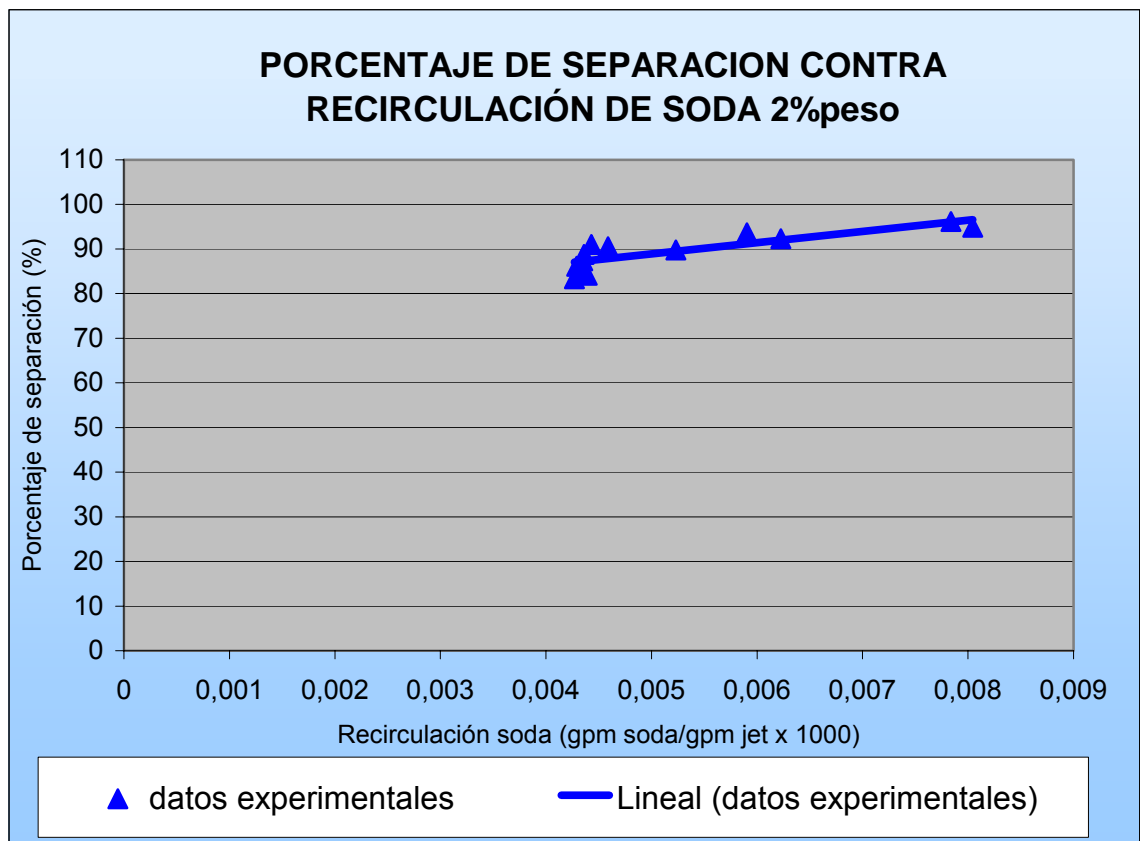


En la figura 11 se observa que para una concentración de ácidos se obtienen porcentajes de extracción similares. Esto permite dar una idea del porcentaje de extracción que tendría una determinada concentración de ácidos. También

se observa que entre más alta es la concentración de entrada de los ácidos nafténicos mayor es el porcentaje de extracción.

3.2.3 Estudio de la relación entre la solución de soda/ combustible Jet-A1. En esta etapa, se midió la capacidad que tiene una determinada cantidad de hidróxido de sodio para reaccionar con los ácidos nafténicos. Los resultados obtenidos en función del porcentaje de extracción se muestran en la figura 12.

Figura 12. Influencia de la relación fase de solución de soda/fase de combustible Jet-A1



