

**Evaluación de la extracción por solventes como alternativa para valorizar el *Slurry*
proveniente del craqueo catalítico**

Julián Andrés Suárez Balcarcel

Trabajo de Aplicación Final para optar al título de Magister en Ingeniería Química

Director:

Julio Andrés Pedraza Avella

Dr. en Química

Universidad Industrial de Santander

Facultad de Ingenierías fisicoquímicas

Escuela de Ingeniería Química

Maestría en Ingeniería Química

Bucaramanga

2018

Dedicatoria

A Dios por permitirme llegar a esta instancia.

A mi esposa Maribel y a mis hijos Silvia y Andrés que en todo momento me apoyaron y me brindaron su amor y comprensión.

A mis padres Jairo y Elsa por sus consejos y por la motivación constante para salir adelante.

Agradecimientos

A la ingeniera Marggy Liliana Santos y el Ing. Álvaro Nuñez por creer que este proyecto dará mayor valor agregado a nuestra empresa.

A Albeiro Alarcón y Juan Carlos Marín quienes forman parte del equipo de la iniciativa innovadora para la producción de extracto desasfaltado en la GRB.

A Julio Andrés Pedraza por su arduo trabajo de transmitirme sus diversos conocimientos y encaminarme para lograr culminar este proyecto.

A Ernesto Camilo Sierra que me brindó su apoyo profesional.

Contenido

| | Pág. |
|---|-------------|
| Introducción | 17 |
| 1. Objetivos | 20 |
| 1.1 Objetivo general | 20 |
| 1.2 Objetivos específicos | 20 |
| 2. Marco Teórico..... | 21 |
| 2.1 Refinación de Crudos del Petróleo | 21 |
| 2.2 Unidades de Craqueo Catalítico Fluidizado | 23 |
| 2.3 Unidad de desasfaltado U-1000..... | 25 |
| 2.4 Estado del arte..... | 29 |
| 3. Metodología | 33 |
| 3.1 Muestreo y Caracterización del <i>Slurry</i> | 33 |
| 3.2. Pruebas de Desasfaltado con Diferentes Solventes. | 34 |
| 3.3. Recopilación y Depuración de Datos Históricos de Proceso..... | 37 |
| 3.4 Simulación de la Operación de la Planta DAP con Fondos de Vacío. | 37 |
| 3.5 Validación de la Simulación con Datos Históricos de Proceso..... | 41 |
| 3.6 Simulación de la Operación de la Unidad U-1000 con <i>Slurry</i> | 42 |
| 3.7 Periodo de Evaluación de la Unidad U-1000 Cargando <i>Slurry</i> | 43 |
| 3.8 Determinación del Margen Neto de Refinación. | 43 |

| | |
|--|----|
| 4.. Resultados y discusión..... | 44 |
| 4.1 Pruebas experimentales de desasfaltado de <i>slurry</i> | 44 |
| 4.2 Recopilación de Datos Históricos de Proceso | 55 |
| 4.3 Simulación de la Unidad DAP Cargando Fondos de Vacío | 56 |
| 4.4 Validación de la simulación con datos históricos de proceso..... | 60 |
| 4.5 Simulación de la Operación de la U-1000 con Carga <i>Slurry</i> | 62 |
| 4.6 Periodo de Prueba de la Unidad U-1000 Cargando <i>Slurry</i> | 67 |
| 4.7 Margen Neto de la Operación de la U-1000 con Carga <i>Slurry</i> | 77 |
| 5. Conclusiones..... | 79 |
| 6. Recomendaciones | 82 |
| Referencias Bibliográficas | 83 |
| Apéndices..... | 86 |

Lista de Figuras

| | Pág. |
|--|-------------|
| <i>Figura 1.</i> Esquema general de refinación de la Gerencia Refinería de Barrancabermeja. | 23 |
| <i>Figura 2.</i> Esquema típico de una unidad de craqueo catalítico de tipo fluidizado. | 24 |
| <i>Figura 3.</i> Diagrama entradas-salidas del proceso de desasfaltado con propano (DAP), unidad U-1000..... | 26 |
| <i>Figura 4.</i> Detalles torre T-1001 sección de extracción unidad U-1000. | 26 |
| <i>Figura 5.</i> Detalles torre de vaporización y torre despojadora sección de recuperación de solvente del DAO unidad U-1000..... | 27 |
| <i>Figura 6.</i> Detalles torre de vaporización y torre despojadora sección de recuperación de solvente del asfalto unidad U-1000..... | 27 |
| <i>Figura 7.</i> Variación del precipitado obtenido con el número de carbonos del solvente parafínico aplicado en el proceso de desasfaltado de fracciones pesadas del petróleo..... | 31 |
| <i>Figura 8.</i> Ilustración del proceso de agregación y precipitación de asfaltenos ante la adición de un solvente de desasfaltado..... | 32 |
| <i>Figura 9.</i> Bala de corrosión utilizada en la experimentación del desasfaltado de <i>slurry</i> | 35 |
| <i>Figura 10.</i> Esquema ilustrativo de uso de la bala de corrosión y la dosificación del desasfaltado con <i>slurry</i> | 36 |
| <i>Figura 11.</i> Diagrama de proceso de la unidad U-1000..... | 41 |

| | |
|--|----|
| <i>Figura 12.</i> Interacción de efectos sobre el rendimiento de extracto obtenido por desasfaltado de <i>slurry</i> | 47 |
| <i>Figura 13.</i> Interacción de efectos sobre la temperatura inicial y final de ebullición en °F del extracto obtenido por desasfaltado de <i>slurry</i> | 48 |
| <i>Figura 14.</i> Interacción de efectos sobre el residuo de carbón Conradson, % wgt, del extracto obtenido por desasfaltado de <i>slurry</i> | 49 |
| <i>Figura 15.</i> Interacción de efectos sobre contenido de azufre, ppm, del extracto obtenido por desasfaltado de <i>slurry</i> | 50 |
| <i>Figura 16.</i> Interacción de efectos sobre el API del extracto obtenido por desasfaltado de <i>slurry</i> | 50 |
| <i>Figura 17.</i> Interacción de efectos sobre el contenido de metales, ppm, en el extracto obtenido por desasfaltado de <i>slurry</i> | 53 |
| <i>Figura 18.</i> Interacción de efectos sobre el contenido de insolubles en <i>n</i> -heptano por desasfaltado de <i>slurry</i> | 54 |
| <i>Figura 19.</i> Tendencias de las muestras de históricos durante el año 2014..... | 56 |
| <i>Figura 20.</i> Diagramas <i>boxplot</i> de las muestras de históricos durante el año 2014..... | 59 |
| <i>Figura 21.</i> Rendimientos volumétricos reportados por HYSYS para el fondo de vacío y los efluentes de la unidad U-1000 o unidad DAP. | 60 |
| <i>Figura 22.</i> Comparación de medias para el flujo de DAO entre los históricos y los resultados de simulación, ejecutada con las 295 muestras seleccionadas aleatoriamente..... | 62 |
| <i>Figura 23.</i> Comparación de medias para el rendimiento % vol entre los históricos y los resultados de simulación ejecutada con las 295 muestras seleccionadas aleatoriamente..... | 63 |

| | |
|--|----|
| <i>Figura 24.</i> Prueba <i>F</i> de relaciones entre las varianzas de los históricos y los resultados de simulación ejecutada con las 295 muestras seleccionadas aleatoriamente. | 64 |
| <i>Figura 25.</i> Rendimiento másico reportado por HYSYS para el <i>slurry</i> según su curva de destilación. | 64 |
| <i>Figura 26.</i> Rendimientos volumétricos reportados por HYSYS para el <i>slurry</i> y los efluentes de la unidad U-1000 o unidad DAP..... | 65 |
| <i>Figura 27.</i> Resultados reportados por la simulación de la U-1000 con carga <i>slurry</i> para una composición de 80% de propano en el solvente. | 70 |
| <i>Figura 28.</i> Resultados reportados por la simulación de la U-1000 con carga <i>slurry</i> para una composición de 90% de propano en el solvente. | 71 |
| <i>Figura 29.</i> Comparación resultados de simulación con los dos escenarios de contenido de propano en el solvente. | 72 |
| <i>Figura 30.</i> Variación de la carga de <i>slurry</i> afluente a la unidad DAP durante el periodo de prueba..... | 73 |
| <i>Figura 31.</i> Resultados de flujos de extracto efluente a la unidad DAP durante el periodo de prueba..... | 73 |
| <i>Figura 32.</i> Resultados de rendimiento de la unidad DAP durante el periodo de prueba. | 74 |
| <i>Figura 33.</i> Variación en las propiedades contenido de azufre y CCR para el extracto efluente a la unidad DAP durante el periodo de prueba..... | 75 |
| <i>Figura 34.</i> Propiedades del flujo de carga a las unidades de ruptura catalítica conteniendo el extracto producido durante la prueba de desasfaltado de <i>slurry</i> en la unidad DAP. | 76 |
| <i>Figura 35.</i> Comparación del flujo de extracto y su contenido de CCR obtenidos con la prueba de desasfaltado de <i>slurry</i> en la unidad DAP y la simulación desarrollados en el presente trabajo. .. | 76 |

Figura 36. Ilustración ingresos y costos asociados al cálculo del margen neto de refinación. 77

Lista de Tablas

| | Pág. |
|---|-------------|
| Tabla 1. <i>Productos obtenidos del craqueo catalítico y su precio unitario.</i> | 18 |
| Tabla 2. <i>Precios de componentes y productos para preparación de combustóleo.</i> | 18 |
| Tabla 3. <i>Relación de análisis y normas aplicadas en la evaluación del slurry y sus flujos derivados.</i> | 33 |
| Tabla 4. <i>Composición volumétrica y temperatura crítica del solvente rico en propano.</i> | 36 |
| Tabla 5. <i>Composición volumétrica y temperatura crítica del solvente rico en isobutano.</i> | 37 |
| Tabla 6. <i>Factores y Niveles del Diseño experimental.</i> | 38 |
| Tabla 7. <i>Diseño experimental aleatorizado según MINITAB.</i> | 39 |
| Tabla 8. <i>Variables que componen la base de datos históricos de la unidad U-1000 o unidad DAP.</i> | 40 |
| Tabla 9. <i>Caracterización para el slurry y el extracto obtenido con n-heptano.</i> | 45 |
| Tabla 10. <i>Resultados promedio de la caracterización para el extracto obtenido con propano (C3).</i> | 46 |
| Tabla 11. <i>Resultados promedio de la caracterización para el extracto obtenido con isobutano (iC4).</i> | 46 |
| Tabla 12. <i>Valores máximos de propiedades definidas para afluentes tipo gasóleo a las unidades de craqueo catalítico.</i> | 54 |
| Tabla 13. <i>Costos operacionales de la planta DAP para el año 2018.</i> | 78 |

Tabla 14. *Margen neto de refinación de la unidad DAP cargando slurry durante el periodo de prueba.* 79

Lista de Apéndices

| | Pág. |
|--|-------------|
| Apéndice A. Generalidades de MINITAB®..... | 86 |

Resumen

Título: Evaluación de la extracción por solventes como alternativa para valorizar el Slurry proveniente del craqueo catalítico*

Autor: Julián Andrés Suárez Balcarcel**

Palabras claves: *Slurry*, extracción por solvente, propano, isobutano, CCR.

Los flujos residuales como el *slurry*, pueden ser aprovechados con las tecnologías actuales que posee la Gerencia Refinería de Barrancabermeja (GRB), como el proceso de desasfaltado. El extracto resultante del desasfaltado puede ser cargado a las unidades FCC, mientras que el fondo puede ser destinado a asfalto. Este tratamiento favorece el margen económico de refinación, ya que actualmente el *slurry* es subvalorado en la obtención de combustóleo. El presente trabajo analiza los principales resultados del tratamiento del flujo de *slurry* a nivel experimental y a nivel industrial en la planta de desasfaltado U-1000 de la GRB. La prueba industrial fue guiada por resultados de simulación computacional y el impacto de esta prueba fue medido en términos del margen neto de refinación. Según las pruebas experimentales, los resultados en rendimiento y calidad del extracto obtenidos del desasfaltado de *slurry* con propano e isobutano resultaron superiores a los respectivos con el *n*-heptano. Aunque el solvente propano conduce a menores rendimientos, el extracto cumple con las especificaciones para carga a FCC. Por otra parte, la simulación desarrollada en HYSYS reproduce los valores de 295 de históricos de la U-1000. La aplicación de esta simulación definiendo una carga de *slurry* reporta un rendimiento de 79.3%, lo cual resultó superior al reportado en los históricos procesando fondos de vacío. Los resultados de la prueba industrial en la U-1000 evidenciaron valores de rendimiento hasta 80%, con un extracto útil para las unidades FCC. El margen neto obtenido del desasfaltado de *slurry* correspondió a US \$ 3.3 millones anuales. Debido a los beneficios, la unidad U-1000 sigue operando con *slurry* después del periodo de prueba.

* Proyecto de grado

** Facultad de Ingenierías físicoquímicas. Escuela de Ingeniería Química. Maestría en Ingeniería Química. Director Julio Andrés Pedraza Avella Dr. en Química

Abstract

Title: Solvent extraction evaluation as an alternative for valorization of the slurry generated in the catalytic cracking units *

Author: Julián Andrés Suárez Balcarcel**

Keywords: Slurry, solvent extraction, propane, isobutane, CCR.

Slurry byproduct generated in Gerencia Refinería de Barrancabermeja (GRB) can be treated in a relatively simple process such as deasphalting. Resulting extract from deasphalting can be processed in FCC units, whereas bottoms can be a useful component for road asphalts. Therefore, deasphalting can increase the economical margin, presenting an alternative to the current scheme of using slurry to produce fuel oil No 6. In this work deasphalting of slurry was analyzed at experimental and plant levels in the U-1000 unit in GRB. Test-run at plant was guided by a computer simulation and economical impact was determined as net margin. According to experiments, yields and properties of extracts from deasphalting of slurry with propane and isobutane overpassed the corresponding results getting with *n*-heptane. Although test with propane reported less yields than the test with isobutane, extracts from propane fulfilled requirements for the FCC process. On the other hand, developed simulation in Hysys reproduces tendencies enclosed in 295 historical data for the U-1000 unit. Simulation applied in the analysis of deasphalting slurry predicted a yield of about 79.3%, which was found to be greater than yields reported by processing vacuum bottoms. Results from the industrial test-run obtained yields up to 80%, generating an extract useful for FCC units. The calculated net margin for the deasphalting of slurry with propane was MUSD \$ 3.3 per year. Owing to the economic benefits, the U-1000 unit has continued to process slurry after the test-run.

* Proyecto de grado

** Facultad de Ingenierías físico-químicas. Escuela de Ingeniería Química. Maestría en Ingeniería Química. Director Julio Andrés Pedraza Avella Dr. en Química

Introducción

En las últimas décadas las refinerías del petróleo han aplicado innovaciones tecnológicas motivadas por la necesidad de aumentar los rendimientos de productos livianos a partir de las fracciones pesadas del petróleo. Las tecnologías de mejoramiento (*upgrading*) de crudos se clasifican en adición de hidrógeno y retiro de carbono. Un proceso característico de adición de hidrógeno corresponde al hidrotratamiento, mientras que el desasfaltado es representativo de los procesos de retiro de carbono. La Gerencia Refinería de Barrancabermeja (GRB) cuenta con tecnologías de baja conversión de fracciones pesadas, con lo cual se requieren inversiones importantes en equipos o procesos de *upgrading*. Como alternativa a las inversiones, los flujos residuales como el *slurry*, pueden ser aprovechados con las tecnologías actuales que posee la GRB, lo cual es el tópico central del presente trabajo de aplicación; es importante mencionar que el *slurry*, por su característica de contenido elevado de metales y residuos de catalizador, es subvalorado y utilizado en productos finales de relativamente bajo valor agregado como el combustóleo.

La GRB opera con cuatro unidades de ruptura catalítica de lecho fluidizado (FCC) denominadas Orthoflow, Modelo IV, UOP I y UOP II. Estas unidades de craqueo reciben como carga, una mezcla de gasóleos, aceite desmetalizado, aceite desmetalizado hidrogenado y otras corrientes secundarias como el *slop* (aceite recuperado de los sistemas de aguas aceitosas) y butanos, para generar efluentes de mayor valor agregado entre los cuales se encuentran gasolina, aceite liviano de ciclo (ALC) y gas propano de refinería (GPR). Desde luego, de las FCC se

deriva un producto de fondo denominado *slurry*. La Tabla 1 presenta los valores para algunas corrientes efluentes del proceso FCC a mayo de 2018.

Tabla 1.

Productos obtenidos del craqueo catalítico y su precio unitario.

| Efluente | Precio (US\$/barril) |
|-----------------|-----------------------------|
| Etano-etileno | 15,18 |
| ALC | 49,43 |
| GPR | 28,94 |
| Nafta | 50,22 |
| APC | 38,7 |
| Slurry | 35,92 |

Nota. Adaptado de: Grupo de Economía Ecopetrol.

Desde la década del 80, la totalidad del *slurry* se ha utilizado en la dilución, junto con el ALC, de la brea de viscorreducción, en la preparación de combustóleo dirigido a la generación de energía para calderas. Debido a su valor y a su demanda con tendencia a la baja, la GRB plantea la opción de minimizar la preparación de combustóleo, y obtener mayor provecho a los componentes utilizados en su preparación. En la Tabla 2 se muestran los precios de los componentes usados en la preparación de combustóleo.

Tabla 2.

Precios de componentes y productos para preparación de combustóleo.

| Corriente | Precio (US\$/barril) |
|------------------------|-----------------------------|
| ALC (componente) | 49,43 |
| Slurry (componente) | 35,92 |
| Brea (componente) | 26,62 |
| Combustóleo (producto) | 35,92 |

Nota. Adaptado de: Grupo de Economía de Ecopetrol.

Una opción que puede ser aplicada en cualquier refinería de baja conversión consiste en la posibilidad de cargar el *slurry* en el proceso de desasfaltado (Castañeda *et al.*, 2012), con lo cual un producto aceitoso de calidad superior es recuperado como extracto. Este proceso consiste en una extracción liquido-liquido, separando de una solución líquida uno de los componentes mediante la adición en contracorriente de otro líquido; la fase rica en solvente es llamada extracto y la pobre en solvente es llamada refinato (fondo). El extracto resultante es enviado como alimentación a las unidades FCC, mientras el fondo puede ser utilizado en la elaboración de cemento asfáltico. Este tratamiento del *slurry* favorece el margen económico de refinación y presenta una opción para este flujo ante la transformación de la refinería a una de alta conversión.

El presente trabajo de aplicación final expone y analiza los principales resultados del tratamiento del flujo de *slurry* a nivel experimental y a nivel de prueba industrial en la planta U-1000 de la GRB. La prueba industrial fue guiada por resultados de simulación computacional y el impacto de esta prueba fue medido en términos del margen neto de refinación.

1. Objetivos

1.1 Objetivo general

Determinar la viabilidad técnica del desasfaltado del *slurry* proveniente de las unidades de craqueo catalítico fluidizado mediante ensayos experimentales, simulación computacional y operación de prueba en la unidad U-1000 de la GRB.

1.2 Objetivos específicos

- Determinar a través de un diseño de experimentos, la clase de solvente y la relación solvente-carga que proporcionan el mayor rendimiento en el procedimiento de extracción de *slurry* con solvente.
- Desarrollar una simulación de la unidad de desasfaltado U-1000 cargando fondos de destilación al vacío y validar su desempeño con datos históricos de proceso.
- Analizar los rendimientos de la unidad U-1000 procesando una carga de *slurry*, por medio de los resultados obtenidos con la aplicación de la simulación computacional desarrollada.
- Evaluar en campo la operación industrial de la planta U-1000 procesando cargas de *slurry* durante un periodo de prueba, determinando el margen neto de refinación obtenido según proyección anual.

2. Marco Teórico

2.1 Refinación de Crudos del Petróleo

La refinación del petróleo es el conjunto de procesos que se aplican al crudo con la finalidad de separar sus diferentes fracciones y, a partir de estas, generar productos comerciales a la medida de las necesidades de la sociedad (Valiente & Noriega, 1993). La Figura 1.1 esquematiza los procesos aplicados en la GRB. El crudo cargado a una refinería es recibido en las unidades de destilación, en las cuales las diferentes fracciones son separadas mediante el principio físico de ebullición; en esta unidad se obtienen los flujos livianos gases, naftas, jet, acpm y gasóleos, así como, un flujo pesado de crudo reducido. Los flujos de productos intermedios son dirigidos a tanques para la preparación de los respectivos productos comerciales, mientras que el crudo reducido es sometido a una secuencia de procesos que conducen a generar mayor contenido de fracciones livianas (Gary *et al.*, 2007).

Seguidamente, el crudo reducido se somete a destilación al vacío. En este tratamiento se aplica energía a condiciones de vacío, lo cual evita las reacciones de craqueo térmico y la generación de coque; a presión de vacío se produce una disminución en los puntos de ebullición de los componentes y se logra una separación de una porción importante de productos liviano remanentes en la fracción pesada. El producto de fondo de la destilación al vacío es denominado fondo de vacío. Este fondo de vacío contiene concentraciones elevadas de asfaltenos, metales y otros contaminantes que restringen la aplicación de procesos de refinación de tipo catalítico. Por

esta razón, este fondo es sometido a un proceso de desasfaltado por extracción con un solvente o mezcla de solventes, resultado una fracción liviana rica en solvente (extracto o aceite desmetalizado, DMO) y una fracción pesada que arrastra los metales y otros contaminantes (rafinato); la fracción liviana es posteriormente despojada del solvente, el cual es recirculado al proceso. La fracción liviana sin solvente es enviada a las unidades de craqueo catalítico, con el correspondiente aporte a la generación de productos de mayor valor. Las tecnologías de desasfaltado aplicadas en la GRB corresponden a la de desasfaltado con propano (DAP) en la unidad U-1000 o unidad DAP y la tecnología de desmetalizado denominada como DEMEX (Figura 1.1).

Parte del rafinato o fondos de las unidades de desasfaltado (fondos DAP o fondos DEMEX) es enviado a la unidad de viscorreducción, en donde se aplica un craqueo térmico leve para obtener un rendimiento de 35% de fracciones valiosas como gases, nafta y gasóleos (Gary *et al.*, 2007) (Figura 1.1). El fondo de viscorreducción, que corresponde al producto mayoritario, es utilizado en la generación de combustóleo a partir de su mezcla con aceite liviano de ciclo y *slurry* generados en las unidades de craqueo catalítico. Los livianos líquidos de viscorreducción son conducidos a la sección de mezcla de productos terminados o a un proceso de hidrogenación que permite remover níquel, vanadio, azufre, sodio y residuos de carbón Conradson (Castañeda *et al.*, 2011); este proceso de hidrogenación permite mejorar la calidad de la carga a las unidades de craqueo catalítico incrementando los rendimientos de gasolina y optimizando el consumo de catalizador. Por otro lado, la parte remanente de rafinato puede ser utilizado en la generación de asfalto.

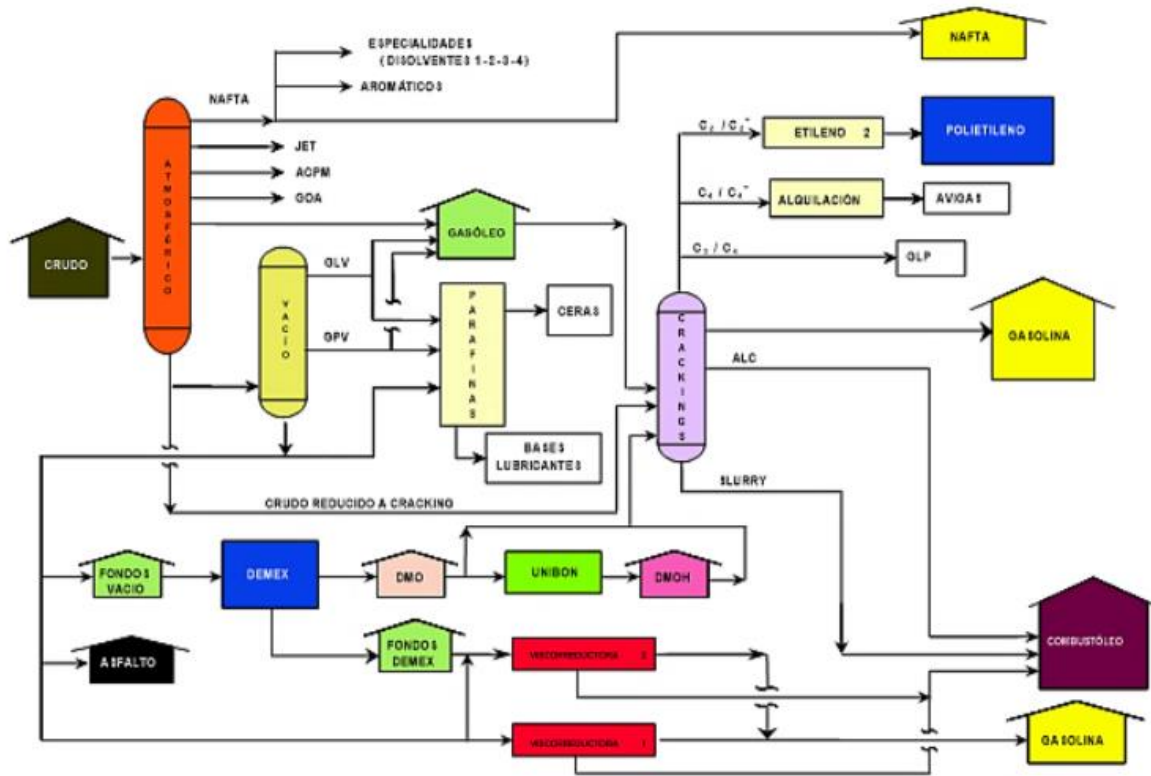


Figura 1. Esquema general de refinación de la Gerencia Refinería de Barrancabermeja.

Nota. Adaptado de: Manual de refinación de crudos, GRB.

2.2 Unidades de Craqueo Catalítico Fluidizado

Los procesos de craqueo catalítico consisten en el fraccionamiento de moléculas de hidrocarburos grandes, pesadas o complejas, en moléculas más ligeras y simples precursoras de fracciones livianas, mediante la aplicación conjunta de calor y catalizadores sólidos pulverizados (Torres & Castro, 2003). Los procesos se desarrollan en forma continua, mediante una circulación de catalizador a elevada temperatura que se contacta íntimamente con la carga fresca a lo largo de un tubo elevador denominado *raiser* (Figura 1.2). En este *raiser* se efectúan las reacciones de craqueo catalítico generando los productos livianos y una cantidad apreciable de

coque que es depositado en la superficie del catalizador pulverizado. El flujo de catalizador y los productos de craqueo llegan al reactor en donde son separados por medio de ciclones; el flujo de productos es enviado a un fraccionador, mientras el catalizador es dirigido al regenerador para la quema del coque con un objetivo dual de reactivación del catalizador y el suministro de calor a las reacciones de craqueo catalítico (Torres & Castro, 2003; Gary *et al.*, 2007).

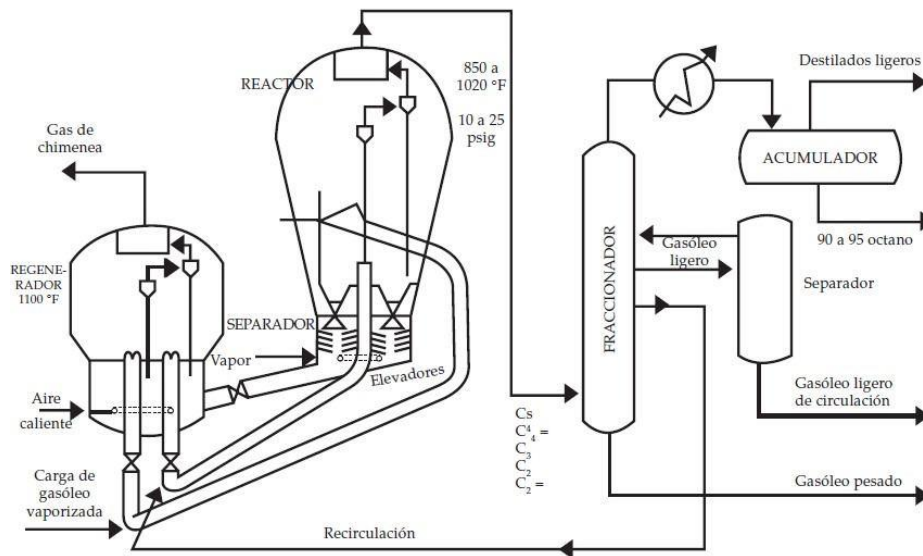


Figura 2. Esquema típico de una unidad de craqueo catalítico de tipo fluidizado.

Nota. Adaptado de: Torres & Castro, 2003.

En el fraccionador, los productos del craqueo catalítico son separados en fracciones según su rango de ebullición (Figura 1.2). Las fracciones livianas obtenidas gases, gasolinas y aceite liviano de ciclo (gasóleos) son enviadas a las operaciones de mezclado para la generación de productos finales. La fracción pesada o de fondo denominada *slurry*, posee una cantidad importante de catalizador por lo cual es utilizada para la preparación de *slurry* combustible o para la fabricación de betún (Torres & Castro 2003).

En la GRB, la producción de *slurry* va de acuerdo a la conversión de cada unidad de craqueo catalítico (Modelo IV, Orthoflow, UOPI y UOPII). por ejemplo, la unidad UOPII carga 24.7 kilobarriles por día (kbpd) de una mezcla de gasóleo, aceite desmetalizado, aceite desmetalizado hidrogenado y crudo reducido, con lo cual su producción de *slurry* asciende al 12% de la carga; es decir, la unidad UOPII produce aproximadamente 2.9 kbpd de *slurry*. El total de *slurry* producido en la GRB puede llegar a los valores entre 8 y 10 kbpd.

2.3 Unidad de desasfaltado U-1000.

En la GRB, la unidad U-1000 aplica el proceso de desasfaltado a los fondos de vación provenientes de la unidad de destilación U-150, mediante una extracción líquido-líquido utilizando propano o una mezcla en donde el propano es el componente mayoritario. Por afinidad, el solvente diluye el material parafínico de los aromáticos y los asfaltenos presentes en los fondos de vacío. Mediante este proceso de desasfaltado se obtiene un aceite desasfaltado denominado (DAO) con bajo contenido de contaminantes, así como, un residuo de fondo en el cual se concentran los aromáticos, los asfáltenos y los contaminantes contenidos en el afluente. La Figura 1.3 presenta el diagrama entradas-salidas asociado a la unidad DAP.

La unidad U-1000 o unidad DAP contiene tres secciones: sección de extracción (Figura 1.4), sección de recuperación de solvente del DAO (Figura 1.5) y sección de recuperación de solvente del asfalto (Figura 1.6). En la operación, la corriente de carga ingresa a la sección de extracción, pasando a través de la válvula de tres vías TIC-10001. A la salida de la válvula, la carga recibe una corriente de propano de predilución regulado por el controlador FIC-10001. La mezcla de carga con propano continúa hacia el intercambiador E-1001, donde se enfría con agua. La carga

pasa a la torre de desasfaltado de platos T-1001, donde se separará el aceite pesado (asfalto) del aceite liviano desasfaltado (DAO) por contacto en contracorriente con el solvente. La carga ingresa por el plato N° 20 y hace



Figura 3. Diagrama entradas-salidas del proceso de desasfaltado con propano (DAP), unidad U-1000.

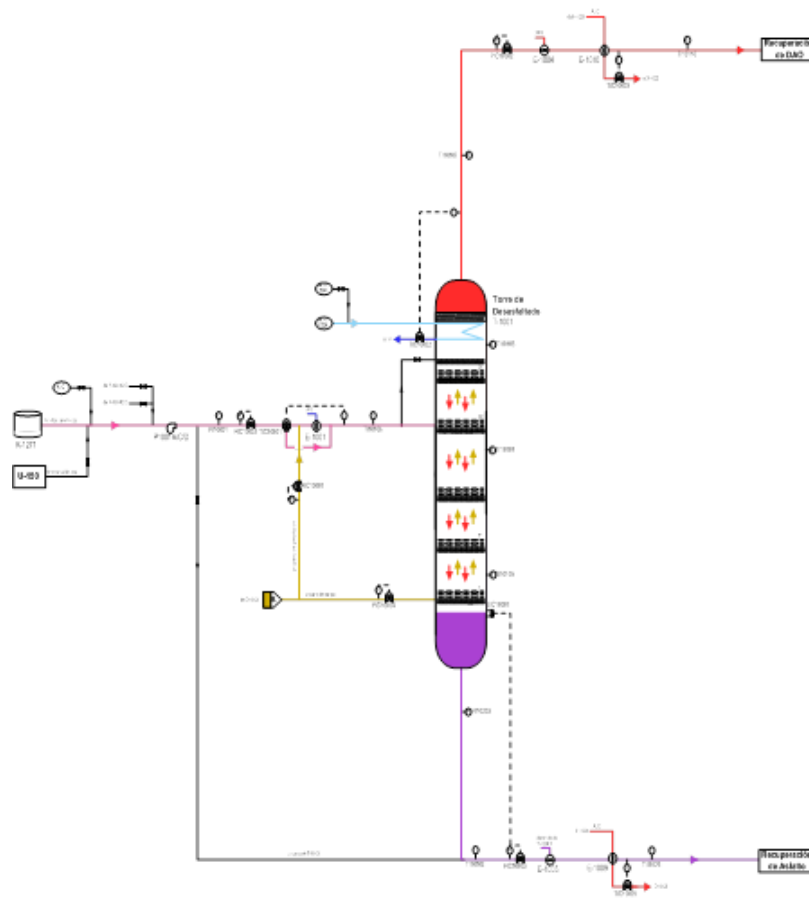


Figura 4. Detalles torre T-1001 sección de extracción unidad U-1000.

Nota. Adaptado de: Manual operación U-1000. Ecopetrol, 2010.

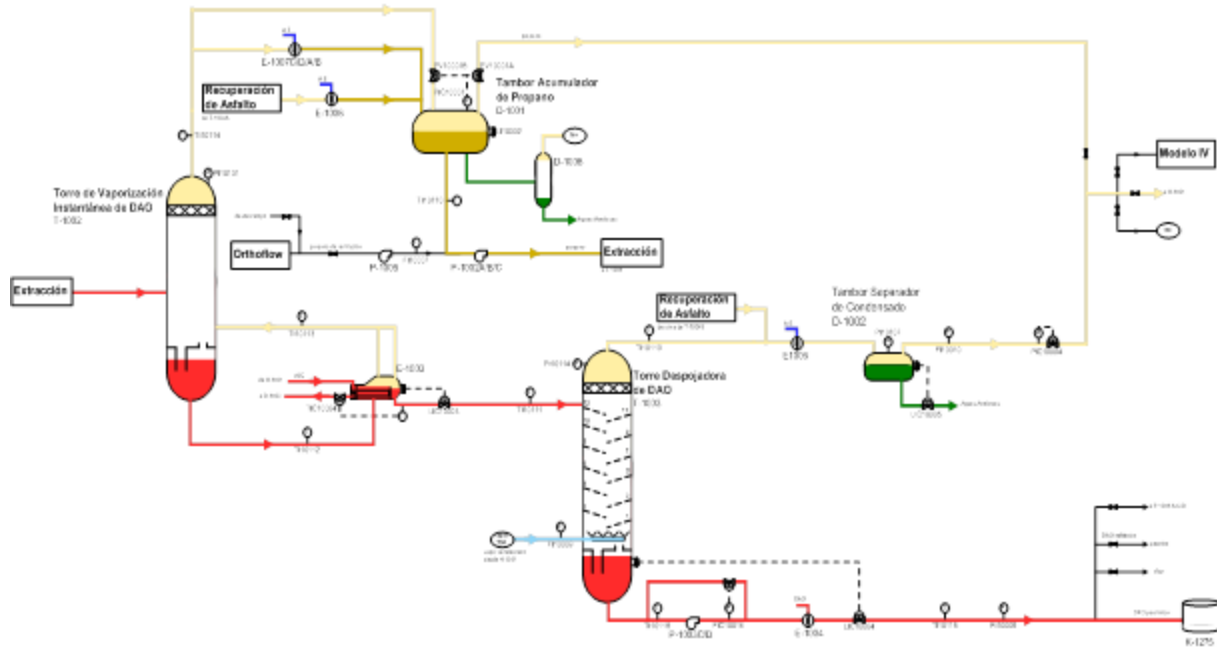


Figura 5. Detalles torre de vaporización y torre despojadora sección de recuperación de solvente del DAO unidad U-1000

F Nota. Adaptado de fuente: Manual operación U-1000. Ecopetrol, 2010.

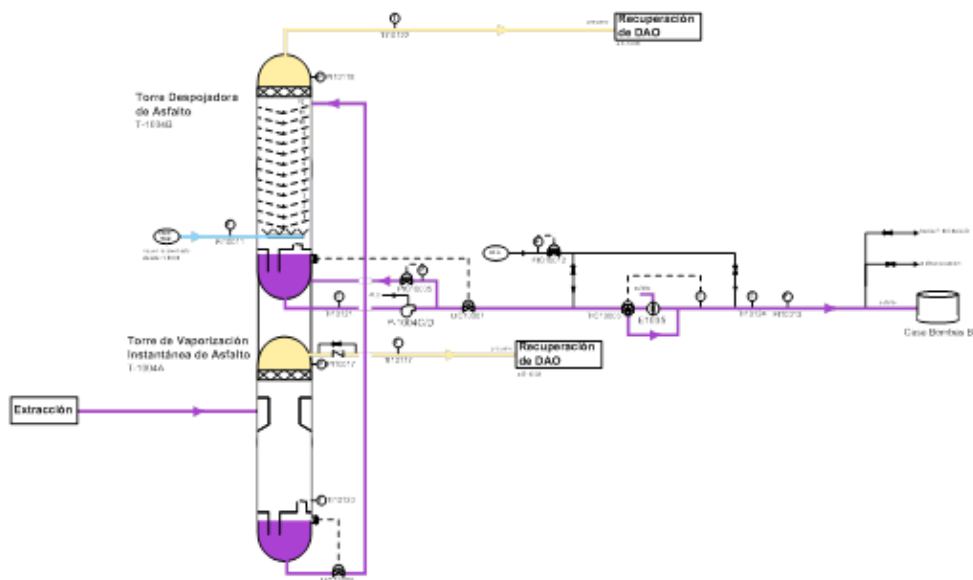


Figura 6. Detalles torre de vaporización y torre despojadora sección de recuperación de solvente del asfalto unidad U-1000.

Nota. Adaptado de: Manual operación U-1000. Ecopetrol, 2010.

Contacto con el solvente que asciende a través de la torre. Un serpentín de vapor en la cima de la torre mantiene una temperatura mayor en la cima que en el fondo, promoviendo el descenso de las trazas de asfalto arrastrados por el DAO. La corriente de extracto sigue hacia el precalentador de DAO E-1004, donde intercambia calor con el DAO de los fondos de la torre despojadora de DAO T-1003 (Figura 1.5). La corriente continua hacia el lado casco del calentador E-1010, en donde entra en contacto térmico con ALC. La corriente de extracto sigue hacia la torre de vaporización instantánea T-1002 en la sección de recuperación de solvente (Figura 1.5); la mayor cantidad de propano sale por la cima de la torre hacia el tambor acumulador D-1001, mientras que por el fondo, se recupera DAO con trazas de solvente; el DAO es enviado a la torre despojadora T-1003, en donde se retira el propano remanente mediante una operación de despojo con vapor a 50 psi. La T-1003 cuenta con 12 platos inclinados que facilitan la separación; el propano despojado sale por la cima de la torre y es enviado al tambor separador de condensado D-1002. Por el fondo de la T-1003 sale la corriente de DAO, la cual es enviada al intercambiador E-1004 para enfriar la corriente de DAO de la cima de la T-1001. Luego, el DAO enfriado es almacenado en el tanque K-1275 de la Unidad de Parafinas (Figura 1.5).

Por el fondo de la T-1001, el flujo de refinato o asfalto se dirige hacia el calentador E-1009 para intercambiar calor con una corriente caliente de ALC (sección de recuperación de solvente, Figura 1.6). Al salir del intercambiador, la corriente de asfalto es enviada a la torre de vaporización instantánea T-1004A. En esta torre, se separa la mayor cantidad de propano de la corriente, saliendo por la cima. Por el fondo de la torre sale asfalto con trazas de propano hacia la torre despojadora T-1004B; en esta torre, el propano que aún contiene el asfalto es separado mediante despojo con vapor. La torre cuenta con 12 platos inclinados; la corriente de asfalto entra por el plato No 12 y desciende por la torre entrando en contacto con el vapor despojador de

50 psi que ingresa por el fondo de la torre. Por la cima de la torre sale una corriente de propano, el cual se mezcla con la corriente de cima de la T-1003. El refinato o asfalto libre de solvente sale por el fondo y es enviado a los tanques de almacenamiento (Figura 1.6).

2.4 Estado del arte

A continuación se describen referencias más relevantes encontradas que involucran el proceso de desasfaltado de fracciones pesadas del petróleo.

- Carrillo y colaboradores, 1996, propusieron la elaboración de crudo sintético a partir del desasfaltado de fondos de vacío. Estos autores afirmaron que con el extracto producido con el desasfaltado de fondos de vacío parafínicos fue posible la elaboración de base parafínica denominada *bright stock*. Los solventes usados por Carrillo y colaboradores, correspondieron a una mezcla de parafinas livianas C₃ a C₇. Estos investigadores concluyeron que según el solvente empleado y la calidad deseada en los productos se debe operar a temperaturas que van desde 25 °C a 130 °C y a presiones desde 0.1 MPa hasta 5 Mpa, con una relación solvente-carga en el intervalo entre 3 y 12.
- Subramanian y colaboradores, 2007, propusieron extraer del *slurry* su material asfáltico por medio de un proceso de extracción con solventes. Estos autores puntualizaron sobre el inconveniente residuo de extracción (asfalto), debido a su estado sólido a temperatura ambiente. Asimismo, mencionaron que los procesos de desasfaltado son rentables si el rendimiento mínimo del extracto DAO es de alrededor del 40%.

- Marve & Salgarkar, 2012, propusieron la aplicación de los fondos del proceso de desasfaltado de *slurry* en la producción de negro de humo o negro de carbón, utilizado como materia prima para producción de llantas, pinturas y electrodos.
- Garg y colaboradores, 2013, propusieron una tecnología para mejorar los márgenes de refinación mediante la generación de productos de refinado tipo *premium* a partir del *slurry*. Ellos aplicaron el desasfaltado al *slurry* obtenido de la FCC, produciendo de este modo dos flujos de alta calidad, un extracto que es materia prima adicional para la unidad de FCC y la otra rica en contenido aromático útil para la producción de negro de humo. Asimismo, estos investigadores afirmaron que el uso del extracto mejora la calidad del alimento a la FCC (densidad de 0,8447-0,8510 g/ml), disminuyendo la cantidad de compuestos aromáticos, con lo cual se reduce la generación de coque sobre el catalizador y se aumentan los rendimientos de los productos livianos.
- Shin y colaboradores, 2016, evaluaron el desasfaltado de *slurry* con diferentes solventes como propano, butano e isobutano, explorando diferentes condiciones de temperatura y presión. Ellos reportaron que los mejores resultados fueron obtenidos con propano, obteniendo un rango menor de destilación y menor cantidad de extrapesados. Asimismo, estos autores mencionaron que con propano se reduce el rendimiento, caso contrario a la que obtenido con butano e isobutano; de otro lado, la calidad del extracto mejora con el uso de propano.