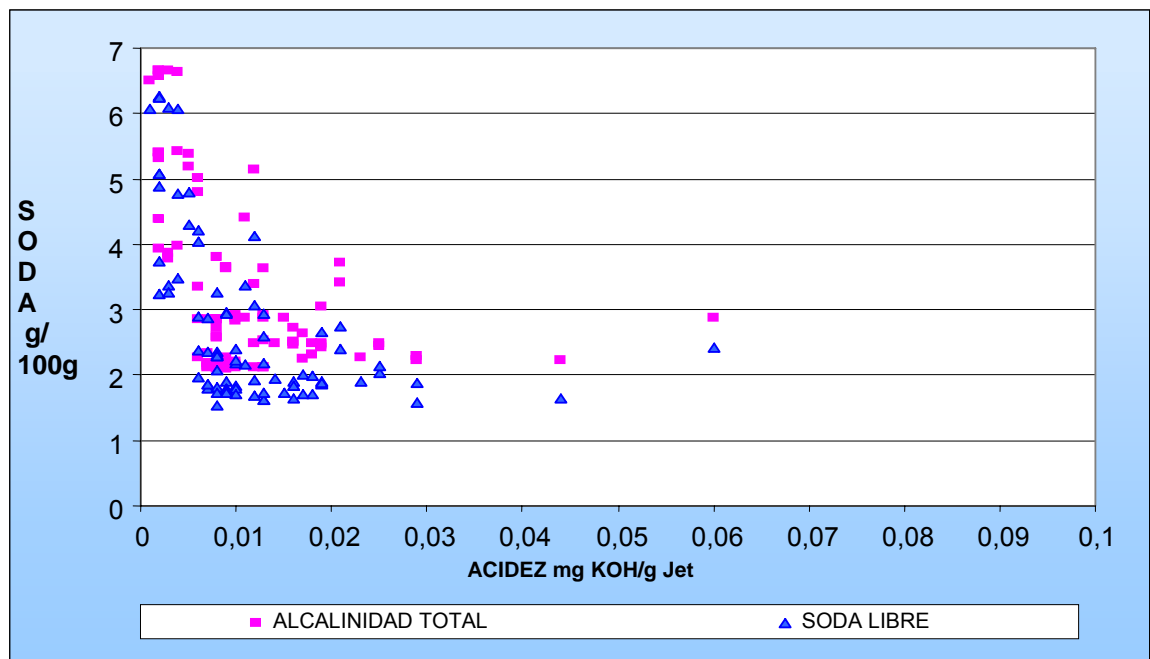
Se observó en la figura 12, que la utilización de una solución de soda 2 % peso hace que alcancemos el porcentaje de separación superior al 90 %. Además se muestran los datos experimentales y se observa que al aumentar la recirculación de soda también aumenta el porcentaje de separación. No

existen datos por debajo de 80 % del porcentaje de extracción por causa de los flujos mínimos de las bombas.

3.2.4 Efecto de la concentración de hidróxido de sodio sobre la concentración de los ácidos nafténicos (acidez) en el combustible tratado.

Con el objeto de determinar como influye la concentración de hidróxido de sodio sobre el contenido de los ácidos en el combustible tratado, se realizó el estudio del porcentaje de hidróxido de sodio (soda libre) y del porcentaje de alcalinidad total (concentración de iones sodio) de las soluciones de soda. Se realizaron experiencias con soluciones de soda con concentraciones entre 1.5 - 7 % peso conservando la relación volumétrica entre la soda y el combustible.

Figura 13. Alcalinidad total, soda libre contra contenido de ácidos nafténicos del combustible (acidez).



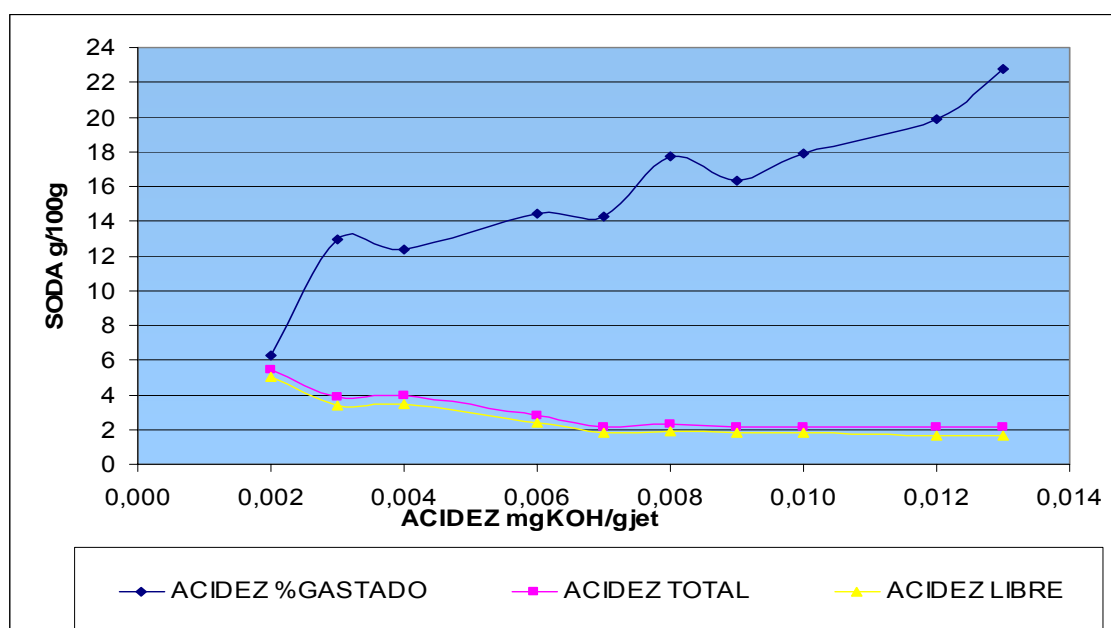
Al analizar los resultados, se observó que tanto el porcentaje de hidróxido de sodio como alcalinidad total están directamente relacionados con el contenido de ácidos después del tratamiento.

En conclusión, como era de esperarse, se obtuvo la tendencia que al aumentar la concentración de hidróxido de sodio en la solución disminuye la concentración de ácidos en el combustible tratado. Sin embargo, como se observa en la figura 13 esta tendencia cae rápidamente entre 2 - 7 % peso de soda y entre 0 - 0.1 de mg KOH/g de combustible.