También, de la revisión de literatura se tiene que entre los solventes que reportan factibilidad en el desasfaltado de *slurry* se encuentran el propano, el isobutano y el *n*-heptano. Por lo anterior, estos solventes fueron seleccionados para el desarrollo del presente trabajo. El *slurry* se encuentra constituido por las fracciones mayoritarias del crudo (saturados, aromáticos, resinas,

asfaltenos), además de los respectivos contaminantes y partículas de catalizador. Por lo anterior, los solventes de desasfaltado aplicados a los fondos de vacío deben actuar de forma homóloga para el caso del *slurry*. Debido a la naturaleza aromática, los asfaltenos son insolubles en parafinas de cadena lineal. Mitchell & Speight, 1973, demostraron que el número de carbonos del solvente sobre la cantidad de precipitado resultante de la fracción pesada; el precipitado disminuyó a medida que aumenta el número de carbonos del agente precipitante como se ilustra en la Figura 1.7. Según estos autores, a partir del *n*-heptano la cantidad precipitada presentó muy poca diferencia con los solventes de mayor tamaño molecular. Por esto, los asfaltenos fueron definidos como la fracción del crudo que se precipita con *n*-heptano (Figura 1.7).

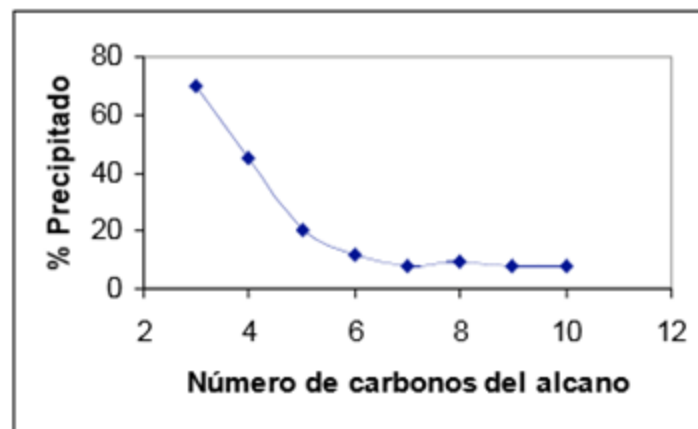


Figura 7. Variación del precipitado obtenido con el número de carbonos del solvente parafínico aplicado en el proceso de desasfaltado de fracciones pesadas del petróleo.

Nota. Adaptado de: Basado en Delgado, 2006.

Los asfaltenos son la fracción más pesada del crudo y según el modelo coloidal, estos se hallan en suspensión en el petróleo (Mitchell & Speight, 1973); los asfaltenos se encuentran rodeados por moléculas de resina, las cuales impiden la generación de precipitados. Al adicionar

un agente precipitante, la estabilidad coloidal se ve afectada, provocando una interacción mutua entre asfaltenos, lo cual conduce a la formación de cúmulos o agregados asfálticos. A medida que el proceso transcurre, los agregados se hacen más grandes y pesados, con lo cual comienza el fenómeno de precipitación (Delgado, 2006). Las Figuras 1.8a-b ilustra el proceso de precipitación con la agregación de un solvente; la Figura 1.8a presenta las fracciones del crudo en suspensión coloidal estable; la Figura 1.8b muestra la perturbación a la estabilidad coloidal con la adición de un agente precipitante. Las Figuras 1.8c-d representan los fenómenos de agregación y precipitación de asfaltenos, respectivamente, resultante de la inestabilidad del sistema.

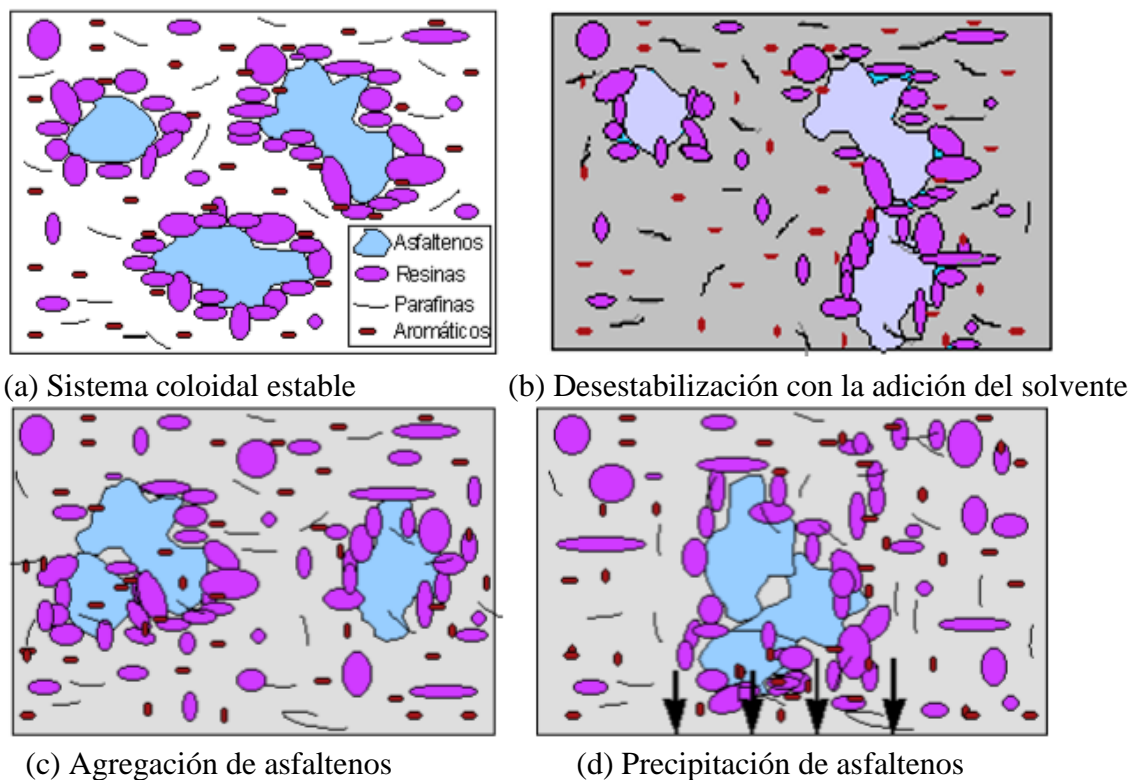


Figura 8. Ilustración del proceso de agregación y precipitación de asfaltenos ante la adición de un solvente de desasfaltado.

Nota. Adaptado de: Delgado, 2006.

3. Metodología

A continuación se describen las actividades seguidas en la consecución de los objetivos del presente trabajo de aplicación.

3.1 Muestreo y Caracterización del *Slurry*.

Una muestra de *slurry* producido en las unidades de craqueo UOPII, modelo 4 y Orthoflow se tomó para realizar su respectiva caracterización; esta caracterización fue desarrollada en el laboratorio de la GRB. Los análisis insolubles C7, residuo de carbón Conradson (CCR), API, metales (Ni, Vn, Ca, Na, Al, Si), azufre, punto inicial de ebullición (IBP) y punto final de ebullición (FBP) fueron aplicadas a la muestra recolectada, siguiendo los protocolos establecidos según la respectiva norma ASTM (Tabla 2.1).

Tabla 3.

Relación de análisis y normas aplicadas en la evaluación del slurry y sus flujos derivados.

| ANÁLISIS | METODO | EQUIPO |
|-----------------------------|-----------|---|
| Azufre | ASTMD4294 | HORIBA SLBA 2800 |
| Gravedad API | ASTMD5002 | Densitómetro Automático ANTON PARA DMA 4500 |
| Carbón Conradson | ASTMD4530 | TESTER ALCOR BY PAC |
| Destilación simulada SIMDIS | ASTMD1160 | Cromatógrafo AGILENT TECHNOLOGIES 7890A |
| Metales por plasma | ASTMD5708 | Plasma OPTIMA 5300 PERKIN ELMER |
| Insolubles | ASTMD3279 | Erlenmeyer, agitador magnético, crisol. |

3.2. Pruebas de Desasfaltado con Diferentes Solventes.

Diferentes muestras de *slurry* de las unidades de craqueo catalítico fueron utilizadas para aplicar pruebas de desasfaltado con los solventes propano e isobutano generados en la misma GRB; las composiciones de estos solventes son mostradas en las Tablas 2.2 y 2.3. Una bala de corrosión fue utilizada para realizar las pruebas de extracción con los diferentes solventes; esta bala es utilizada comúnmente en pruebas de corrosión con sustancias volátiles a alta presión. Un mezclador manual fue adicionado a la bala (Figura 2.1) para asegurar una mezcla homogénea con el solvente adicionado según la correspondiente relación. Durante la prueba las válvulas acopladas a la bala permanecieron cerradas (Figura 2.2). La bala fue llevada a la temperatura de extracción la cual fue establecida como el promedio entre las temperaturas máxima y mínima de operación, según la temperatura crítica del solvente; la temperatura máxima se encuentra 50 °F por debajo de la temperatura crítica del solvente, mientras que la temperatura mínima fue tomada como 60 °F por debajo de la temperatura máxima (Tablas 2.2 y 2.3); esta forma de establecer la temperatura de extracción corresponde a una regla heurística utilizada en plantas industriales de desasfaltado (Ecopetrol-GRB, 2010). La bala fue mantenida a la temperatura de extracción respectiva por un tiempo aproximado de 5 min, tiempo para el cual el extracto desasfaltado fue separado del sistema; el tiempo de 5 min es equivalente con el tiempo espacial de la torre de extracción de la unidad DAP (U-1000). Cabe señalar que este protocolo fue desarrollado en el presente trabajo.



Figura 9. Bala de corrosión utilizada en la experimentación del desasfaltado de *slurry*.

El extracto desasfaltado fue sometido a secado a 180°F (82.2°C) hora para eliminar la cantidad de solvente. Después de este secado, el rendimiento fue calculado y el extracto sin solvente fue llevado a análisis por metales, API, azúfre, CCR, IBP, FBP, insolubles C-7, pruebas típicas que son requeridas para gasóleos enviados a craqueo catalítico o hidrotratamiento (Tabla 2.1).

Los factores analizados en las pruebas experimentales fueron relación solvente-*slurry* y tipo de solvente. Las relaciones asumidas para el factor solvente-*slurry* fueron 5:1, 7:1 y 9:1, los cuales corresponden a los valores establecidos en la unidad U-1000. Las variables de respuesta correspondieron a rendimiento del extracto y sus propiedades como metales, CCR, IBP, FBP, API, insolubles en C-7 y azufre. El diseño experimental correspondió a uno factorial 2^2 incluyendo un punto central (Tabla 2.4) y tres repeticiones por prueba, para un total de 18 experimentos (Box et al., 2008). El programa MINITAB 2017 (versión de prueba) fue utilizado para definir y aleatorizar el diseño factorial con tres repeticiones (Tabla 2.5). Las generalidades de MINITAB pueden ser consultadas en el anexo.

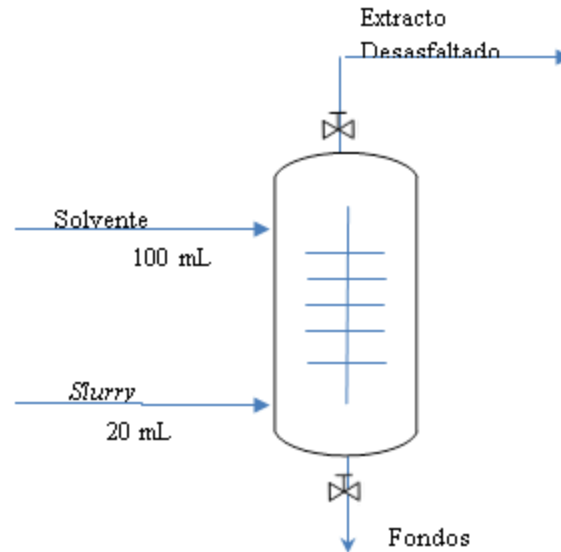


Figura 10. Esquema ilustrativo de uso de la bala de corrosión y la dosificación del desasfaltado con *slurry*.

Tabla 4.

Composición volumétrica y temperatura crítica del solvente rico en propano.

| Composicion del solvente | Fraccion | T critica (°F) | Temperatura ponderada (°F) |
|---------------------------|------------|----------------|----------------------------|
| Etano | 0,02 | 89,6 | 0,0179 |
| Etileno | 0,03 | 50 | 0,0150 |
| Propano | 90,8 | 206,3 | 187,3204 |
| Propileno | 0,08 | 197,4 | 0,1579 |
| Iso-Butano | 8,89 | 275 | 24,4475 |
| n-Butano | 0,02 | 305,6 | 0,0611 |
| 1-Buteno | 0,02 | 295,6 | 0,0591 |
| Iso-Butileno | 0,04 | 292,5 | 0,1170 |
| Butileno | 0 | 295,52 | 0,0000 |
| Trans-2-buteno | 0 | 311,828 | 0,0000 |
| Cis-2-buteno | 0 | 324,68 | 0,0000 |
| C5+ | 0,1 | 385,79 | 0,3858 |
| Total | 100 | | 213 |
| Temperatura máxima | | | 163 |
| Temperatura mínima | | | 103 |
| Temperatura de extracción | | | 133 |

Tabla 5.

Composición volumétrica y temperatura crítica del solvente rico en isobutano.

| Composicion del solvente | Fraccion | T critica (°F) | Temperatura ponderada (°F) |
|----------------------------------|------------|----------------|----------------------------|
| Etano | 0,01 | 89,6 | 0,0090 |
| Etileno | 0 | 50 | 0,0000 |
| Propano | 5,82 | 206,3 | 12,0067 |
| Propileno | 0,01 | 197,4 | 0,0197 |
| iso-Butano | 93,09 | 275 | 255,9975 |
| n-Butano | 0,85 | 305,6 | 2,5976 |
| 1-Buteno | 0,03 | 295,6 | 0,0887 |
| Iso-Butileno | 0,05 | 292,5 | 0,1463 |
| Butileno | 0 | 295,52 | 0,0000 |
| Trans-2-buteno | 0 | 311,828 | 0,0000 |
| Cis-2-buteno | 0 | 324,68 | 0,0000 |
| C5+ | 0,14 | 385,79 | 0,5401 |
| Total | 100 | | 271 |
| Temperatura máxima | | | 221 |
| Temperatura mínima | | | 161 |
| Temperatura de extracción | | | 191 |

3.3. Recopilación y Depuración de Datos Históricos de Proceso.

Los datos históricos del proceso de desasfaltado de la U-1000 fueron recolectados para el año 2014 del programa *PI Data Link*. En total fueron recolectadas 6010 muestras, cada una con 28 variables; entre las variables recolectadas se tienen flujo de carga, flujo de solvente y flujo de DAO (Tabla 2.6). Estos datos históricos fueron depurados para eliminar muestras con valores vacíos, valores con letras y datos atípicos utilizando el rango intercuartil (*IR*) según los límites superior ($Q_3 + 1.5 * IR$) e inferior ($Q_1 - 1.5 * IR$), donde Q_1 corresponde al primer cuartil y Q_3 al tercer cuartil (Mendenhall & Sincich, 1996; Brereton, 2002).

3.4 Simulación de la Operación de la Planta DAP con Fondos de Vacío.

Los principales equipos de la unidad DAP fueron codificados en el programa comercial ASPEN HYSYS v8.8 (licenciado para la GRB) según el diagrama de proceso mostrado en la Figura 2.3. El paquete termodinámico utilizado en la simulación fue el denominado Peng-Robinson-Stryjek-Vera (PSRV), el cual es una mejora de la ecuación de estado Peng-Robinson (PR) que incluye

mezclas no ideales (Shi & Liang, 2011); la aplicación de esta ecuación ha sido validada en simulaciones de fase en equilibrio de productos del petróleo en condiciones subcríticas y supercríticas (Zhao et al., 2006). Este paquete termodinámico también fue aplicado en la simulación de la unidad DEMEX de la GRB, con resultados cercanos a los datos de proceso (Morales, 2017). Los *assays* experimentales de las corrientes de crudo Cusiana, Cupiaga, HCT y Mezcla norte Intermedia (MINI), suministrados por el Departamento de Planeación de la GRB (Tabla 1x), fueron codificados en ASPEN HYSYS por medio de la herramienta *Petroleum Assays* (Figura 1x). A partir de la mezcla de estos *assays* en proporciones mostradas en la Tabla 2.5 se formó el flujo de carga alimentado a la unidad de destilación de crudos U-150. El objeto *Petroleum Feeder* fue aplicado en la simulación para definir el producto fondo de vacío obtenido en la U-150 (Figura 2x); la temperatura utilizada fue superior a 830 °F. Asimismo, el solvente utilizado en la unidad industrial U-1000 fue definido según la Figura 3x del anexo. La simulación del proceso DAP o unidad U-1000 involucró las secciones de extracción, recuperación del solvente del DAO y recuperación del solvente del rafinado, según lo presentado en la Sección 1.4. Las Figuras 5x (anexo) muestran los objetos utilizados en la simulación de cada sección.

Tabla 6.

Factores y Niveles del Diseño experimental

| Factor | Niveles | Valores de nivel | | |
|------------------------------|----------------|-------------------------|---------|------|
| Rel. Solvente- <i>Slurry</i> | 3 | 5:1 | 7:1 | 9:1 |
| Solvente | 2 | Iso-butano | Propano | ---- |

Fuente: Autor

Tabla 7.

Diseño experimental aleatorizado según MINITAB.

| Orden Corrida | Rel. Solvente- <i>Slurry</i> | Solvente |
|------------------|---------------------------------|------------|
| 1 | 5:1 | Propano |
| 2 | 9:1 | Propano |
| 3 | 7:1 | Propano |
| 4 | 7:1 | Iso-butano |
| 5 | 5:1 | Iso-butano |
| 6 | 9:1 | Iso-butano |
| 7 | 7:1 | Iso-butano |
| 8 | 5:1 | Iso-butano |
| 9 | 9:1 | Propano |
| 10 | 5:1 | Propano |
| 11 | 9:1 | Iso-butano |
| 12 | 7:1 | Propano |
| 13 | 5:1 | Iso-butano |
| 14 | 5:1 | Propano |
| 15 | 7:1 | Iso-butano |
| 16 | 9:1 | Propano |
| 17 | 9:1 | Iso-butano |
| 18 | 7:1 | Propano |

Tabla 8.

Variables que componen la base de datos históricos de la unidad U-1000 o unidad DAP.

| IT | TAG | DESCRIPCION TAG | UNIDAD |
|----|------------------|-------------------------------------|---------|
| 1 | U1000-TT_10001 | Temperatura de entrada de carga | °F |
| 2 | U1000-TV_10005 | Porcentaje apertura TIC10005 | % |
| 3 | U1000-PT_10002 | Presión de T-1001 | PSIG |
| 4 | U1000-LR_10002 | Nivel del D-1001 | % Nivel |
| 5 | U1000-PT_10001 | Presión de D-1001 | PSIG |
| 6 | U1000-TT_10003 | Temperatura de salida de E-1010 DAO | °F |
| 7 | U1000-TT_10004 | Temperatura de salida de E-1003 | °F |
| 8 | U1000-FL_10011 | Flujo de vapor hacia T1004B | Lb/h |
| 9 | U1000-LT_10003 | Nivel de E-1003 | % |
| 10 | U1000-LT_10004 | Nivel de T-1003 | % |
| 11 | U1000-TL_10118 | Temperatura de T-1003 | °F |
| 12 | U1000-FL_10009 | Vapor de despojo a T-1003 | ADM |
| 13 | U1000-TL_10115 | Temperatura de DAO producto | °F |
| 14 | U1000-TT_10005 | Temperatura de salida de E-1009 | °F |
| 15 | U1000-LT_10006 | Nivel de T-1004A | % |
| 16 | U1000-LT_10007 | Nivel de T-1004B | % |
| 17 | U1000-PT_10004 | Presión del sistema de baja | PSIG |
| 18 | U1000-LT_10005 | Nivel de D-1002 | % |
| 19 | U1000-TT_10002 | Temperatura de cima de T-1001 | °F |
| 20 | U1000-LT_10001A | Nivel de interfase | % |
| 21 | U1000-TL_10124 | Temperatura de salida de E-1005 | °F |
| 22 | U1000-TL_10122 | Temperatura fondo T-1004A | °F |
| 23 | U1000-FT_10002 | Flujo de carga | BPD |
| 24 | U1000-FT_10012 | ALC AL ASFALTO | BPD |
| 25 | UTP-TK_1271_TEMP | Temperatura TK1271 | °F |
| 26 | U1000-FT_10004 | Flujo de propano | BPD |
| 27 | U1000-FR_10008 | SALIDA DAO | BPD |
| 28 | U1000-FR_10013 | SALIDA ASFALTO | BPD |

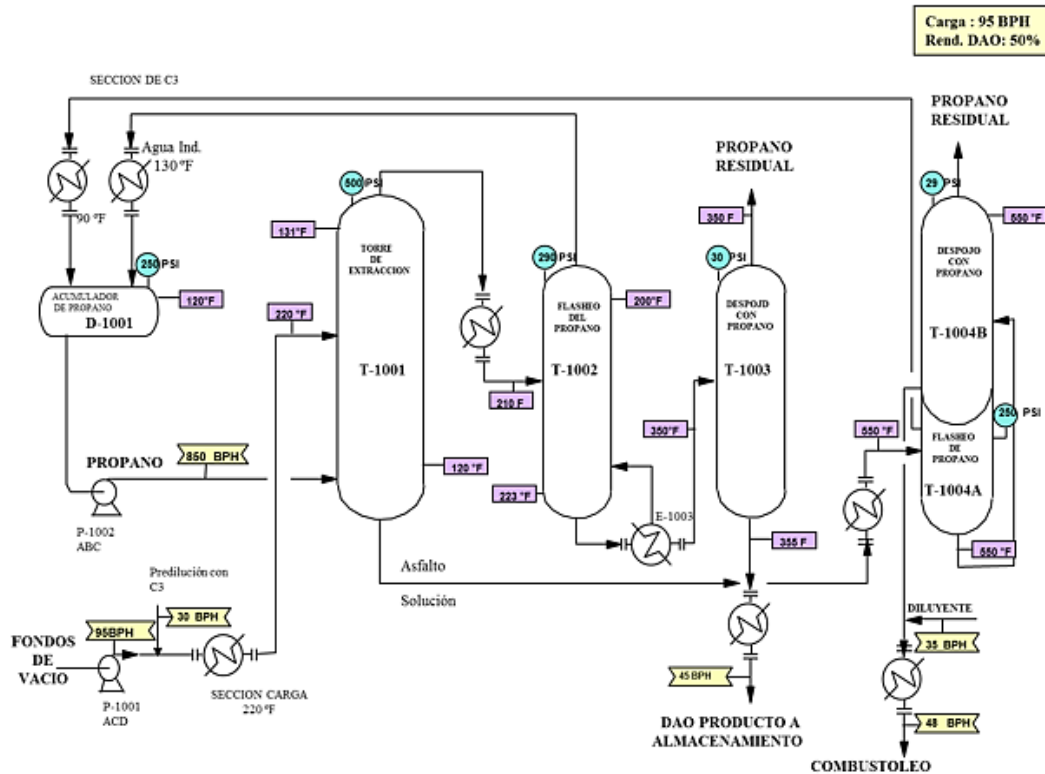


Figura 11. Diagrama de proceso de la unidad U-1000.