3.2.5 Efecto del porcentaje de soda gastada sobre la concentración de ácidos nafténicos en el combustible tratado. Con el objetivo de determinar la influencia del porcentaje de soda gastada, se realizaron una serie de experimentos en los cuales se trató de mantener la misma concentración de ácidos nafténicos en el combustible de entrada.

Teniendo en cuenta que el porcentaje de soda gastada es una función del volumen de soda que se repone y del volumen de soda que sale, estos volúmenes se mantuvieron constantes. Se escogieron diferentes concentraciones de soda para determinar el mejor porcentaje de soda gastada.

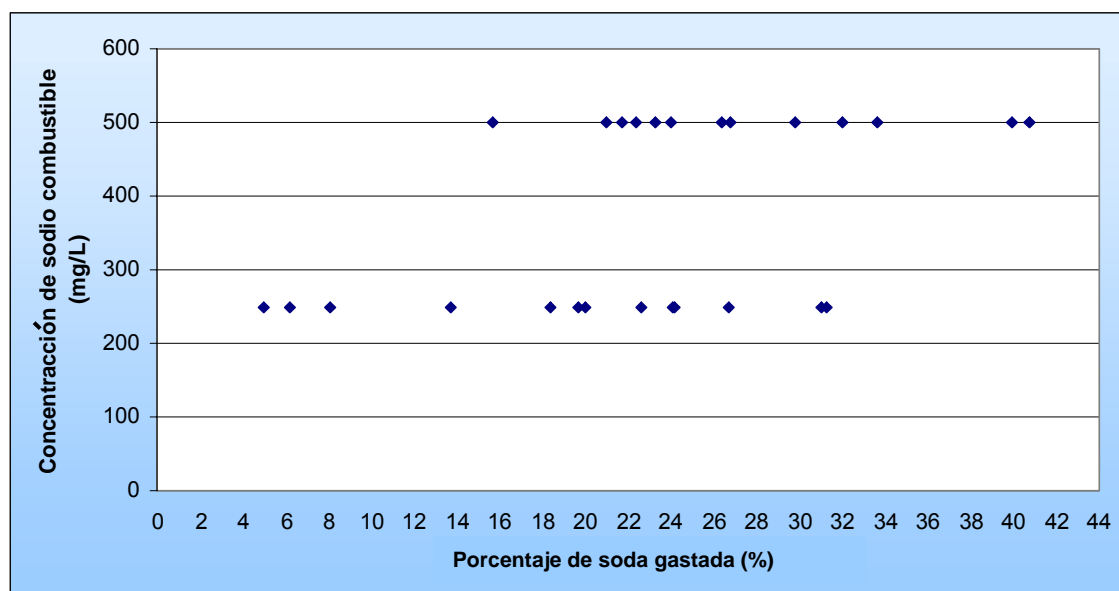
Figura 14. Efecto del porcentaje de soda gastada en la concentración de ácidos nafténicos en el combustible tratado.



Analizando los porcentajes obtenidos, se observó que el proceso es favorecido cuando los porcentajes de soda gastada son bajos, ya que se dispone de mayor cantidad de hidróxido de sodio libre en la solución para extraer los ácidos. Además, los porcentajes bajos de soda gastada permiten que la planta responda de manera confiable a cambios en la concentración de los ácidos nafténicos del combustible que entra al proceso.

3.2.6 Arrastre de soda en el combustible tratado. Para determinar el efecto que tiene el cambio de concentración de soda sobre el arrastre de soda, se mantuvieron constantes el resto de variables como: la relación volumétrica entre la soda y el combustible, la concentración de ácidos nafténicos en el combustible. Se tomó como variable respuesta el contenido de iones de sodio en el combustible tratado según la norma ATD 15 de ECOPETROL. Los datos obtenidos se presentan en la figura 15.

Figura 15. Arrastre de soda



Al estudiar la influencia del porcentaje de soda gastada sobre el arrastre de soda, se llegó a la conclusión, que solo soluciones con porcentajes de soda

gastada menores a 20 % y concentraciones bajas de soda evitan el arrastre de sodio en el combustible. Obteniéndose de esta manera una extracción de mayor calidad sin contaminar el combustible.

3.2.7 Ahorro de extractante en las nuevas condiciones de operación. Con el objeto de determinar los beneficios económicos que producen las nuevas condiciones, se realizó un estudio preliminar sobre el ahorro de hidróxido de sodio en el proceso. Como variable respuesta se tomó el porcentaje de ahorro de soda de 50 °Be; por ser esta la solución de soda suministrada por REFISAL a ECOPETROL para el proceso de extracción.

El porcentaje de ahorro fue calculado a partir de la ecuación:

$$\%E = \left(\frac{V_1 - V_2}{V_1} \right) * 100 \quad (20)$$

Donde:

V_1 = Volumen de soda de 50 °Be necesario para producir 5000 BLS de soda de 5 °Be. (BLS)

V_2 = Volumen de soda de 50 °Be necesario para producir 5000 BLS de soda de 3 °Be. (BLS)

%E = Porcentaje de ahorro de soda de 50 °Be. Los resultados se observan en la tabla 7.