Nota. Adaptado de: Ecopetrol S.A. 2010.

3.5 Validación de la Simulación con Datos Históricos de Proceso.

Se tomó una muestra representativa de los datos que arrojaron convergencia esto con el fin de reducir los tiempos de corrida requeridos para la evaluación de los datos históricos y realizar ajustes en los diferentes parámetros para mejorar la predicción del rendimiento de la unidad. Para establecer el tamaño de la muestra se usó el método de árboles de decisión (Valdivieso, 2011), donde se aplica la siguiente fórmula para cálculo de una muestra finita.

$$n = \frac{k^2 * p * q * N}{(e^2 * (N - 1)) + k^2 * p * q} \quad (1)$$

Donde, n , k , p , q , N y e corresponden a tamaño de la muestra reducida, parámetro según el nivel de confianza (para 0.05, $k=1.96$), probabilidad a favor (0,5), probabilidad en contra (0,5), tamaño de la muestra inicial (2634) y error de estimación (0,05), respectivamente. Como resultado, el tamaño de la muestra adecuado reportó el valor de 295. Estas muestras fueron seleccionadas aleatoriamente de la base de históricos; los valores de flujos de fondo de vacío y temperaturas de operación fueron establecidos en la simulación para su ejecución, por medio del complemento de Excel “*Aspen Simulation Workbook*” (Figura 6x). Los resultados de flujos de extracto, rendimientos y residuo de carbón de las simulaciones de la planta DAP fueron comparados con los respectivos valores de las 295 muestras históricas. Esta comparación de los resultados se efectuó por medio de la tabla ANOVA, teniendo como hipótesis nula (H_0) la diferencia de las medias entre la simulación y los históricos igual a cero. Asimismo, la prueba F fue aplicada para comparar las varianzas entre los históricos y los resultados de la simulación; la H_0 correspondió a la relación entre las varianzas poblacionales igual a la unidad. Las pruebas estadísticas fueron desarrolladas utilizando el programa MINITAB.

3.6 Simulación de la Operación de la Unidad U-1000 con *Slurry*.

Con la simulación anterior y los resultados de las pruebas de laboratorio, se realizará el cambio de corriente de fondos de la destilación al vacío por *slurry* de las unidades de craqueo catalítico. Las condiciones de operación, incluyendo la T_{op} , fueron tomadas como los promedios presentados en los históricos. La simulación con *slurry* analizó con la herramienta *Case Study* los siguientes factores: relación solvente-carga y composición solvente. Los niveles utilizados corresponden a los rangos definidos en el manual de operación de la unidad DAP.

3.7 Periodo de Evaluación de la Unidad U-1000 Cargando *Slurry*.

Con las orientaciones obtenidas de la simulación, la unidad DAP fue acondicionada para efectuar un periodo de prueba industrial con carga *slurry*. El periodo de prueba fue establecido en 10 días de operación, en donde la unidad U-1000 inicio con una arrancada cargando sólo *slurry*; los procedimientos de arrancada y operación fueron aplicados según los protocolos definidos por la GRB y el manual de la unidad. La carga de arrancada fue de 2400 bpd, la cual fue incrementada paulatinamente durante un tiempo de 2 días hasta alcanzar un valor de 3500 bpd, después del cual la planta se mantuvo en estabilidad hasta el final del periodo de evaluación. Los flujos de extracto y de refinato obtenidos durante la prueba fueron dispuestos en los respectivos tanques de operación normal de la unidad (Sección 1.4).

3.8 Determinación del Margen Neto de Refinación.

El margen de refinación obtenido con la operación de la unidad U-1000 o unidad DAP fue calculado, considerando el cargue del extracto obtenido con el desasfaltado del *slurry* como carga a las unidades de craqueo catalítico, mientras que el refinato fue destinado a la producción de asfalto. La información de precios de productos y costos operacionales de la planta de desasfaltado con propano (DAP) o unidad U-1000, fueron suministrados por el departamento de planeación de la producción (grupo de economía) de la GRB, actualizado al mes de agosto del 2018.

4.. Resultados y discusión

4.1 Pruebas experimentales de desasfaltado de *slurry*

En primera instancia se probó el *n*-heptano tipo analítico en relación 7:1 como solvente para el desasfaltado del *slurry*. El extracto obtenido con *n*-C7 reportó cantidades apreciables de catalizador (Al y Si), valores elevados de Ni y Vn, y valores elevados de CCR comparados con lo estipulado en el plan de calidad de gasóleos cargados a craqueo catalítico; la Tabla 3.1 presenta los resultados de la caracterización para el *slurry* y el extracto obtenido con *n*-C7, respectivamente. Con esto, el uso del extracto desasfaltado generaría envenenamiento del catalizador de FCC e incremento en los requerimientos de aire para la quema de coque en el regenerador (Salazar-Sotelo, 2000); adicionalmente, el catalizador contenido en el extracto generaría ensuciamiento en equipos de transferencia de calor (a consecuencia de Si y Al). Por lo anterior, el *n*-heptano fue descartado como solvente para el desasfaltado del *slurry*.

Tabla 9.

Caracterización para el slurry y el extracto obtenido con n-heptano.

| | | Slurry | Extracto n-C7 | |
|-------------------|--------|--------|---------------|-------|
| METALES | Al | 53,27 | 38,54 | mg/kg |
| | Ca | 2,321 | 2,02 | mg/kg |
| | Fe | 2,316 | 1,89 | mg/kg |
| | Na | 2,863 | 1,78 | mg/kg |
| | Ni | 2,927 | 2,22 | mg/kg |
| | Si | 50,11 | 24,65 | mg/kg |
| | V | 5,021 | 3,89 | mg/kg |
| DESTILACIÓN | IBP | 404,3 | 414,4 | °F |
| | 5% | 589,9 | 594,8 | °F |
| | 10% | 634,7 | 638,8 | °F |
| | 20% | 680,2 | 683,4 | °F |
| | 30% | 713 | 715,8 | °F |
| | 40% | 742,7 | 745,1 | °F |
| | 50% | 771,7 | 773,1 | °F |
| | 60% | 798,5 | 800,2 | °F |
| | 70% | 832,4 | 833,7 | °F |
| | 80% | 877,2 | 876,9 | °F |
| | 90% | 955,4 | 949,8 | °F |
| | 95% | 1049,7 | 1031,1 | °F |
| FBP | 1315,1 | 1192,4 | °F | |
| RESIDUO DE CARBÓN | 6,31 | 5,47 | % wgt | |
| GRAVEDAD API | 6,23 | 7,22 | °API | |
| INSOLUBLES | 1,026 | 0,56 | % wgt | |
| AZUFRE | 14410 | 13957 | ppm | |

Por otra parte, las pruebas experimentales de desasfaltado fueron aplicadas considerando los solventes propano e isobutano, según las Tablas 2.4 y 2.5 de la metodología. Los resultados promedio para los rendimientos y la caracterización del extracto según el solvente aplicado son presentados en las Tablas 3.2 y 3.3. Los efectos de los factores tipo de solvente y relación solvente-slurry sobre las diferentes respuestas fueron determinados a partir de los valores promedio, visualizados gráficamente en el programa MINITAB.

Tabla 10.

Resultados promedio de la caracterización para el extracto obtenido con propano (C3).

| Propiedad | Unidades | Slurry | Extracto del desasfaltado con C3 | | |
|--------------------|----------|--------|----------------------------------|--------|--------|
| | | | Relación solvente-carga (medias) | | |
| | | | 5 a l | 7 a l | 9 a l |
| Rendimiento | %vol | | 66,8 | 72 | 77,5 |
| Azufre | ppm | 14410 | 11625 | 11636 | 12884 |
| Gravedad API | °API | 6,23 | 17,833 | 17,247 | 15,143 |
| Insolubles en N-C7 | %wgt | 1,026 | 0,028 | 0,033 | 0,047 |
| Residuo de Carbón | %wgt | 6,31 | 0,242 | 0,301 | 0,443 |
| Calcio | ppm | 2,321 | 1,105 | 1,115 | 1,119 |
| Vanadio | ppm | 5,021 | 0,32 | 0,326 | 0,330 |
| Hierro | ppm | 2,316 | 0,175 | 0,187 | 0,195 |
| Niquel | ppm | 2,927 | 0,588 | 0,61 | 0,6173 |
| Sodio | ppm | 2,863 | 0,815 | 0,8167 | 0,8403 |
| IBP | °F | 404,3 | 224,2 | 228,3 | 313,8 |
| FBP | °F | 1315,1 | 982,47 | 989 | 1167,8 |
| BSW | %vol | 0,0 | 0,0 | 0,0 | 0,0 |

Tabla 11.

Resultados promedio de la caracterización para el extracto obtenido con isobutano (iC4).

| Propiedad | Unidades | Slurry | Extracto del desasfaltado con iC4 | | |
|--------------------|----------|--------|-----------------------------------|--------|--------|
| | | | Relación solvente-carga (medias) | | |
| | | | 5 a l | 7 a l | 9 a l |
| Rendimiento | %vol | | 75,1 | 79,2 | 83,8 |
| Azufre | ppm | 14410 | 12665 | 12898 | 12954 |
| Gravedad API | °API | 6,23 | 16,210 | 14,820 | 14,263 |
| Insolubles en N-C7 | %wgt | 1,026 | 0,033 | 0,039 | 0,051 |
| Residuo de Carbón | %wgt | 6,31 | 0,296 | 0,386 | 0,551 |
| Calcio | ppm | 2,321 | 1,188 | 1,204 | 1,226 |
| Vanadio | ppm | 5,021 | 0,458 | 0,574 | 1,041 |
| Hierro | ppm | 2,316 | 0,212 | 0,285 | 0,387 |
| Niquel | ppm | 2,927 | 0,609 | 0,675 | 0,719 |
| Sodio | ppm | 2,863 | 1,250 | 1,288 | 1,327 |
| IBP | °F | 404,3 | 331,4 | 335,3 | 341,4 |
| FBP | °F | 1315,1 | 1160,53 | 1167,5 | 1171,4 |
| BSW | %vol | 0,0 | 0,0 | 0,0 | 0,0 |

Respecto a los otros solventes, la Figura 3.1 presenta los efectos combinados de tipo de solvente y relación solvente-slurry sobre el rendimiento del extracto. Con esta figura es posible afirmar que el rendimiento obtenido con el isobutano es mayor que el rendimiento obtenido con el propano, independiente de la relación solvente-slurry; este resultado puede estar asociado a los efectos estéricos del isobutano. También, el aumento de la relación solvente-slurry aumenta el

rendimiento del extracto para los dos solventes de una manera proporcional y lineal. La prueba estadística t conduce a rechazar la hipótesis nula de igualdad de medias para las relaciones y para el tipo de solvente.

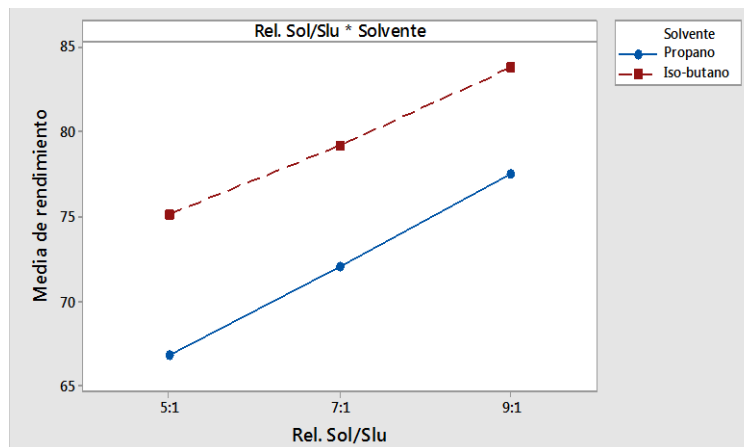


Figura 12. Interacción de efectos sobre el rendimiento de extracto obtenido por desasfaltado de *slurry*.

En cuanto a la variación de las propiedades exhibidas por los extractos, las Figuras 3.2–3.7 muestran los efectos combinados de los factores sobre las propiedades temperaturas de ebullición, residuo de carbón Conradson, azufre, metales e insolubles en *n*-heptano (*n*C7). El efecto del tipo de solvente y la relación solvente-*slurry* sobre la temperatura inicial de ebullición (IBP, *Initial Boiling Point*) y la temperatura final de ebullición (FBP, *final Boiling Point*) del extracto obtenido puede ser analizado en las Figuras 3.1a–b. Según las tendencias exhibidas en estas figuras, los solventes propano e isobutano reportan valores de IBP y FBP por debajo de los mostrados por el *slurry* carga; esta diferencia es menor con el aumento en la relación solvente-*slurry*. La reducción del IBP y del FBP es más acentuada cuando el solvente utilizado, en cualquier relación solvente-*slurry*, corresponde al propano. Con una relación 5:1 de propano a

slurry se alcanza la mayor reducción, con un extracto cuyas IBP y FBP se encuentran 180°F y 332°F por debajo de las respectivas para el *slurry* (Tabla 3.2), mientras que con la misma relación para isobutano-*slurry* las reducciones alcanzan los valores de 73°F y 155°F para IBP y FBP, respectivamente (Tabla 3.3); con el aumento en la relación a 7:1 la diferencia disminuye ligeramente a 176°F y 326°F y, 69°F y 148°F para IBP y FBP con el uso de propano (Tabla 3.2) e isobutano (Tabla 3.3), respectivamente. Las diferencias entre las IBP y FBP del *slurry* y su respectivo extracto disminuyen significativamente a 90,5°F y 144°F cuando la relación propano-*slurry* corresponde a 9:1; para la misma relación isobutano-*slurry*, las diferencias entre las IBP y FBP disminuyen a 63°F y 147°F, respectivamente. A nivel estadístico, la prueba *t* muestra que existe diferencia sobre las respuestas IBP y FBP con el tipo de solvente. De otro lado, la prueba *t* acepta la H_0 de diferencia entre medias igual a cero para IBP y FBP con el uso de propano en las relaciones solvente-*slurry* 5:1 y 7:1, mientras que existe diferencia para la relación 9:1; para el isobutano, la prueba *t* reporta aceptación de H_0 para cualquier relación de solvente-carga.

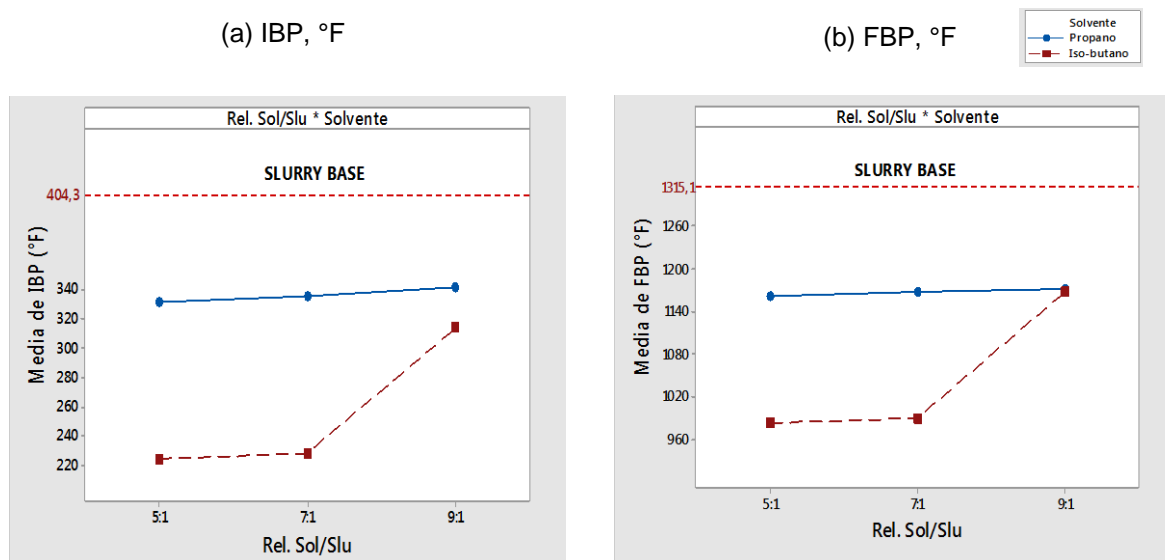


Figura 13. Interacción de efectos sobre la temperatura inicial y final de ebullición en °F del extracto obtenido por desasfaltung de *slurry*.

La tendencia de la respuesta contenido de carbón Conradson (CCR) del extracto desasfaltado se puede apreciar en la Figura 3.3. Según esta figura, el desasfaltado con los dos solventes propano e isobutano genera extractos con menor contenido de CCR que el *slurry* de partida; una mayor disminución se presenta con el propano, mostrando una significancia estadística respecto al uso del iC4. Asimismo, una mayor relación solvente-*slurry* conduce a un mayor contenido de CCR en el extracto, presentando significancia estadística entre los diferentes valores de la relación.

Asimismo, de la gráfica de interacción para el contenido de azufre en el extracto desasfaltado (Figura 3.4) se puede afirmar que el tipo de solvente tiene efecto estadísticamente significativo sobre el contenido de azufre en el extracto para las relaciones 5:1 y 7:1; para la relación 9:1 los solventes exhiben igual desempeño en el contenido de azufre del extracto resultante. Los extractos obtenidos con el desasfaltado de *slurry* utilizando propano e isobutano exhiben menos contenido de azufre que la carga base; la diferencia en el contenido de azufre es mayor para el extracto obtenido con propano para las relaciones 5:1 y 7:1; sin embargo, a nivel estadístico no existe diferencia significativa al utilizar propano en relación 5:1 o 7:1.

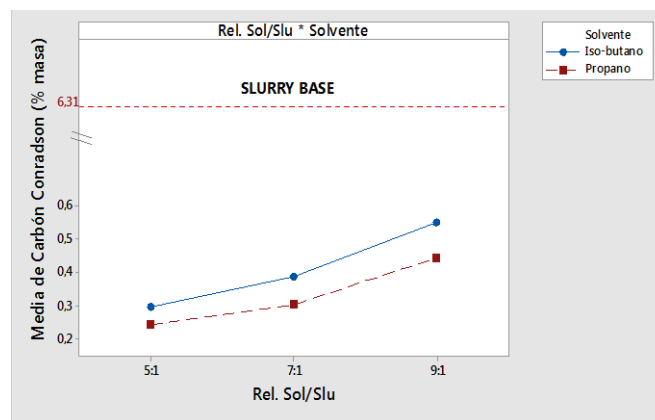


Figura 14. Interacción de efectos sobre el residuo de carbón Conradson, % wgt, del extracto obtenido por desasfaltado de *slurry*.

Por su parte, la gravedad API del extracto desasfaltado (Figura 3.4) exhibe una disminución con el aumento en la relación solvente-*slurry*; el API es la única propiedad en el extracto que disminuye con la relación solvente-carga en el proceso de desasfaltado del *slurry*. Tanto el tipo de solvente como la relación tienen efecto estadísticamente significativo sobre la gravedad API del extracto. El API del extracto es superior al del *slurry*, presentando más compuestos livianos con el uso del propano (Figura 3.4).