Tabla 7. Porcentaje de ahorro de soda de 50 °Be.

	<i>Condición anterior Solución de 5 Be</i>	<i>Nueva condición Solución de 3 Be</i>
<i>Barriles de soda de 50 Be necesarios para preparar 5000 BLS de soda según la solución final.</i>	363,985	209,098
<i>Diferencia de barriles con relación a la preparación anterior de 5 Be</i>	0	154,887
<i>% de ahorro de soda en volumen</i>	0	42,55

Los resultados muestran un ahorro significativo en el consumo de soda, porque al utilizar concentraciones de soda de 2 % peso en comparación con las anteriores de 3 % peso, se obtiene un ahorro del 42.5 % del volumen de soda 50 °Be suministrada a ECOPETROL.

3.3 CONDICIONES ÓPTIMAS PARA EL PROCESO DE EXTRACCIÓN LÍQUIDO-LÍQUIDO.

Después de realizados las experiencias de extracción líquido-líquido no dispersiva en el contactor, se analizó el conjunto de resultados para obtener las mejores condiciones de extracción.

Para obtener un porcentaje mayor del 90% se escogió una relación de recirculación volumétrica de 6.25 entre el combustible y la soda, una solución de 2% peso de soda como agente extractante, un porcentaje de soda gastada 20%, una inyección de soda fresca y una remoción de soda gastada de 3 gpm para mantener el nivel de 12 in en el separador.

Tomando como referencia los resultados obtenidos, durante toda la experimentación y el cálculo hidráulico se puede concluir que:

Los estudios desarrollados sobre el agente extractor, confirman que los mejores resultados en el proceso de extracción, se obtienen con soluciones acuosas de pH básico, en este caso, con concentraciones de 2 % peso soda.

Con base en los estudios de extracción no dispersiva de ácidos nafténicos, se analizó la relación volumétrica entre la soda y el combustible y como esta afecta el porcentaje de extracción. Determinando que a una relación del 6.25 en volumen, se obtuvo un porcentaje de extracción por encima del 90 %.

4. CONCLUSIONES

El proyecto permitió demostrar que fue posible mejorar la extracción de los ácidos nafténicos presentes en el combustible Jet-A1 producido por ECOPETROL, con amplio rango de concentraciones mediante tecnología de extracción no dispersiva utilizando como extractante soluciones diluidas de soda.

A partir de un cálculo hidráulico se encontró que la capacidad del proceso está afectada directamente por los flujos mínimos y máximos de la bomba utilizada en la extracción. También se determinó que las pérdidas de presión en el sistema son muy bien compensadas por la bomba.

Durante el proceso de extracción, utilizando el contactor FIBER FILM se obtuvo un ahorro del 42.5% de hidróxido de sodio, lo que demuestra que se optimaron los costos del proceso de extracción no dispersiva de ácidos nafténicos del combustible.

Por medio de la extracción no dispersiva en fibras metálicas, es posible extraer ácidos nafténicos presentes en un combustible Jet-A1 con una concentración inicial de 0.1 mg KOH / g hasta concentraciones por debajo de 0.01 mg KOH/g con soluciones de 2% peso de soda, cumpliendo con las especificaciones de la norma de calidad.

Las condiciones óptimas para la extracción de los ácidos nafténicos en contactor fueron:

Fase combustible: Concentración de ácidos nafténicos de 0.1 mg KOH/g.

Fase de soda: Soluciones de soda de 3 Be (2 % peso) con el 20 % de soda gastada.

Relación volumen entre fase combustible/soda: 6.25

5. RECOMENDACIONES

Con base a los estudios de extracción líquido-líquido no dispersiva, realizados en el proceso y los resultados alcanzados bajo las condiciones estudiadas, se debe profundizar en la investigación del tratamiento que permite al combustible Jet-A1 cumplir con las especificaciones de calidad.

Como este proceso está influenciado directamente por el agente extractante y por el área de contacto, se requiere estudiar la extracción para otro agente extractante como el hidróxido de potasio y otra longitud de contactor para mejorar la eficiencia del proceso de extracción y disminuir los costos de operación.

Presentadas las ventajas del proceso de extracción líquido- líquido mediante técnica no dispersiva para disminuir las concentraciones de ácidos presentes en el combustible, sería interesante la aplicación de esta tecnología para la eliminación de otros contaminantes en diversos combustibles.

6. BIBLIOGRAFÍA

ZOU LIZHUANG., HAN BUXING., YAN HAIKU, 1997, Enthalpy of Adsorption and Isotherms for Adsorption of Naphthenic Acid onto Clays, Journal of Colloid and Interface Science, 201–233

SJÖBLOM JOHAN., 2003, Our current understanding of water-in-crude oil emulsions, Advances in Colloid and Interface Science, Vol. 100-102, 399-473.

ROUSSEAU G., ZHOU H., HURTEVENT C., 2001, Calcium carbonate and naphthenate mixed scale in deep-offshore fields, SPE Oilfield Scale Symposium, Aberdeen, UK.

S. FRIBERG., L. DELL, M. LARSSON, 1969, J. Colloid Interface Sci, Vol.29, 155.

PANICKY J.R., PONIATOWSKI A.F., MEHTA N.R., 2000, Cooperativity among molecules at interfaces in relation to various technological processes: effects of chain length on the pK_a of fatty acid salt solutions Langmuir 16, 172–177.

HORVÁTH-SZABÓ G., MASLIYAH J. H., CZARNECKI J., 2003, Emulsion stability based on phase behavior in sodium naphthenates containing systems: Gels with a high organic solvent content , Journal of Colloid and Interface Science
Vol. 257 Num. 2 , 299-309.

TROND E. H., 2002, Formation of Calcium Naphthenate in Water/Oil Systems Naphthenic Acid Chemistry and Emulsion Stability Thesis, Norwegian University of Sciences and Technology.

Gervais J. M., 2004. Fate and Transport of Naphthenic Acids in a Glacial Aquifer, Journal of Colloid and Interface Science, Vol 260, 320-330.

ECOPETROL., 2004, Instructivo para la preparación de soda en el tratamiento del combustible Jet-A1. Gerencia Complejo Barrancabermeja, Republica de Colombia.

ECOPETROL., 2000, Manual de procedimientos operativos en el sistema de tratamiento de combustibles Unidad 4600. Gerencia Complejo Barrancabermeja, Republica de Colombia.

ECOPETROL., 2005, Instructivo para la calidad del combustible Jet-A1. Gerencia Complejo Barrancabermeja, Republica de Colombia.

ANEXO A. JET 1ª

DESCRIPCIÓN DEL PRODUCTO.

El Jet 1A, también conocido como turbo combustible o JP-A1, es un destilado medio proveniente de la destilación atmosférica del petróleo, con características especiales de calidad, que es tratado químicamente para eliminar compuestos azufrados tales como sulfuros, mercaptanos y ácidos nafténicos, que pueden tener un comportamiento corrosivo.

USOS.

Está diseñado para utilizarse como combustible para aviones con turbinas tipo propulsión o jet.

PRECAUCIONES PARA EL MANEJO.

Se clasifica como un líquido inflamable clase II de acuerdo con la Norma 321 de la NFPA (National Fire Protection Association), por lo cual debe tenerse especial cuidado y es indispensable cumplir con los estándares establecidos para el diseño de los tanques de almacenamiento, tuberías y equipo de las estaciones de servicio al público.

Cuando se diseñen plantas de almacenamiento, estaciones de servicio, o cualquier otra instalación para el manejo de esta gasolina, deben aplicarse las normas NFPA para lo relacionado para la protección contra el incendio, las Normas API (American Petroleum Institute) y las reglamentaciones expedidas por las autoridades gubernamentales de control tanto nacional como regional y local. No es recomendable dar a este producto usos diferentes del mencionado antes debido a que los vapores que genera son más pesados que el aire, por lo tanto tienden a depositarse en lugares bajos donde están localizadas normalmente las fuentes de ignición tales como pilotos de estufas, interruptores de corriente eléctrica, tomas de corriente y puntos calientes tales como lámparas incandescentes, los cuales pueden producir incendios y explosiones.

MODALIDAD DE VENTA

Se despacha a distribuidores mayoristas por carro-tanques o buque- tanque.

ESPECIFICACIONES QUE DEBE CUMPLIR EN COMBUSTIBLE JET-A1

PRODUCTO : JET 1A

Grado:	Jet 1A - Combustible de aviación (aviones con turbina o tipo jet)
Referencia:	ASTM D 1655 / NTC 1899 (Norma Técnica Colombiana)

Características	Unidades	Métodos	Mínimo	Máximo
Acidez	mg KOH/g	D 3242		0,10
Aromáticos	ml/100 ml	D 1319 (1)		25
Azufre	Total g/100 g	D 4294 (2)		0,30
Azufre Mercaptano	g/100 g	D 3227		0,003
Calor neto de combustión	MJ/kg	D 3338 (3)	42,8	
Clasificación interfase		D 1094		1 b
Apariencia			Clara y Brillante	
Color Saybolt		D 156	Reportar	
Corrosión al Cobre, 2 h a 100 °C	Clasificación	D 130		1 (4)
Densidad a 15 °C	kg/m ³	D 4052 (5)	775	840
Estabilidad Térmica:		D 3241		
Caída de presión en el filtro	kPa(mm Hg)			3,3 (25)
Depósitos en el tubo				3
Destilación		D 86 (6)		
Punto Inicial de Ebullición	°C		Reportar	
10 % de recobrado	°C			205
50 % de recobrado	°C		Reportar	
90 % de recobrado	°C		Reportar	
Punto Final de Ebullición	°C			300
Residuo de destilación	ml/100 ml			1,5
Pérdidas de destilación	ml/100 ml			1,5
Goma existente	mg/100 ml	D 381		7
Punto de Inflamación	°C	D 56	38	
Punto de Congelación	°C	D 2386 (7)		-47
Propiedades de Combustión:				
Punto de humo	mm	D 1322	18	
Naftalenos	ml/100 ml	D 1840		3,0
Viscosidad a - 20 °C	mm ² /s	D 445		8,0
Características de separación del agua (MSEP-A)		D 3948	85	

(1) Método alternativo D 5186, método Infrarrojo,

- (2) Método alterno D 2622,
 (3) Método alterno D 4529 o D 4809,
 (4) El valor 1 se refiere a valores 1a o 1B,
 (5) Método alterno D 1298,
 (6) Método alterno D-2887, (7) Método alterno D 5972

ANÁLISIS DEL COMBUSTIBLE EN LA SALIDA GENERAL DESPUÉS DEL PASO POR LOS FILTRO DE SAL Y ARCILLA.