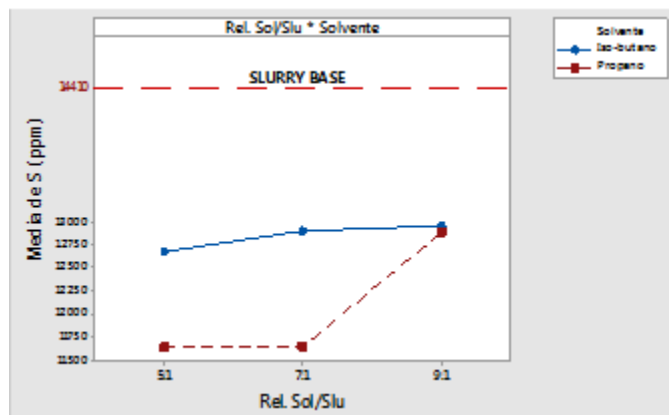


Figura 15. Interacción de efectos sobre contenido de azufre, ppm, del extracto obtenido por desasfaltado de *slurry*.

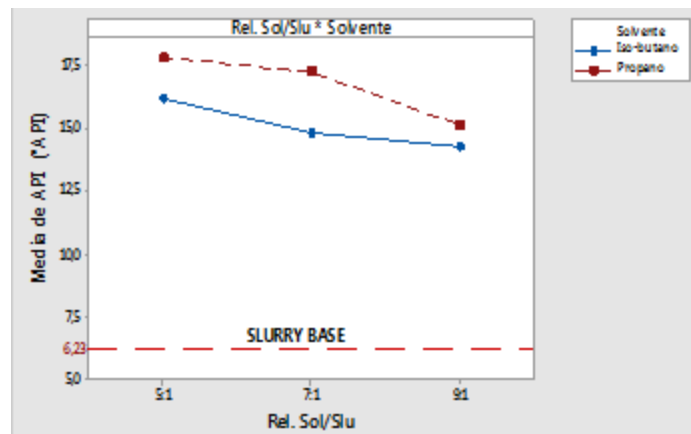


Figura 16. Interacción de efectos sobre el API del extracto obtenido por desasfaltado de *slurry*.

Respecto a los metales, las Figuras 3.6a-f presentan las tendencias para el contenido en ppm de calcio, hierro, sodio, aluminio, silicio y vanadio, respectivamente, para los extractos según los efectos combinados. Según estas figuras, los contenidos de metales en los extractos son bajos comparados con los contenidos del *slurry* base, especialmente para el contenido de Al y Si, lo cual mejora lo obtenido con el *n*-C7 (Tabla 3.1). Los menores niveles en contenido de metales se exhiben en los extractos obtenidos por la aplicación del solvente propano (Figuras 3.6a-f); para los contenidos de Fe, Al, Si y Vn la relación 5:1 no presentan diferencias estadísticamente significativas respecto al tipo de solvente (Figuras 3.6b, 3.6d, 3.6e y 3.6f, respectivamente), mientras que para las relaciones 7:1 y 9:1 los solventes conducen a diferentes valores de contenido de metales (Figuras 3.6a-f). En contraparte, los contenidos de Ca, Fe y Na exhiben desempeños diferentes según el solvente, pero el cambio en las relaciones solvente-*slurry* no conduce a diferencias estadísticamente significativas. Asimismo, los contenidos de metales en el extracto obtenido con el solvente propano no presentan variaciones estadísticamente significativas con el cambio en las relaciones solvente-*slurry*. Por su parte, el contenido de Al, Si y Vn en el extracto obtenido presenta un incremento estadísticamente significativo con el aumento en la relación isobutano-*slurry*. En contenido de insolubles en *n*-C7, los valores obtenidos con los extractos utilizando los dos tipos de solvente y las tres relaciones solvente-*slurry* no presentan diferencias estadísticamente significativas (Figura 3.7). Sin embargo, los contenidos de insolubles en los extractos son bajos comparados con el contenido en el *slurry* base.

Resumiendo lo encontrado experimentalmente, la opción más adecuada para elevar el rendimiento del extracto corresponde a realizar el desasfaltado con isobutano considerando la relación solvente-*slurry* de 9:1 (Figura 3.1). A pesar de que los extractos obtenidos del

desasfaltado mejoran sus propiedades respecto al *slurry* base, el extracto obtenido con el isobutano, en especial con la relación 9:1, presenta contenidos apreciables de residuo de carbón Conradson (Figura 3.3), azufre (Figura 3.4) y metales (Figura 3.6); asimismo, este extracto exhibe menores contenidos de compuestos livianos (mayor IBP, Figura 3.2a). De las anteriores propiedades, los contenidos de azufre y de Na del extracto se encuentran por encima de los respectivos límites superiores según el plan de calidad de cargas a las unidades FCC (Tabla 3.4). Por el contrario, aunque el solvente propano conduce a menores rendimientos de extracto, las propiedades de este último, especialmente los extractos obtenidos con relaciones propano-*slurry* menores o iguales a 7:1, cumplen con las especificaciones definidas para los afluentes a las unidades de craqueo catalítico (Tabla 3.4); adicionalmente, el propano reporta los mayores niveles de recuperación en proceso industrial (Ahn *et al.*, 2016; Cao *et al.*, 2010). Con lo anterior, los resultados experimentales conducen a la selección del propano en una relación inferior o igual a 7:1 con la carga, como el solvente adecuado para el proceso de desasfaltado del *slurry* producido en las unidades de craqueo catalítico de la GRB.

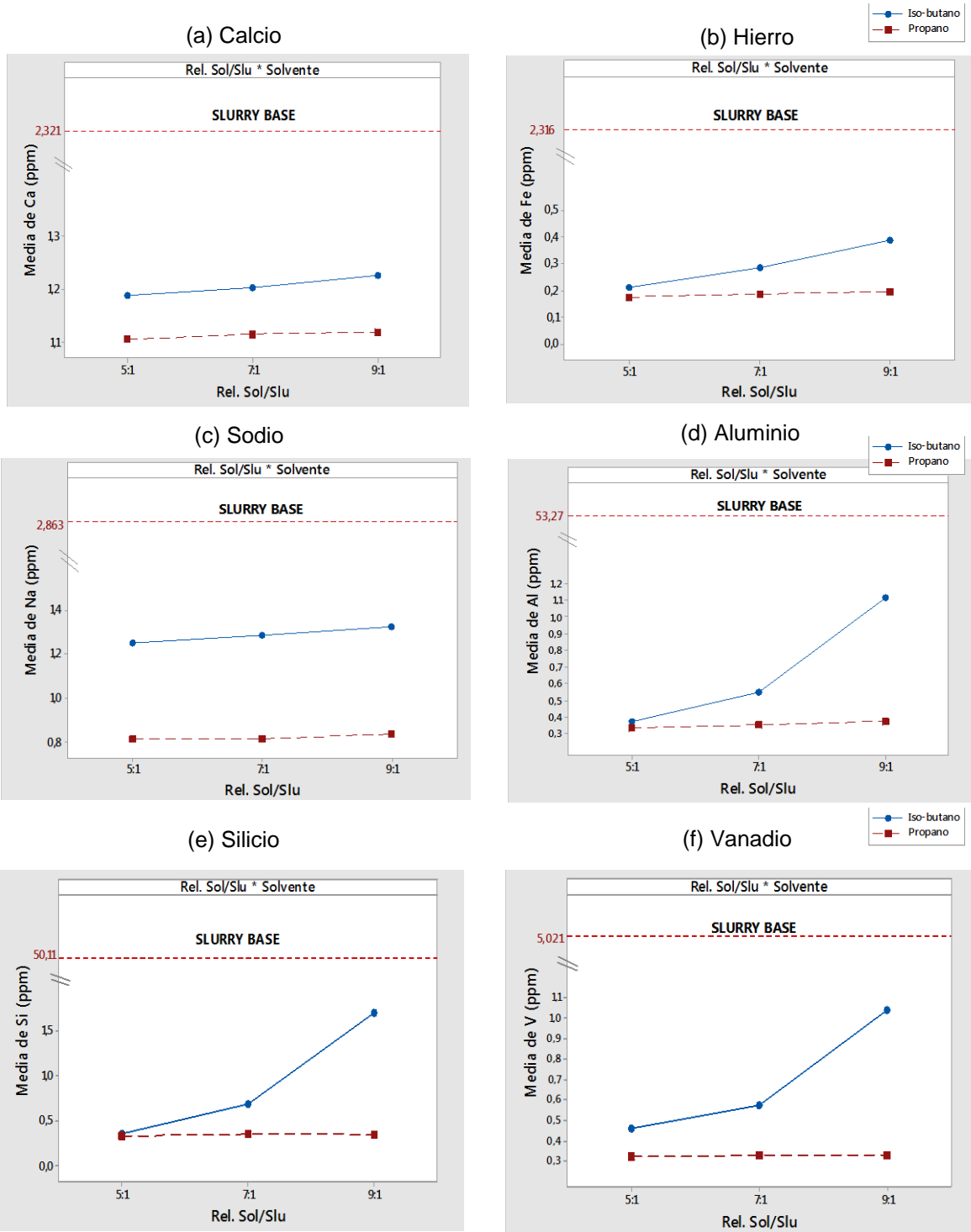


Figura 17. Interacción de efectos sobre el contenido de metales, ppm, en el extracto obtenido por desasfaltado de *slurry*.

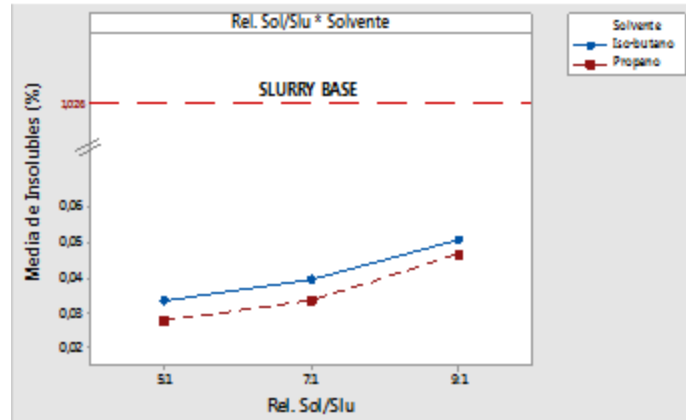


Figura 18. Interacción de efectos sobre el contenido de insolubles en *n*-heptano por desasfaldado de slurry.

Tabla 12.

Valores máximos de propiedades definidas para afluentes tipo gasóleo a las unidades de craqueo catalítico.

| PLAN DE CALIDAD CARGA A CRACKING | | |
|----------------------------------|----------------------------|--------------------|
| Flujo entrega a Unidades FCC | Metales (Níquel y Vanadio) | <=8ppm |
| | Carbon Conradson | <1 % |
| | Insolubles en n-C7 | <= 0,15% |
| | BSW | <=0,5% Vol |
| | Número de bromo | <= 6.2 mg Br/100gr |
| | Contenido de sodio | < 1 ppm |
| | API | 19,5 - 24 |
| | Contenido de hierro | < 1,2 ppm |
| | Azufre | Max 12000 ppm |
| | IBP Gasóleo | 420 °F |
| FBP Gasóleo | 1050 °F | |

Nota. Adaptado de: Departamento de Cracking, Ecopetrol-GRB, 2018.

4.2 Recopilación de Datos Históricos de Proceso

Las tendencias de las muestras de históricos para la carga de fondo de vacío, la relación solvente-carga y el rendimiento son presentados en las Figuras 3.8a-c. Según estas figuras, las variables presentan zonas de estado dinámico, zonas de estados cuasi-estacionarios y diferentes puntos atípicos, los cuales pueden ser causados por problemas operativos de la unidad o cambios de composición de la carga o solvente usado en el proceso. Complementariamente, las Figuras 3.9a-c exhiben los diagramas *boxplot*; con base en este diagrama, las diferentes muestras atípicas fueron eliminadas de los históricos. Después de la depuración, la base de datos de históricos fue reducida a 2634 muestras. Estas muestras fueron tomadas como punto de partida para la simulación en estado estacionario de la planta DAP.

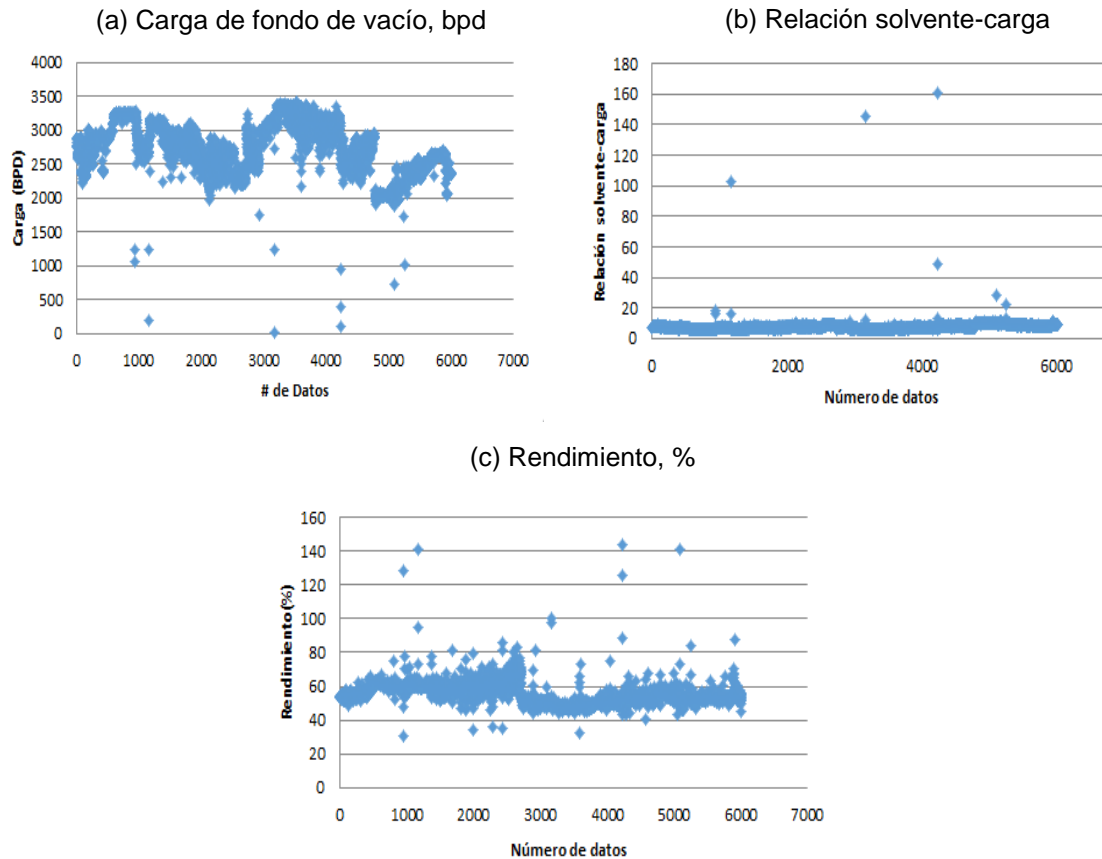


Figura 19. Tendencias de las muestras de históricos durante el año 2014.

Fuente: Autor

4.3 Simulación de la Unidad DAP Cargando Fondos de Vacío

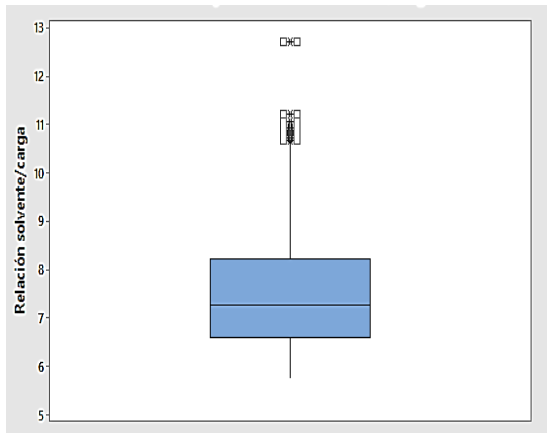
Las propiedades de las corrientes de crudos que conforman la carga a la unidad U-150, según datos suministrados por la GRB, fueron codificadas en la herramienta *Petroleum Assays* de HYSYS; las propiedades del fondo de vacío obtenido en la operación de la U-150 fueron especificadas por medio del objeto *Petroleum Feeder*. La definición del diagrama de proceso de la unidad U-1000 o unidad DAP en el simulador corresponde a la especificada en la metodología. La Figura 3.10 muestra la curva de destilación en coordenadas temperatura versus

rendimiento volumétrico acumulado representativa del fondo de vacío resultante de la U-150. Según esta figura, el fondo de vacío cuenta con un rendimiento de aproximadamente 70% volumétrico, con un cambio en la temperatura de 800 a 1100°F, lo cual manifiesta un contenido importante de gasóleos (Gary *et al.*, 2007; Carrillo *et al.*, 1996), aprovechables por medio del proceso de desasfaltado con propano (Ecopetrol, 2010; Carrillo *et al.*, 1996). La ejecución de la simulación con el diagrama de flujo especificado en HYSYS (Figura 2.7) conduce a la obtención de un extracto con curva de destilación diferente a la especificada para la carga de fondos de vacío (Figura 3.10). La Figura 3.10 compara las curvas de destilación para la carga y los efluentes DAO (extracto) y refinato (asfalto) obtenidos con la simulación de la unidad U-1000 o unidad DAP. Las tendencias exhibidas en esta figura conducen a la afirmación de que el efluente denominado DAO se encuentra conformado por gasóleos provenientes del fondo de vacío (Figura 3.10, línea roja); entre 800 y 1100 °F el DAO presenta un rendimiento de alrededor de 90% en volumen, superior al mostrado por el afluente a la unidad (fondo de vacío). Por su parte, la curva de refinato presenta en el mismo rango de temperaturas, 800–1100 °F, un rendimiento de cercano a 34% volumen, mostrando que su gran mayoría corresponde a la fracción de asfaltenos (Figura 3.10, línea amarilla). Tanto el DAO como el refinato presentan un leve contenido de livianos remanentes del solvente y del ALC adicionado a la carga; este ALC facilita el transporte de los fondos de vacío por disminución de la viscosidad.

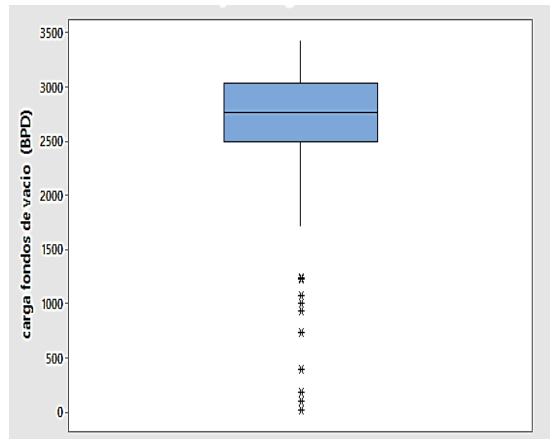
La simulación fue ejecutada considerando los valores promedio de operación según los históricos de la U-1100 (Figura 3.9); una carga de 2850 bpd de fondos de vacío (Figura 3.9b) y una relación solvente-carga de 7:1 (Figura 3.9a), fueron especificados en el diagrama de la simulación. La simulación reportó convergencia con un valor de flujo de DAO de 1550 bpd, con lo cual el rendimiento del desasfaltado corresponde a 54% volumétrico. Estos valores para el

extracto en convergencia concuerdan con los promedios obtenidos de los históricos (Figuras 3.9d-e). Por su parte, el API para el DAO reportó el valor de 19.5, mientras que el respectivo para el refinado correspondió a 6.9; estos valores se encuentran en concordancia con la operación industrial y con las curvas exhibidas en la Figura 3.10.

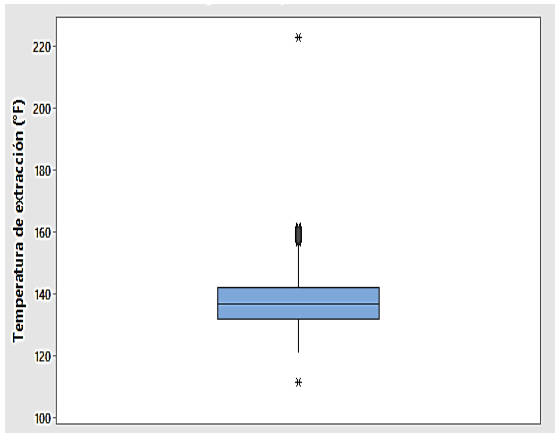
(a) Relación solvente-carga.



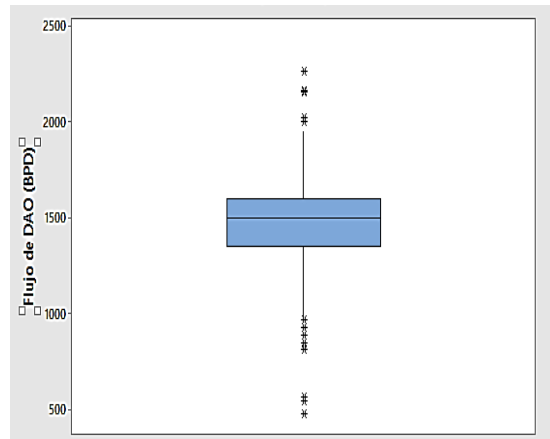
(b) Carga de fondos de vacío, bpd.



(c) Temperatura de extracción, °F.



(d) Flujo de extracto o DAO, bpd.



(e) Rendimiento, %.

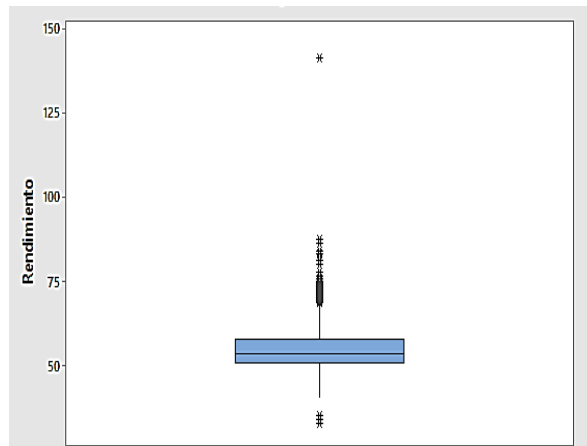


Figura 20. Diagramas *boxplot* de las muestras de históricos durante el año 2014.