ANÁLISIS EN LA SALIDA DE COMBUSTIBLE JET-A1	FRECUENCIA DEL ANÁLISIS
Acidez salida general	1 cada 8 horas * 1 cada 24 horas
Aromáticos	1 cada 8 horas
Azufre	1cada 8 horas
Azufre Mercaptano	1 cada 8 horas
Calor neto de combustión	1 cada 8 horas
Clasificación interfase	1 cada 8 horas
Apariencia	1 cada 8 horas
Color Saybolt	1 cada 8 horas
Corrosión al Cobre, 2 h a 100 °C	1 cada 8 horas * 1 cada 24 horas
Densidad a 15 °C	1 cada 8 horas
Estabilidad Térmica:	1 cada 8 horas
Destilación	
Punto Inicial de Ebullición	1cada 8 horas
10 % de recobrado	1 cada 8 horas
50 % de recobrado	1 cada 8 horas
90 % de recobrado	1 cada 8 horas
Punto Final de Ebullición	1 cada 8 horas
Residuo de destilación	1 cada 8 horas
Pérdidas de destilación	1 cada 8 horas
Punto de Inflamación	1cada 8 horas
Punto de Congelación	1 cada 8 horas
Propiedades de Combustión:	1 cada 8 horas
Punto de humo	1 cada 8 horas
Naftalenos	1 cada 8 horas
Viscosidad a - 20 °C	1 cada 8 horas
Características de separación del agua (MSEP-A)	1 cada 8 horas

* Indica que solo se realizaron en la fase de escoger en agente extractor.

ANEXO B. BALANCES PREPARACIÓN DE LAS SOLUCIONES DE LA SODA.

BALANCES DE MASAS PARA LA PREPARACIÓN DE SOLUCIONES DE SODA CÁUSTICA:

$$m_{\text{solución1}} + m_{\text{agua}} = m_{\text{solución2}} \quad (1)$$

Donde la solución 1 es la solución inicial de soda y la solución 2 es la solución final de soda.

Expresando la ecuación (1) en función de densidades:

$$(\rho v)_{\text{solución1}} + (\rho v)_{\text{agua}} = (\rho v)_{\text{solución2}} \quad (2)$$

Asumiendo que:

$$v_{\text{solución1}} + v_{\text{agua}} = v_{\text{solución2}} \quad (3)$$

Tendríamos que la ecuación 2 quedaría:

$$(\rho v)_{\text{solución1}} + (\rho v)_{\text{agua}} = \rho_{\text{solución2}} * (v_{\text{solución1}} + v_{\text{agua}}) \quad (4)$$

Reorganizando y despejando los términos de volumen.

$$\frac{v_{\text{agua}}}{v_{\text{solución1}}} = \frac{(\rho_{\text{solución1}} - \rho_{\text{solución2}})}{(\rho_{\text{solución2}} - \rho_{\text{agua}})} \quad (5)$$

En la ecuación (5) se obtendría la proporción de agua necesaria para obtener una solución nueva de soda a partir de una solución base.

Teniendo en cuenta que los grados Baumé están definidos como:

$$^{\circ}Be = 145 - \frac{145}{S.G} \quad (6)$$

Se puede utilizar la ecuación (6) para establecer la densidad de la solución de soda a partir de la concentración en grados °Be. Una vez obtenida la densidad de las soluciones, tanto la solución base como la solución a preparar se reemplazan en la ecuación (5) y se obtienen las relaciones de mezcla de agua necesarias para obtener la solución final.

ANEXO C. PLANO TRATAMIENTO COMBUSTIBLE JET A1.

DESCRIPCIÓN DEL PLANO DEL PROCESO DE EXTRACCIÓN NO-DISPERSIVA DE ÁCIDOS NAFTÉNICOS

Las corrientes de combustible proveniente de las diferentes plantas entran a la planta y se une en una sola, ésta a su vez pasa a través de uno de los dos filtros de canasta paralelos de 300 micrones (F-4601 A/B). El combustible entra por la parte superior del contactor FIBER-FILM del NAPFINING (FFC-4601) en donde fluye por las fibras empapadas de soda. Como el combustible, fluye hacia abajo a través del contactor, los ácidos nafténicos se difunde hasta la fase pesada (solución de soda) y reaccionan con el hidróxido de sodio para formar sulfuros de sodio y sales de sodio, solubles en la solución de soda.

La corriente de combustible, parcialmente tratada sale por la parte superior de la vasija de separación (D-4601).