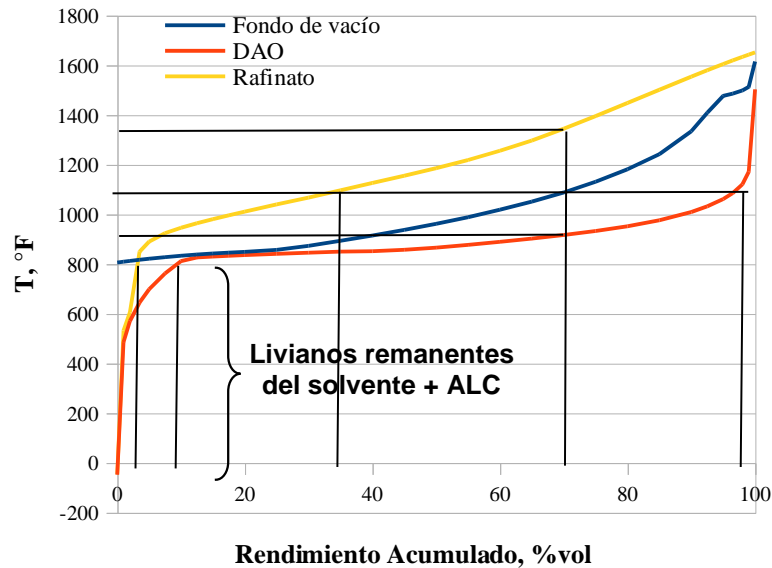


Figura 21. Rendimientos volumétricos reportados por HYSYS para el fondo de vacío y los efluentes de la unidad U-1000 o unidad DAP.

4.4 Validación de la simulación con datos históricos de proceso

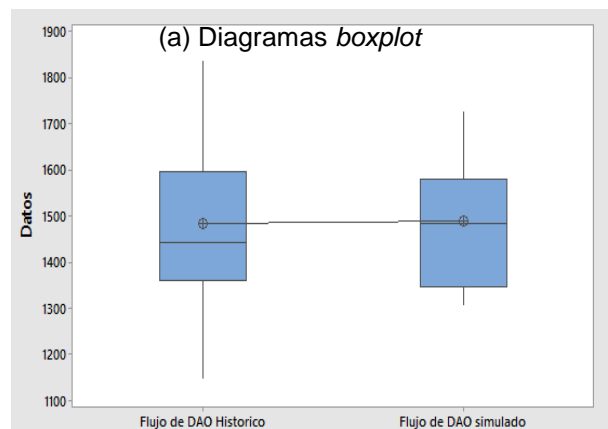
Con lo definido en la metodología (actividad 2.5), una cantidad de 295 muestras fueron seleccionadas aleatoriamente para su evaluación en la simulación desarrollada de la unidad DAP. La ejecución de la simulación fue controlada por el complemento *Aspen Simulation Workbook*; los resultados de flujos de DAO y rendimiento obtenidos con la simulación fueron transferidos de EXCEL al programa estadístico MINITAB, con lo cual fue posible la aplicación de las pruebas estadísticas ANOVA y *F*. Los resultados de la ejecución de estas pruebas estadísticas son presentados en las Figuras 3.11, 3.12 y 3.13. Según las Figuras 3.11a y 3.12a, que presentan los diagramas *boxplot* para los flujos de DAO y los rendimientos, respectivamente, la distribución de cuartiles Q_1 , Q_2 y Q_3 según históricos se encuentra en valores cercanos con los referentes a los reportados por la simulación; esta cercanía indica una reproducción de los valores históricos por parte de la simulación desarrollada. Con las Figuras 3.11b y 3.12b es

posible apreciar los resultados de la aplicación del análisis ANOVA de comparación de las respectivas medias entre históricos y simulación. Los resultados del ANOVA para el flujo de DAO y el rendimiento indican que los valores de probabilidad son superiores a los respectivos niveles de significancia estadística ($\alpha=0.05$). Con lo anterior, la hipótesis nula (H_0) la igualdad de medias es aceptada, indicando que la simulación desarrollada genera flujos de DAO y rendimientos % vol representativos de la unidad de desasfaltado U-1000.

En lo referente a la relación de varianzas, la Figura 3.13 presenta los resultados de la prueba F considerando los rendimientos históricos y los reportados por la simulación para las 295 muestras. El resultado de la prueba F reporta un valor de probabilidad (valor p) inferior al nivel de significancia estadística, $\alpha=0.05$, con lo cual, la H_0 de relación entre varianzas igual a la unidad es rechazada. La no aceptación de la H_0 indica que las variaciones contenidas en los históricos no son reproducidas en forma completa por la simulación desarrollada. Esta carencia de la simulación se debe principalmente a las variaciones en las propiedades de los crudos cargados a la refinería y a las variaciones operacionales. Respecto a los crudos, los afluentes a la refinería presentan fluctuaciones, tanto en cantidad como en propiedades, debido a las mezclas realizadas en los pozos de extracción; estas fluctuaciones impactan en las propiedades del fondo de vacío que llega a la unidad U-1000, alterando los flujos de DAO y los respectivos rendimientos. Por su parte, las variaciones operacionales conllevan a generar muestras históricas en estado dinámico o con alteraciones provenientes de reparaciones, mantenimientos o instrumentos carentes de calibración. Estas fluctuaciones no son captadas por la simulación desarrollada, ya que esta considera estado estacionario y operación en condiciones normales. Con base en las anteriores razones y en los resultados de la prueba ANOVA, la simulación es aceptada como válida para la predicción del desempeño de la unidad DAP.

4.5 Simulación de la Operación de la U-1000 con Carga *Slurry*

Las propiedades obtenidas para el *slurry* fueron codificadas en la herramienta *Petroleum Assays* de HYSYS. La simulación validada con datos históricos fue utilizada para analizar los desempeños de la unidad U-1000 o unidad DAP con carga de *slurry*. La Figura 3.14 muestra los contenidos porcentuales másicos de las fracciones según la curva de destilación especificada para el *slurry*. Con esta figura es posible clasificar al *slurry* como un tipo de gasóleo (Gary *et al.*, 2007; Shin *et al.*, 2016; Garg *et al.*, 2013) con un contenido importante de residuos de fondo, lo cual justifica su tratamiento mediante un proceso de desasfaltado. Adicionalmente, su contenido de Si y Al (Tabla 3.1) manifiesta la presencia de catalizador remanente del proceso FCC; según lo analizado con los resultados del desasfaltado con propano, el extracto resultante manifiesta un contenido aceptable de catalizador.



(b) Resultados ANOVA

Análisis de Varianza

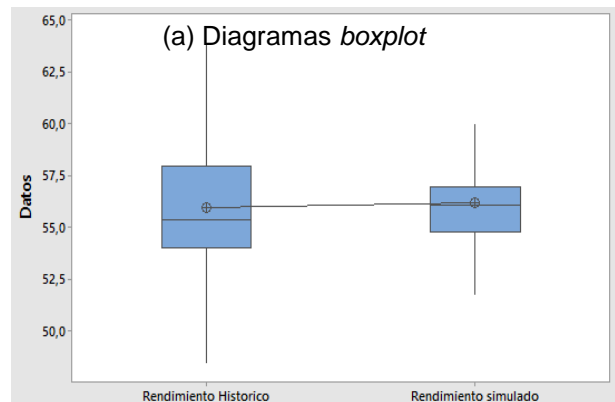
| Fuente | GL | SC Ajust. | MC Ajust. | Valor F | Valor p |
|--------|-----|-----------|-----------|---------|---------|
| Factor | 1 | 4655 | 4655 | 0,23 | 0,629 |
| Error | 588 | 11731247 | 19951 | | |
| Total | 589 | 11735902 | | | |

Medias

| Factor | N | Media | Desv.Est. | IC de 95% |
|-----------|-----|---------|-----------|--------------------|
| SIMULADO | 295 | 1491,11 | 134,36 | (1474,96; 1507,26) |
| HISTORICO | 295 | 1485,49 | 147,81 | (1469,34; 1501,64) |

Figura 22. Comparación de medias para el flujo de DAO entre los históricos y los resultados de simulación, ejecutada con las 295 muestras seleccionadas aleatoriamente.

La Figura 3.15 ilustra las curvas de destilación para el *slurry* y los efluentes extracto desasfaltado y refinato. Según esta figura, el *slurry* presenta un IBP de 660 °F, el cual se encuentra 140 °F por debajo del exhibido por el fondo de vacío, usualmente procesado en la U-1000 (Figura 3.10, línea azul); entre el IBP y 1100 °F, el *slurry* reporta aproximadamente 92% de rendimiento volumétrico. A partir de 1100 °F la curva del *slurry* exhibe un incremento apreciable en su pendiente como consecuencia de la presencia de fracciones de fondo (Figura 3.14) y de residuos de catalizador. Por su parte, la curva de destilación del extracto desasfaltado reportado por la simulación de la U-1000 presenta una tendencia equivalente a la carga *slurry* en el intervalo entre 700 y 1000 °F; la curva de extracto desasfaltado se encuentra sobre la de *slurry* en este intervalo, lo cual concuerda con el caracter principal de gasóleo de este último flujo.



(b) Resultados ANOVA

Análisis de Varianza

| Fuente | GL | SC Ajust. | MC Ajust. | Valor F | Valor p |
|--------|-----|-----------|-----------|---------|---------|
| Factor | 1 | 8,44 | 8,438 | 1,74 | 0,188 |
| Error | 588 | 2850,67 | 4,848 | | |
| Total | 589 | 2859,10 | | | |

Medias

| Factor | N | Media | Desv.Est. | IC de 95% |
|-----------------------|-----|--------|-----------|------------------|
| Rendimiento Historico | 295 | 55,943 | 2,456 | (55,691; 56,195) |
| Rendimiento simulado | 295 | 56,182 | 1,914 | (55,930; 56,434) |

Figura 23. Comparación de medias para el rendimiento % vol entre los históricos y los resultados de simulación ejecutada con las 295 muestras seleccionadas aleatoriamente.

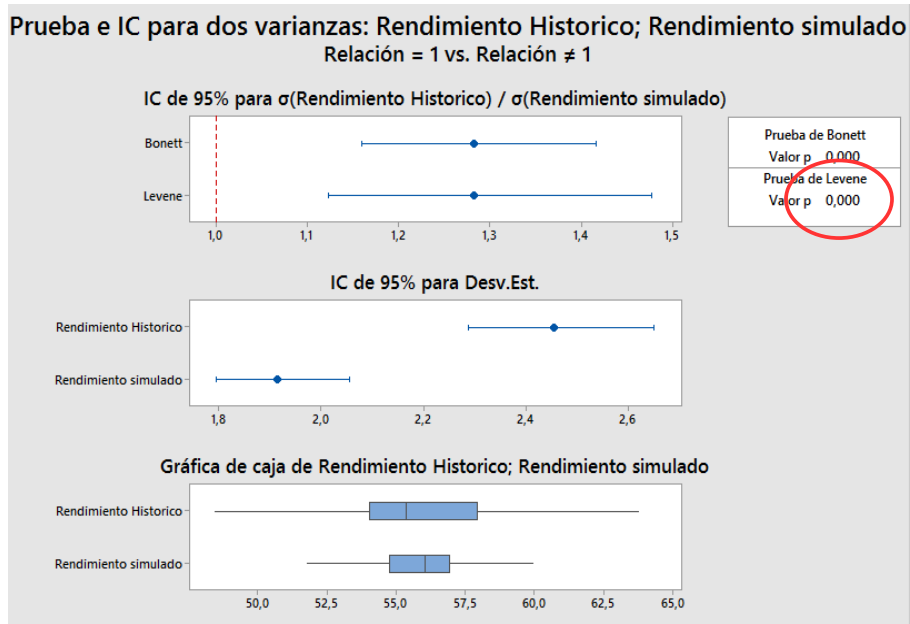


Figura 24. Prueba F de relaciones entre las varianzas de los históricos y los resultados de simulación ejecutada con las 295 muestras seleccionadas aleatoriamente.

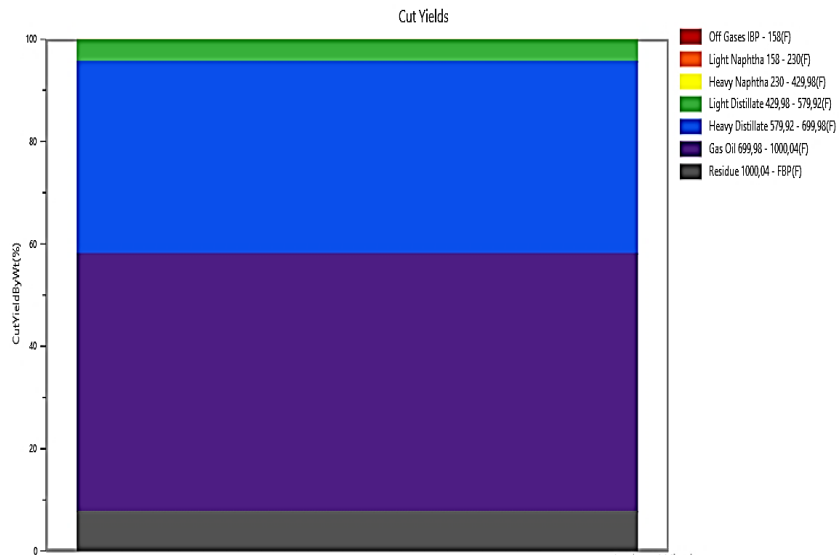


Figura 25. Rendimiento másico reportado por HYSYS para el slurry según su curva de destilación.

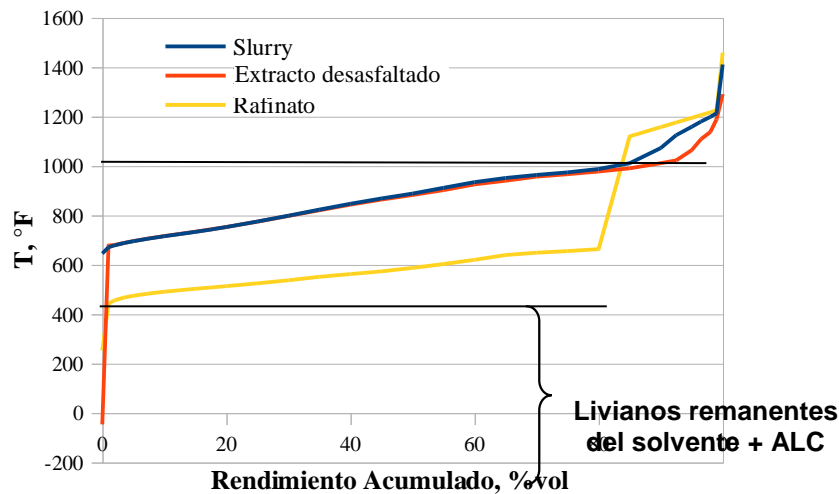


Figura 26. Rendimientos volumétricos reportados por HYSYS para el *slurry* y los efluentes de la unidad U-1000 o unidad DAP.

Después de los 1000 °F, la curva de extracto desasfaltado exhibe mayor contenido de livianos que la de *slurry*; la curva de extracto desasfaltado presenta un corte con la de *slurry* en 1200 °F, lo cual es una consecuencia del arrastre de una pequeña parte de la fracción de fondos y trazas de residuos de catalizador. Asimismo, el extracto presenta un 3% de contenido de livianos como consecuencia de la recuperación incompleta del solvente y de la adición de ALC, el cual facilita el movimiento del *slurry*. En referencia al rafinato, la Figura 3.15 ilustra la curva de destilación de este efluente, por medio de la línea de color amarillo; según esta curva, el 70% del contenido del rafinato corresponde a los livianos que constituyen el solvente, un 10% de gasóleo liviano y 20% de la fracción de fondo y de residuos de catalizador. En efecto, el cambio brusco en la tendencia de la destilación del rafinato es una consecuencia del poco arrastre de gasóleo liviano y en la concentración elevada de las fracciones de fondo y los residuos de catalizador; el solvente presenta una eficiencia elevada en la separación del gasóleo pesado contenido en el *slurry*. La simulación reporta un flujo de extracto de 2380 bpd, con lo cual el rendimiento alcanzado en el

desasfaltado de 3000 bpd de *slurry* reporta el valor de 79.3%; este valor de rendimiento resulta superior al reportado en los datos históricos de la unidad DAP procesando fondos de vacío. Con lo anterior, el desasfaltado de *slurry* con propano corresponde a una alternativa de valorización para este flujo, que usualmente es depreciado en la preparación de combustóleo.

Por otra parte, la simulación con carga *slurry* fue sometida a un análisis de sensibilidad ante cambios en la relación solvente-*slurry* y variaciones en la composición de propano en el solvente. En primera instancia, se analizó un primer escenario en donde la composición del propano en el solvente se mantuvo en 80%; con este escenario se ejecutó 81 veces la simulación variando el flujo de solvente de 15000 a 25000 BPD, para un flujo de carga constante de 3000 bpd. Las Figuras 3.16a-b presentan la variación obtenida en los flujos de extracto y en el rendimiento con los valores asumidos en este escenario. Según la Figura 3.16a, el flujo de solvente tiene un efecto significativo en la producción de extracto desasfaltado y en su contenido de residuo de carbón Conradson (CCR); a mayor flujo de solvente se genera un mayor flujo de extracto con un mayor contenido de CCR, lo cual coincide con los resultados experimentales analizados en la sección 3.1. Complementariamente, la Figura 3.16b presenta la variación del rendimiento de extracto con la relación solvente-*slurry*; en concordancia con la Figura 3.16a, una mayor relación conduce a un mayor rendimiento de extracto.

Como segundo escenario, la composición del propano en el solvente se mantuvo constante en 90%; al igual que en el escenario 1, el segundo escenario evaluó 81 veces la simulación, variando el flujo de solvente de 15000 a 25000 BPD y manteniendo el flujo de *slurry* en 3000 bpd. Las Figuras 3.17a-b exhiben los resultados obtenidos con la evaluación de este escenario utilizando la simulación desarrollada. La Figura 3.17a evidencia un aumento en la generación de extracto con el aumento en el flujo de solvente; sin embargo, de la misma forma aumenta el CCR

en el extracto generado. Complementando, la Figura 3.17b muestra la influencia de la relación solvente-*slurry* sobre el rendimiento del extracto (a mayor relación mayor flujo de extracto).

La Figura 3.18 presenta la comparación en flujos de extracto obtenidos con los dos escenarios; con esta figura es posible afirmar que la composición del solvente influye en el extracto obtenido y en sus propiedades. El aumento en el contenido de propano en el solvente vuelve la extracción más selectiva, lo cual mejora las características del extracto con la disminución en su contenido de CCR a expensas de una disminución en el flujo del mismo extracto. Lo anterior coincide con lo obtenido experimentalmente (sección 3.1). Aunque el CCR aumenta con el aumento en el flujo de extracto, el valor para esta propiedad cumple los límites establecidos para el uso del extracto en las unidades de craqueo catalítico fluidizado (Tabla 3.4).

4.6 Periodo de Prueba de la Unidad U-1000 Cargando *Slurry*.

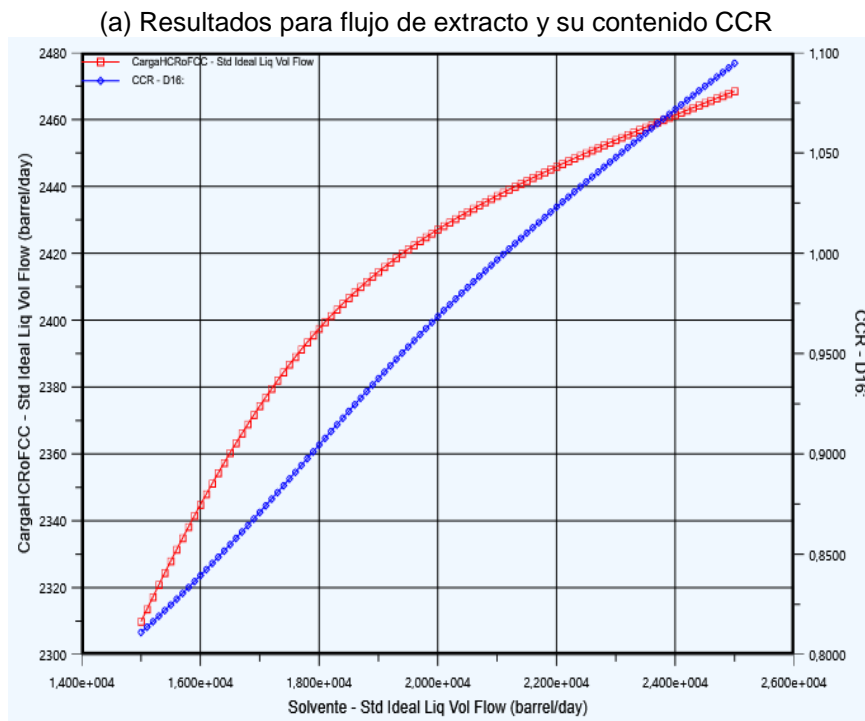
La preparación de la U-1000 involucró los protocolos y lineamientos de la GRB. Uno de estos protocolos define la revisión de la integridad de los equipos antes de la puesta en marcha; la revisión del tambor D-1001 de carga del solvente a la unidad presentó inconvenientes de integridad relacionados con pérdida de grosor por corrosión. Con esto, la composición del solvente fue restringida a 80% C3 (propano + *i*-propano) y 14.6% butanos; lo anterior asegura que la presión de operación del D-1001 pueda ser mantenida por debajo de 200 psi.