La soda en el contactor fluye hacia abajo a lo largo del material de fibras gracias a la fuerza de resistencia de la corriente de combustible y entra en la fase de soda que está en el fondo del D4601. Las bombas de reciclo P-4601 A/B recirculan la soda desde fondo del D4601 a la entrada del FFC-4601. El flujo de recirculación de soda es dada por una relación volumétrica de hidrocarburo a soda entre 20/1 y 5/1, (ECOPETROL, 2004).

La solución de soda fresca es adicionada continuamente al sistema, manteniendo un gastado constante. La soda fresca fluye a través de uno de los filtros de canasta de 150 micrones (F-4602 A/B) y después a la succión de la bomba P-4601 A/B. La soda nafténica es removida del separador (D-4601) para controlar el nivel.

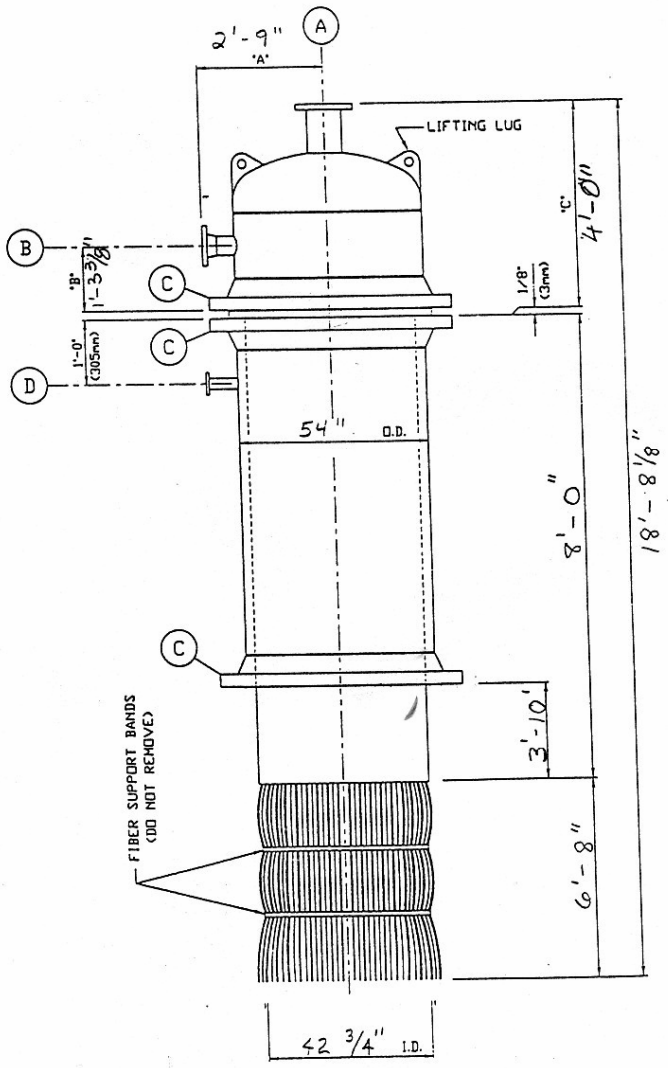
ANEXO D. ESPECIFICACIONES DE EQUIPOS

FIBER-FILM CONTACTOR

SPECIFICATION

PROJECT NO.: 40-0					
P.O. NO.: 20326					
SPECIFICATION NO.:					
ORIGINATED BY:		CHK'D:		APP'D:	
REV	BY	DESCRIPTION	DATE	CHK.	APP.