Después de establecer la concentración de propanos en el solvente, la unidad fue puesta en marcha con la carga inicial de *slurry* de 2400 bpd durante los días de 30 de abril al 10 de mayo de 2018; este flujo de carga fue aumentado con el avance de la prueba hasta llegar a un periodo de estabilización en 3500 bpd (Figura 3.19). La Figura 3.19 presenta la variación del flujo de

slurry durante el periodo de prueba; la curva inicial de esta figura (2 días y 12 horas) se debe al protocolo de arrancada de la unidad. Los datos de flujo de extracto y rendimiento fueron recolectados por hora de operación durante los 10 días de la prueba. Las Figuras 3.20 y 3.21 exhiben los resultados de los flujos de extracto y los rendimientos generados durante el periodo de prueba. Según la Figura 3.20, el flujo de extracto aumenta con el incremento en la carga de *slurry*, manteniendo un estado cuasi-estacionario durante el periodo de estabilidad de la planta; el valor del flujo de extracto se encuentra entre 2400 y 2600 bpd, lo cual conduce a valores de rendimiento por debajo del 80% (Figura 3.21). Las fluctuaciones en la producción del extracto se deben principalmente a la relación solvente-*slurry*, la cual fue establecida inicialmente en 7:1 y fue disminuida hasta 5:1 durante el periodo de estabilidad. La disminución en la relación solvente-*slurry* se debe al elevado valor del flujo de extracto obtenido con la relación 7:1 (rendimientos por encima de 80%, Figura 3.21), lo cual conduce a un flujo de refinato por debajo de las especificaciones de bombeo requeridos por el sistema de fondos; la disminución en la relación solvente-*slurry* conlleva al cumplimiento en los valores de la cabeza neta de succión requeridos por la bomba de fondo de la torre T-1001.

Asimismo, las Figuras 3.22a-b presentan las variaciones obtenidas en las propiedades del extracto contenido de azufre y CCR, respectivamente, durante la prueba con la unidad DAP. Según estas figuras, la mayoría de las muestras de extracto cumplieron con las exigencias de calidad especificadas en la Tabla 3.4 para estas propiedades. El extracto obtenido durante la prueba fue destinado como componente en las mezclas cargadas a las unidades de ruptura catalítica. La Figura 3.23 presenta las propiedades para estas mezclas conteniendo el extracto de la unidad DAP resultante durante el periodo de prueba; según esta figura las propiedades de la mezcla cumplen con las especificaciones definidas en la Tabla 3.4; a pesar de que el CCR para

algunas muestras de extracto resultaron con valores superiores del límite respectivo (Figura 3.22b), la dilución con los otros flujos destinados a FCC conduce a la disminución en el contenido de CCR para la mezcla final. Con lo anterior, la prueba realizada de desasfaltado de *slurry* con propano utilizando la unidad U-1000 o unidad DAP resultó satisfactoria a nivel operacional, generando un flujo de extracto con características de gasóleo útil como componente de mezcla de carga a las unidades de craqueo catalítico.



(b) Resultados para el rendimiento

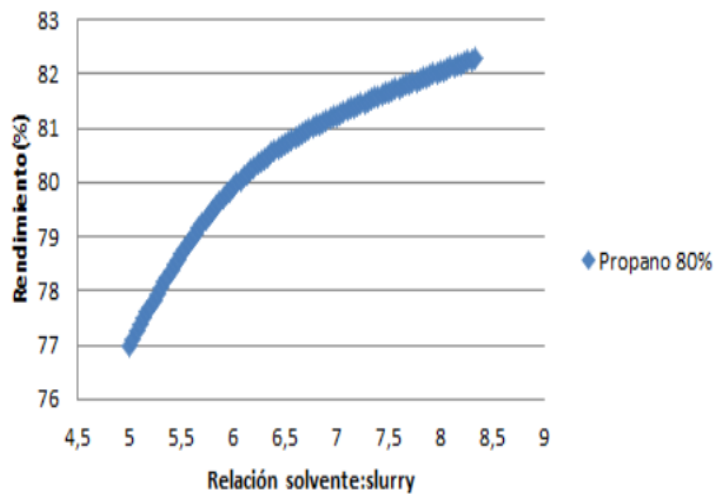
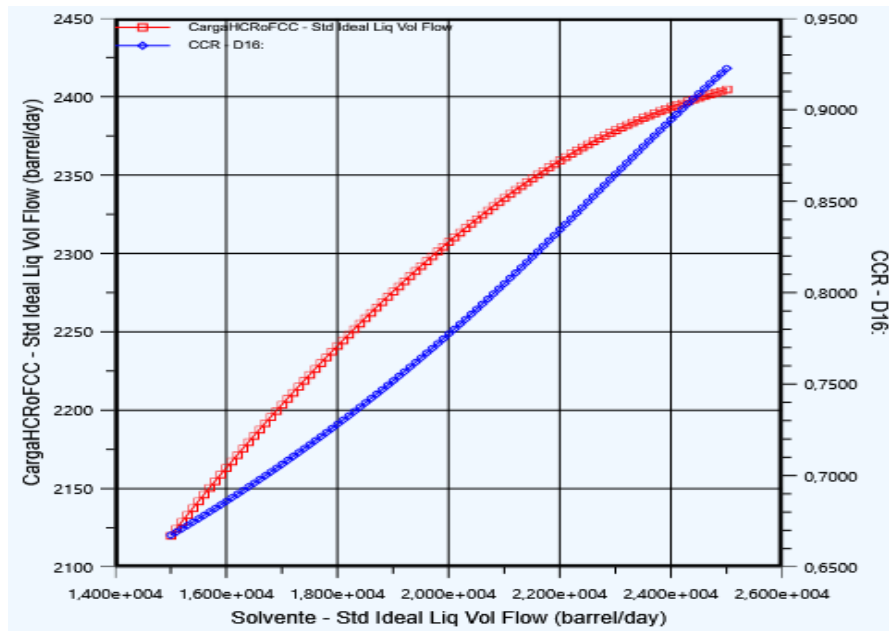


Figura 27. Resultados reportados por la simulación de la U-1000 con carga *slurry* para una composición de 80% de propano en el solvente.

(a) Resultados para flujo de extracto y su contenido CCR



(b) Resultados para el rendimiento

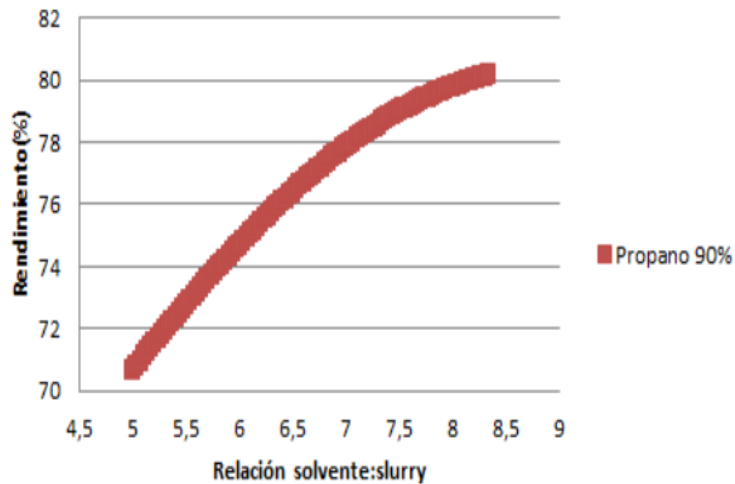
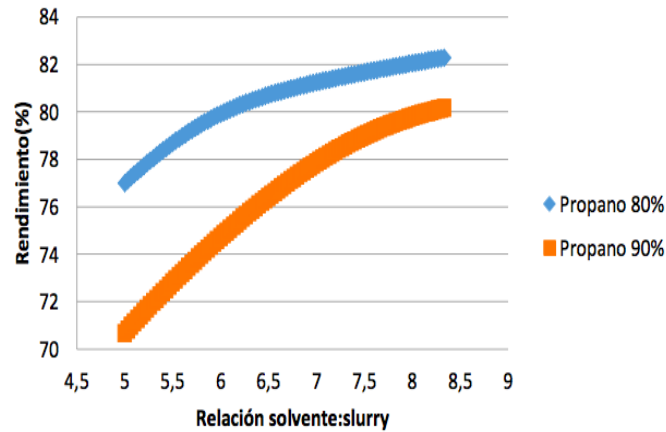
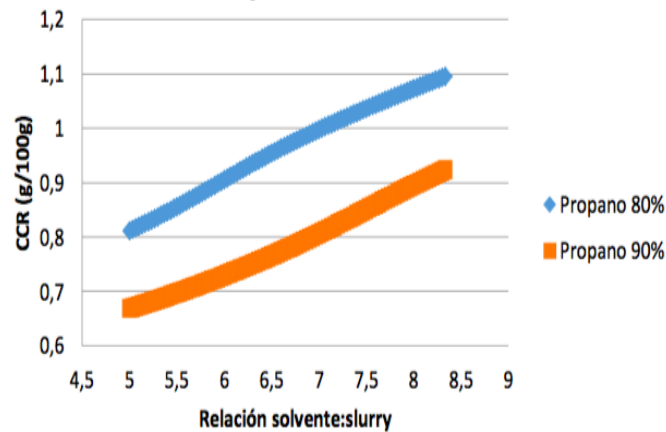


Figura 28. Resultados reportados por la simulación de la U-1000 con carga *slurry* para una composición de 90% de propano en el solvente.



(a) Rendimiento, %



(b) Residuo de carbón Conradson, %wt

Figura 29. Comparación resultados de simulación con los dos escenarios de contenido de propano en el solvente.

Por otra parte, los resultados de la simulación fueron validados a partir de los obtenidos durante el periodo de prueba de la unidad DAP cargando *slurry*. Las Figuras 3.24a-b presentan los gráficos boxplot para el flujo de extracto y el CCR del mismo obtenidos con el periodo de prueba de la U-1000 y los resultados de la simulación según el primer escenario (sección 3.6). Según estas figuras, los valores promedio obtenidos con los resultados de la simulación

concuerdan con los reportados durante el periodo de prueba de la unidad DAP cargando *slurry*. Con esto, la simulación desarrollada corresponde a una herramienta para el análisis de la operación de la unidad U-1000 en estado estacionario.

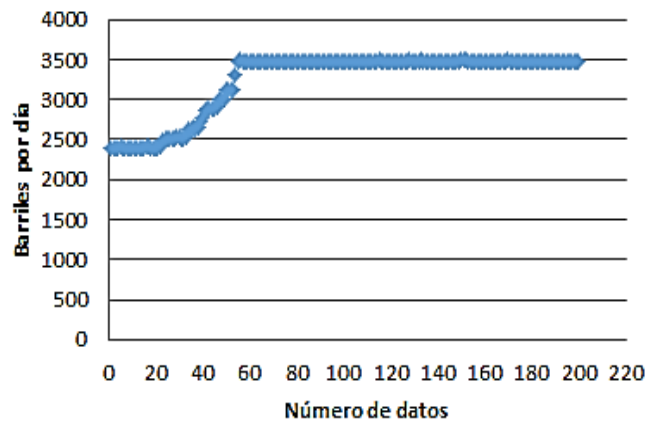


Figura 30. Variación de la carga de *slurry* afluyente a la unidad DAP durante el periodo de prueba.

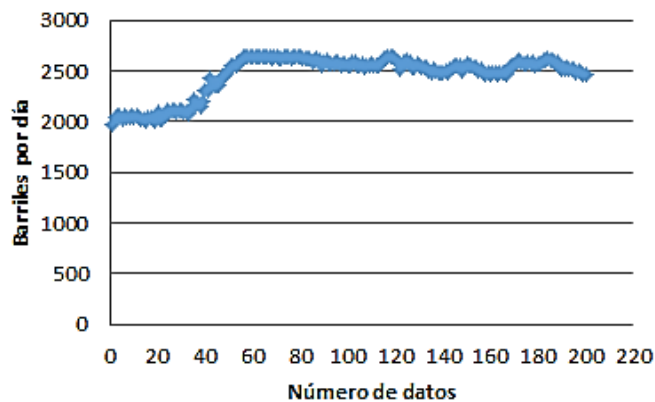


Figura 31. Resultados de flujos de extracto efluente a la unidad DAP durante el periodo de prueba.

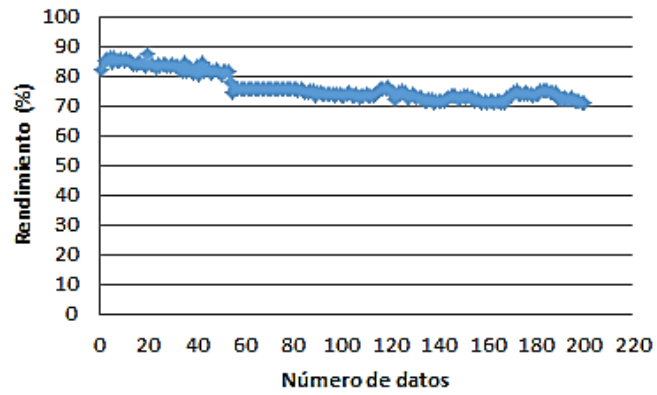


Figura 32. Resultados de rendimiento de la unidad DAP durante el periodo de prueba.

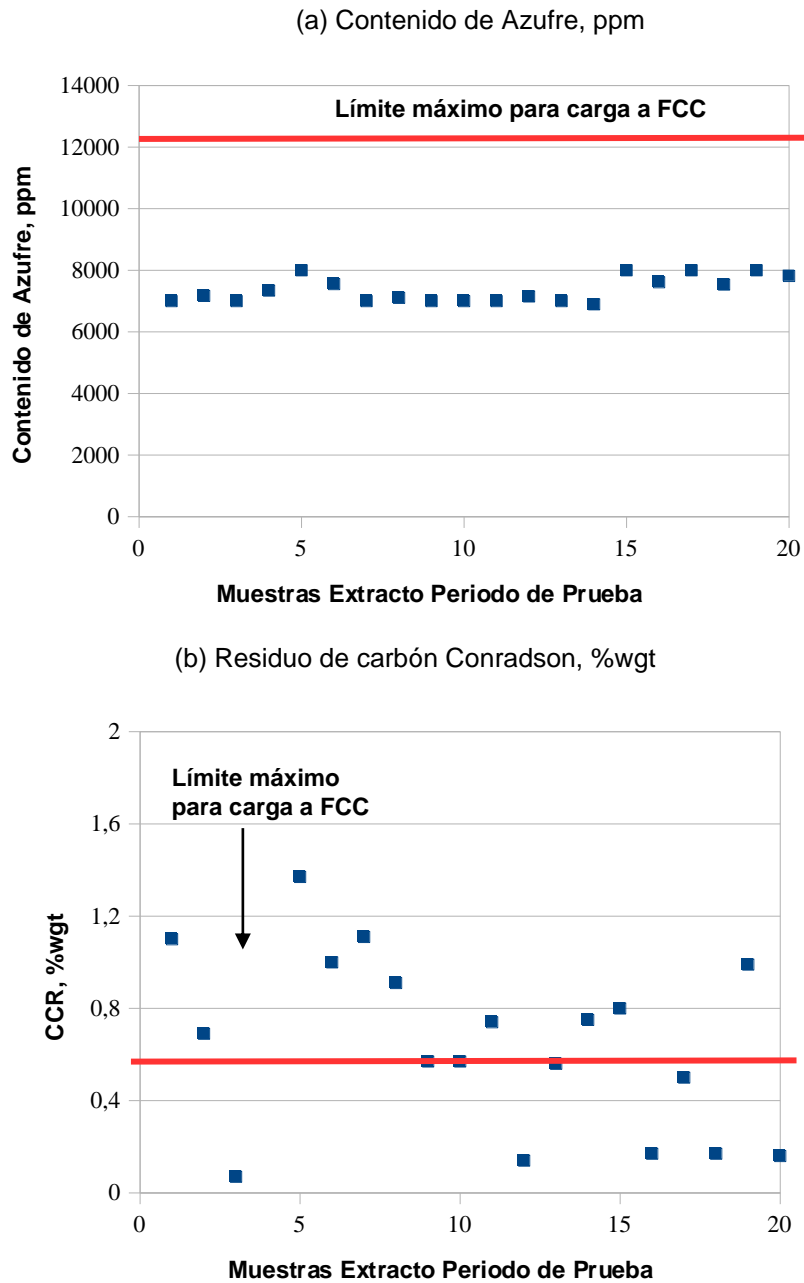


Figura 33. Variación en las propiedades contenido de azufre y CCR para el extracto efluente a la unidad DAP durante el periodo de prueba.

| Componente | Resultado | Unidad | Límites | Fecha y hora de muestreo |
|---------------------------|-----------|------------|---------|--------------------------|
| MICROCARBON RESIDUAL | 0.21 | g/100g | IN | 01/09/2018 12:19:11 p.m |
| NUMERO DE BROMO | 4.20 | g Br2/100g | IN | 01/09/2018 10:21:37 a.m |
| GRAVEDAD API | 20.1 | Grados API | N/A | 01/09/2018 08:48:28 a.m |
| DENSIDAD A 60° F | 932.40 | kg/m3 | N/A | 01/09/2018 08:48:29 a.m |
| AZUFRE | 1 | g/100g | IN | 01/09/2018 11:45:37 a.m |
| AZUFRE EN PPM | 10385 | mg/kg | N/A | 01/09/2018 11:45:38 a.m |
| PTO INICIAL DE EBULLICION | 452.4 | °F | N/A | 01/09/2018 12:53:36 p.m |
| PTO INICIAL DE EBULLICION | 233.6 | °C | N/A | 01/09/2018 12:53:38 p.m |
| 5% vol RECOBRADO | 554.9 | °F | N/A | 01/09/2018 12:53:37 p.m |
| 5% vol RECOBRADO | 307.2 | °C | N/A | 01/09/2018 12:53:38 p.m |
| 10% vol RECOBRADO | 544.7 | °F | N/A | 01/09/2018 12:53:37 p.m |
| 10% vol RECOBRADO | 340.4 | °C | N/A | 01/09/2018 12:53:40 p.m |
| 20% vol RECOBRADO | 716.6 | °F | N/A | 01/09/2018 12:53:37 p.m |
| 20% vol RECOBRADO | 380.3 | °C | N/A | 01/09/2018 12:53:41 p.m |
| 30% vol RECOBRADO | 768.9 | °F | N/A | 01/09/2018 12:53:37 p.m |
| 30% vol RECOBRADO | 409.4 | °C | N/A | 01/09/2018 12:53:41 p.m |
| 40% vol RECOBRADO | 800.7 | °F | N/A | 01/09/2018 12:53:37 p.m |
| 40% vol RECOBRADO | 427.1 | °C | N/A | 01/09/2018 12:53:42 p.m |
| 50% vol RECOBRADO | 837.0 | °F | N/A | 01/09/2018 12:53:37 p.m |
| 50% vol RECOBRADO | 447.2 | °C | N/A | 01/09/2018 12:53:43 p.m |
| 60% vol RECOBRADO | 871.6 | °F | N/A | 01/09/2018 12:53:37 p.m |
| 60% vol RECOBRADO | 460.4 | °C | N/A | 01/09/2018 12:53:44 p.m |
| 70% vol RECOBRADO | 905.1 | °F | N/A | 01/09/2018 12:53:37 p.m |
| 70% vol RECOBRADO | 485.1 | °C | N/A | 01/09/2018 12:53:44 p.m |
| 80% vol RECOBRADO | 942.0 | °F | N/A | 01/09/2018 12:53:37 p.m |
| 80% vol RECOBRADO | 505.6 | °C | N/A | 01/09/2018 12:53:45 p.m |
| 90% vol RECOBRADO | 985.3 | °F | N/A | 01/09/2018 12:53:37 p.m |
| 90% vol RECOBRADO | 629.6 | °C | N/A | 01/09/2018 12:53:46 p.m |
| 95% vol RECOBRADO | 1017.0 | °F | N/A | 01/09/2018 12:53:37 p.m |
| 95% vol RECOBRADO | 547.2 | °C | N/A | 01/09/2018 12:53:47 p.m |
| PTO FINAL DE EBULLICION | 1086.2 | °F | N/A | 01/09/2018 12:53:37 p.m |
| PTO FINAL DE EBULLICION | 588.7 | °C | N/A | 01/09/2018 12:53:47 p.m |
| INSOLUBLES EN N-HEPTANO | 0.01 | g/100g | IN | 01/09/2018 12:19:11 p.m |
| AGUA Y SEDIMENTO | 0.0 | % vol | IN | 01/09/2018 08:48:29 a.m |

Figura 34. Propiedades del flujo de carga a las unidades de ruptura catalítica conteniendo el extracto producido durante la prueba de desasfaltado de *slurry* en la unidad DAP.