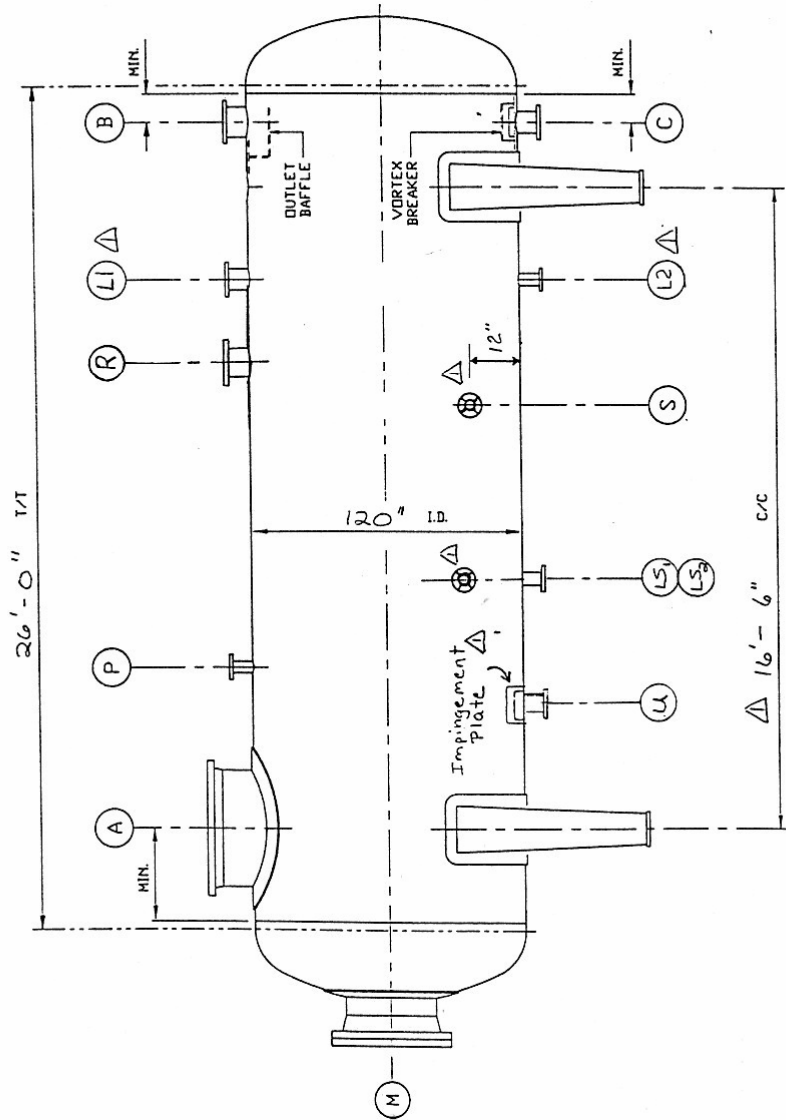
ECOPETROL
Barrancabermeja, Colombia



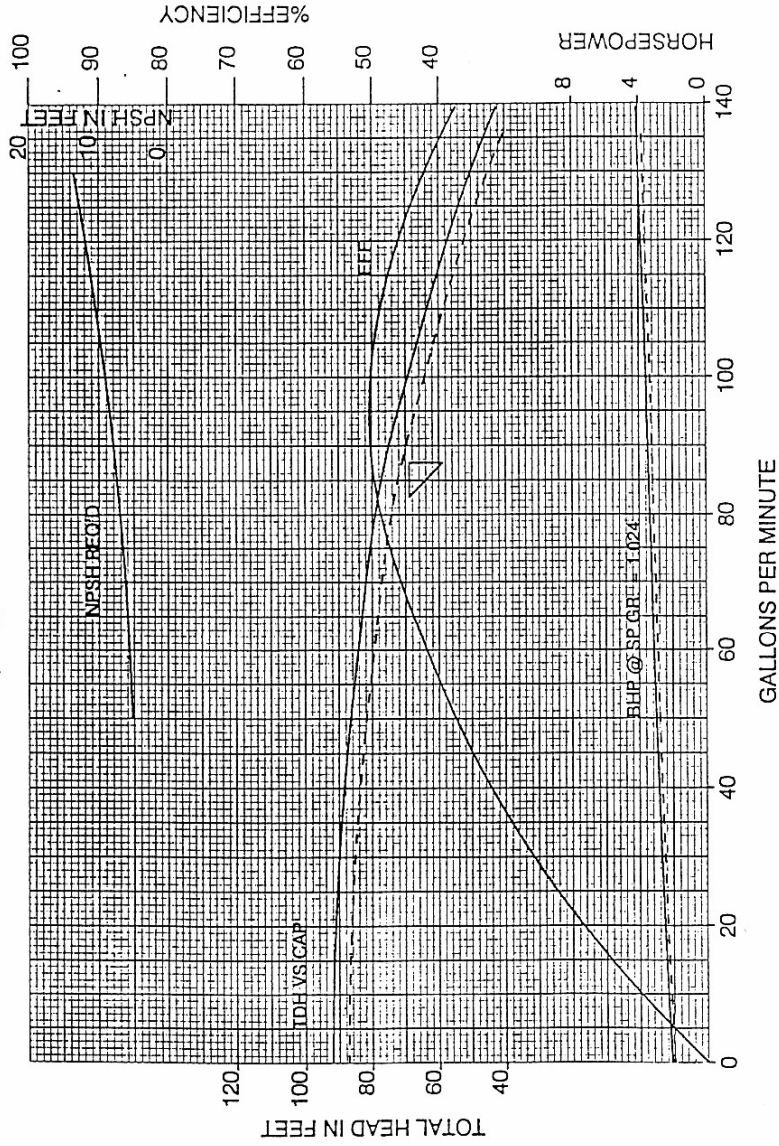
NAPFINING SEPARATOR OUTLINE DIMENSIONS

EQUIP. NO.: D-4601		PROJECT NO.: 40-0	
P.O. NO.: 203326		SPECIFICATION NO.:	
ORIGINATED BY:		CHK'D:	APP'D:
REV	BY	DESCRIPTION	DATE

ECOPETROL
Barrancabermeja, Colombia



-----as shipped 4.625" DIA.



Pump Size & Type 1.5x2x6.25 VILB		1 STG.		Speed 2P/60HZ	Impeller Number 29-301-050	Actual Diameter 4.750"	Maximum Diameter 6.250"	Stages 1	Eye Area
Prepared By RS	Customer Merichem	Date 26 NOV 97	Item No. P-4601B	Certified By		Curve No. 5465-1A		Revision	
Serial No. 97-SH-1488	Customer No. 78295								