Nota. Adaptado de: Ecopetrol S.A

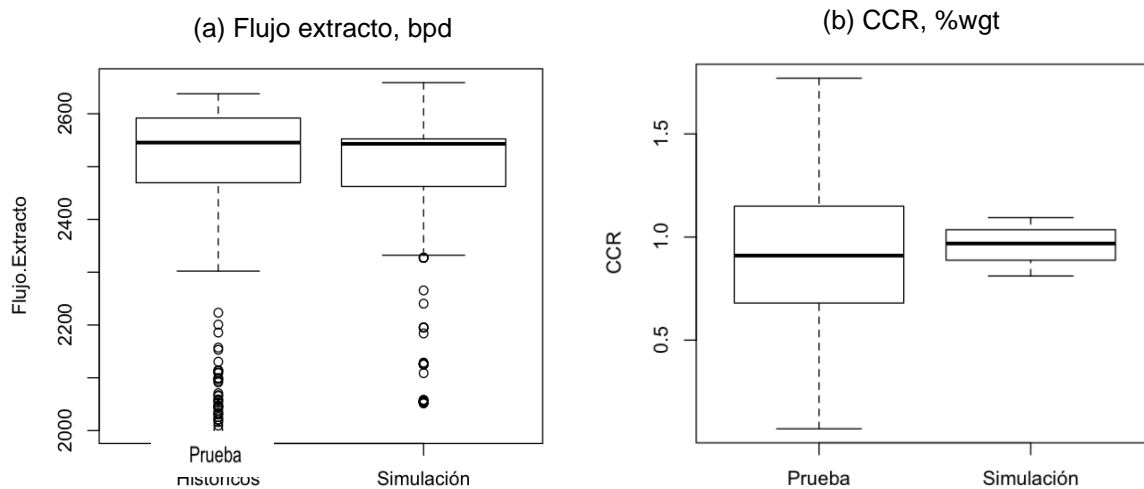


Figura 35. Comparación del flujo de extracto y su contenido de CCR obtenidos con la prueba de desasfaltado de *slurry* en la unidad DAP y la simulación desarrollados en el presente trabajo.

4.7 Margen Neto de la Operación de la U-1000 con Carga *Slurry*

Los valores promedio obtenidos durante el periodo de prueba de la unidad DAP cargando *slurry* fueron considerados para el cálculo del margen neto. El flujo de *slurry* fue establecido en 3225 (Figura 3.19), mientras que el flujo de extracto fue establecido según el rendimiento promedio de 76,3% (Figura 3.21); los costos del flujo de solvente de 16500 bpd no fueron considerados ya que este es recuperado y recirculado durante la operación con bajas pérdidas. La Tabla 3.5 reporta los costos operacionales exhibidos por la unidad DAP durante el año 2018; según esta tabla los costos fijos y los variables de la unidad U-1000 o unidad DAP ascienden a los US \$ 3.2 millones anuales. El cálculo del margen neto de refinación es ilustrado en la Figura 3.25, en donde los ingresos o entradas son ilustradas con color verde, mientras los costos son coloreados de gris. El margen neto corresponde a la diferencia entre los ingresos y los costos especificados en la Figura 3.25.

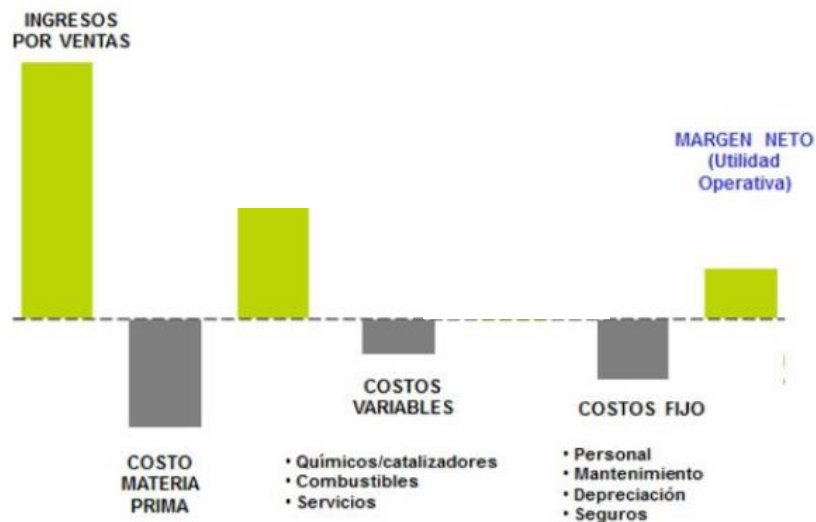


Figura 36. Ilustración ingresos y costos asociados al cálculo del margen neto de refinación.

Por su parte, la Tabla 3.6 presenta los costos de la materia prima, los ingresos por productos finales y el margen neto obtenido con la unidad DAP en operación anual con carga *slurry*. Según esta tabla, el margen neto obtenido del desasfaltado de *slurry* corresponde a US \$ 3.3 millones anuales. Con este balance del margen neto de la unidad de DAP se puede evidenciar que la alternativa de cargar *slurry* para obtener un extracto desasfaltado es viable económicamente. La operación de desasfaltado asigna un mayor valor agregado al *slurry* que el obtenido con su utilización en la obtención de combustóleo. Debido a este impacto positivo en el margen neto de refinación, la GRB estableció la operación de desasfaltado de *slurry* en la unidad U-1000 como un esquema permanente en la refinería; la unidad DAP sigue operando con *slurry* después de la viabilidad técnica y económica mostrada durante el periodo de prueba.

Tabla 13.

Costos operacionales de la planta DAP para el año 2018.

| Costos | | | 2018 |
|---|------------------|--|-------|
| DAP | | | 3,150 |
| Costos fijos | | | 1,327 |
| Gastos laborales | millones USD año | | 0,050 |
| Gastos Generales | millones USD año | | 0,006 |
| Estudios y proyectos | millones USD año | | 0,002 |
| Costos ambientales | millones USD año | | 0,012 |
| SopORTE administrativo interno | millones USD año | | 0,521 |
| SopORTE administrativo externo-Regional | millones USD año | | 0,235 |
| Mantenimiento | millones USD año | | 0,502 |
| Mantenimiento día-día | millones USD año | | 0,502 |
| Mantenimiento Parada de planta | millones USD año | | |
| Costos variables | | | 1,824 |
| Químicos y catalizadores | millones USD año | | 0,017 |
| Combustibles | millones USD año | | 0,975 |
| Servicios industriales | millones USD año | | 0,832 |
| Costos Totales DAP | millones USD año | | 3,150 |
| Total Costos | m USD /A | | 3.2 |

Nota. Adaptado de: Ecopetrol S.A.

Tabla 14.

Margen neto de refinación de la unidad DAP cargando slurry durante el periodo de prueba.

| | | |
|---|----------------|--------------|
| Proyección en tiempo (1 año) | días | 365 |
| Rendimiento promedio de la unidad | % | 76,3 |
| MATERIA PRIMA (SLURRY) | | |
| SLURRY | KB/D | 3,225 |
| VALOR SLURRY (combustóleo) | US\$B | 55,87 |
| COSTO MATERIA PRIMA | MUS\$/A | 65,77 |
| PRODUCTOS FINALES | | |
| Produccion extracto desasfaltado | KB/D | 2,46 |
| Valor del extracto desasfaltado (Gasóleo) | US\$B | 64,05 |
| Produccion de fondos DAP | KB/D | 0,76 |
| Valor fondos DAP (Asfalto) | US\$B | 52,84 |
| INGRESO POR PRODUCTOS | MUS\$/A | 72,27 |
| BALANCE ECÓNOMICO DAP (cargando slurry) | | |
| Margen bruto de refinación DAP | MUS\$/A | 6,50 |
| Costos operacionales de la DAP | MUS\$/A | 3,2 |
| MARGEN NETO DE LA UNIDAD DE DAP | MUS\$/A | 3,30 |

Nota. Adaptado de: Ecopetrol S.A.

5. Conclusiones

- Las pruebas experimentales de desasfaltado de *slurry* con *n*-heptano descartaron el uso de este solvente debido a que los respectivos extractos reportaron cantidades apreciables de catalizador (Al y Si), valores elevados de Ni y Vn, y valores elevados de CCR comparados con lo estipulado en el plan de calidad de gasóleos cargados a craqueo catalítico en la GRB.
- Los resultados en rendimiento y calidad del extracto obtenidos a partir del desasfaltado de *slurry* con propano e isobutano resultaron superiores a los respectivos para el *n*-heptano. El rendimiento obtenido con el isobutano es mayor que el rendimiento obtenido con el propano, independiente de la relación solvente-*slurry*. También, los dos solventes

propano e isobutano generaron extractos con menor contenido de carbón Conradson (CCR) que el *slurry* de partida. Por su parte, los extractos obtenidos exhiben menos contenido de azufre que la carga base; la diferencia en el contenido de azufre es mayor para el extracto obtenido con propano. Respecto a los metales, los extractos resultantes contenidos por debajo de los mostrados por el *slurry* base, especialmente para el contenido de Al y Si. En contenido de insolubles en *n*-C7, los valores obtenidos con los extractos utilizando los dos tipos de solvente y las tres relaciones solvente-*slurry* no presentan diferencias estadísticamente significativas.

- Aunque el solvente propano conduce a menores rendimientos de extracto, las propiedades de este último, especialmente los extractos obtenidos con relaciones propano-*slurry* menores o iguales a 7:1, cumplen con las especificaciones definidas para los afluentes a las unidades de craqueo catalítico; adicionalmente, el propano reporta los mayores niveles de recuperación en proceso industrial. Con lo anterior, los resultados experimentales conducen a la selección del propano en una relación inferior o igual a 7:1 con la carga, como el solvente adecuado para el proceso de desasfaltado del *slurry* producido en las unidades de craqueo catalítico de la GRB.
- La ejecución de la simulación en HYSYS desarrollada en el presente trabajo reproduce los valores de extracto de los históricos de la U-1000. La simulación fue validada con 295 muestras seleccionadas aleatoriamente de los históricos; los resultados de la prueba estadística ANOVA conduce a la aceptación de la hipótesis nula (H_0) de igual de medias, indicando que la simulación desarrollada genera flujos de DAO y rendimientos %vol representativos de la unidad de desasfaltado U-1000.

- Según los resultados de la simulación, la curva de destilación del extracto se encuentra sobre la del *slurry* carga en el intervalo entre 700 y 1000 °F, lo cual concuerda con el caracter principal de gasóleo de este último flujo. La ejecución de la simulación reporta un flujo de extracto de 2380 bpd, con lo cual el rendimiento alcanzado en el desasfaltado de 3000 bpd de *slurry* presenta el valor de 79.3%; este valor de rendimiento resulta superior al reportado en los datos históricos de la U-1000 procesando fondos de vacío.
- La evaluación de la simulación de la U-1000 con carga de *slurry* consideró dos escenarios con contenidos mayoritarios de propano, el primero de 80% y el segundo de 90%. El aumento en el contenido de propano en el solvente vuelve la extracción más selectiva, lo cual mejora las características del extracto con la disminución en su contenido de CCR, a expensas de una disminución en el flujo del mismo extracto; lo anterior coincide con lo obtenido experimentalmente. Aunque el CCR aumenta con el aumento en el flujo de extracto, el valor para esta propiedad cumple los límites establecidos para el uso del extracto en las unidades de craqueo catalítico fluidizado.
- Los resultados de la prueba industrial en la U-1000 indican que el flujo de extracto aumenta con el incremento en la carga de *slurry*, manteniendo un estado cuasi-estacionario entre 2400 y 2600 bpd durante el periodo de estabilidad de la planta, lo cual conduce a valores de rendimiento por debajo del 80%. Por otra parte, la evaluación en las propiedades del extracto condujo a la verificación del cumplimiento de las especificaciones para la carga a las unidades FCC. Con lo anterior, la prueba realizada de desasfaltado de *slurry* con propano utilizando la U-1000 o unidad DAP resultó satisfactoria a nivel operacional. Complementariamente, los resultados de la simulación fueron validados a partir de los obtenidos durante el periodo de prueba de la unidad DAP

cargando *slurry*. Con esto, la simulación desarrollada corresponde a una herramienta para el análisis de la operación de la unidad U-1000 en estado estacionario.

- Los valores promedio obtenidos durante el periodo de prueba de la unidad DAP cargando *slurry* fueron considerados para el cálculo del margen neto. Con estas consideraciones, los costos fijos y los variables de la unidad U-1000 o unidad DAP ascienden a los US \$ 3.2 millones anuales, mientras que el margen neto obtenido del desasfaltado de *slurry* corresponde a US \$ 3.3 millones anuales. Con este balance del margen neto de la unidad de DAP se puede evidenciar que la alternativa de cargar *slurry* para obtener un extracto desasfaltado es técnica y económicamente viable. Debido a los beneficios, la unidad DAP sigue operando con *slurry* después del periodo de prueba.

6. Recomendaciones

Continuar con el análisis de diferentes solventes y sus mezclas en el proceso de desasfaltado del *slurry* en la unidad DAP.

Realizar validaciones adicionales a la simulación en estado estacionario desarrollada en el presente trabajo para asegurar la representación de la operación de la unidad U-1000.

Referencias Bibliográficas

- Ahn, S., Shin, S., Im, S.I., Lee, K.B., Nho, N.S. 2016. Solvent recovery in solvent deasphalting process for economical vacuum residue upgrading. *Korean Journal of Chemical Engineering*, 33, 265-270.
- Brereton, R.G. 2002. *Chemometrics: Data analysis for the laboratory and Chemical Plant. 1st edition*. USA: John Wiley & Sons, Ltd.
- Cabra, J.E. 2005. *Proceso de extracción líquido-líquido aplicado a los procesos de la GRB*. Ecopetrol.
- Cao, F., Jiang, D., Li, W., Du, P., Yang, G., Ying, W. 2010. Process analysis of the extract unit of vacuum residue through mixed C4 solvent for deasphalting. *Chem. Eng. Process.*, 49, 91-96.
- Carrillo, J.A, Cáceres, J., Vela, G., Bueno, H. 1996. Solvente de desasfaltado. *CT&F Instituto Colombiano de petróleo*, 1, 2.
- Castañeda, L.C., Muñoz, J.A.D., Ancheyta, J. 2012. Combined process schemes for upgrading of heavy petroleum. *Fuel*, 100, 110-127.
- Castañeda, L.C., Muñoz, J.A.D., Ancheyta, J. 2011. Comparison of approaches to determine hydrogen consumption during catalytic hydrotreating of oil fractions. *Fuel*, 90, 110-127.
- Correa G. (2004) Proceso de separación y operaciones unitarias. Tomo I, Instituto Politécnico Nacional México pág. 14.
- Delgado, J. 2006. *Asfaltenos. Composición, agregación, precipitación*. Mérida ,Venezuela: Escuela de Ingeniería Química, Universidad de los Andes.

- Ecopetrol S.A., 2010. Manual descripción del proceso de desasfaltado con propano DAP.
- Ecopetrol S.A., 2012. Manual descripción del proceso de la unidad GRB-unidad de cracking UOP II.
- Gillis, D., VanWees, M., Zimmerman, P., Houde, E. 2010. Upgrading Residues to Maximize Distillate Yields with UOP Uniflex Process. *Journal of The Japan Petroleum Institute*, 53, 33-41.
- Gary, G.E.; Handwerk, M.; Kaiser, J. 2007. *Petroleum Refining technology and economics*, fifth edition, CRC press.
- Guo, K., Hailong, L.I., Zhixin, Y.U. 2016. In-situ heavy and extra heavy oil recovery: A review. *Fuel*, 185, 886-902.
- Kovac, M., Movik, G., & Elliott, J. 2006. Upgrade refinery residuals into value-added products. *Hydrocarbon Processing*, 86(6), 57-62.
- Lee, J. M., Shin, S., Ahn, S., Huam, C.J., Lee, K.B., Mun, S., Goo, J.S., Goel, N.J., Nho, N. S. Separation of solvent and deasphalted oil for solvent deasphalting process, *Fuel Processing Technology*, 119, 204-210.
- M. O. Garg, MANOJ Kumar, MANOJ Srivastava, Enhance Refinery Margins by Producing Premium Refinery Products from FCC Slurry Oil, CISR-Indian Institute of Petroleum, October 2013.
- Mahesh Marve, Suyog Salgarkar. A Process for improving aromaticity of heavy aromatic hydrocarbons WO2012120537 A2 September 13 2012.
- Meyer, Robert, (2003) *Handbook of Petroleum Refining Processes*, Third Edition, Mc Graw Hill, United States-New York,.
- Mendenhall, W. and Sincich, T. 1996. *A Second Course in Statistics. Regression Analysis*. Prentice Hall, Fifth Edition, USA.

- Mitchell, D.L. & Speight, J.G. 1973. The solubility of asphaltenes in hydrocarbon solvents. *Fuel*, 52, 149–152.
- Motagui, M., Ulrich, B., & Subramanian, A. (2011). Slurry-phase hydrocracking-possible solution to refining margins. *Hydrocarbon Processing*, 90(2), 37.
- Salazar-Sotelo, D. (2000). Beneficios del proceso de hidrotratamiento de gasóleos de carga a FCC. *Rev. Centro Inv.*, 4, 13-14.
- Shin Sangcheol, AHN Seonju, SOO Ik Im, LEE Ki Bong, NHO Sun Nam, Solvent Recovery in solvent deasphalting process for economical vacuum residue upgrading, *Korean Journal Chemical Engineering*, Volumn 31, page 265-270, 2016.
- Torres Robles Rafael, & Castro Arellano, J. J. (2003). Análisis y simulación de procesos de refinación del petróleo. México: Alfaomega. Pag 14.
- Tung Nguyen Manh, Thuy Nguyen Ngoc, CHO Joungmo, PARK Chulwoo, PARK Sunyoung. Areview on the oil-soluble dispersed catalyst for slurry-phase hydrocracking of heavy oil. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, Volumn 43, pag. 1-12, august 2016.
- Valiente A. & Noriega J. (1993) Manual del Ingeniero químico, Limusa

Apéndices

Apéndice A. Generalidades de MINITAB®

El software MINITAB fue desarrollado inicialmente en 1972 por tres miembros de la facultad de estadística de la Universidad Estatal de Pensilvania. Dra. Barbara F. Ryan, Penn State, y el Dr. Brian L. Joiner, Su objetivo en el desarrollo de MINITAB® fue hacer las estadísticas más interesantes y significativas para los estudiantes. Antes de mediados de la década de 1970, los cursos introductorios de estadística generalmente se enseñaban utilizando pequeños conjuntos de datos inventados, y los estudiantes pasaban una gran cantidad de tiempo haciendo tediosos cálculos en calculadoras electrónicas. Drs. Ryan, Joiner y Ryan querían usar computadoras y software estadístico en su enseñanza, pero los paquetes disponibles en ese momento eran demasiado difíciles de usar en un curso de estadísticas básicas. En respuesta, desarrollaron MINITAB®, un paquete tan fácil de usar. En 1976, Duxbury Press publicó The MINITAB Student Handbook, un libro de texto de los Dres. Ryan, Joiner y Ryan que, por primera vez, mostraron a los instructores cómo integrar el uso de software en sus cursos introductorios de estadísticas.

MINITAB ® es un programa computacional diseñado para ejecutar funciones estadísticas básicas y avanzadas, capaces de proporcionar rigurosos análisis propios de los profesionales estadísticos más exigentes y experimentados. MINITAB® incluye procedimientos para: Estadísticas básica, análisis de gráficas, regresión, análisis de variancia, control estadístico

de procesos, análisis de sistema de medición, diseño de experimentos (DOE), potencia y tamaño de la muestra, multivariado entre otros.

Figura 1x. Ventana de codificación de assays en ASPEN HYSYS.

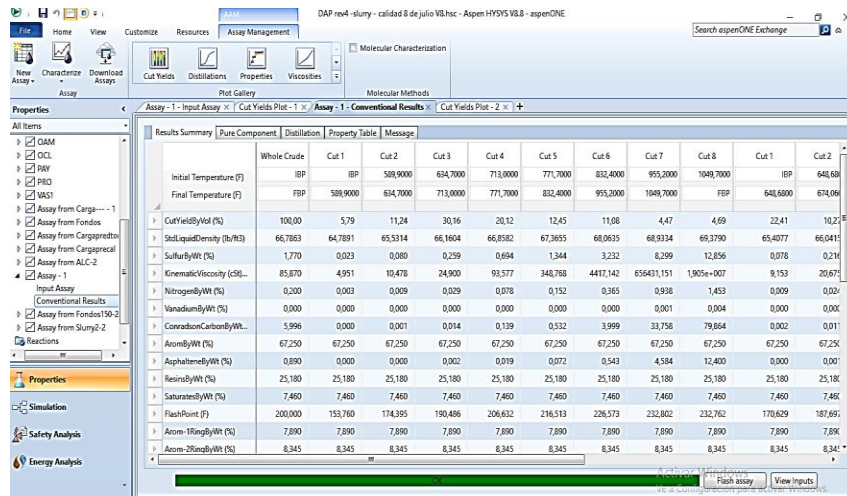
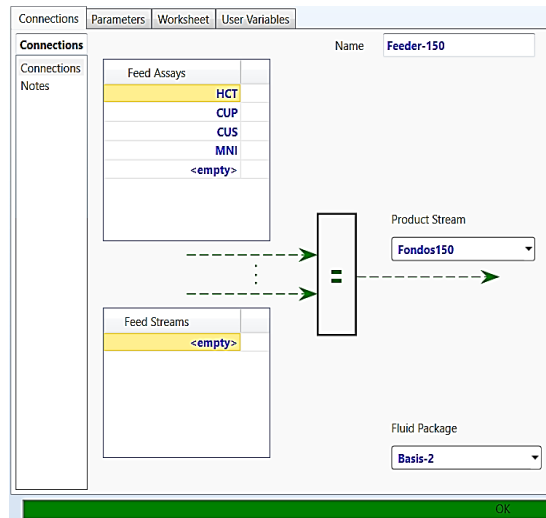


Tabla 1x. Composición volumétrica de los crudos cargados a la unidad U-150.

| CRUDO | Fracción volumétrica |
|-------|----------------------|
| HCT | 0.1000 |
| CUP | 0.1800 |
| CUS | 0.5900 |
| MINI | 0,1300 |

Figura 2x. Objeto *Petroleum Feeder* utilizado en la simulación de la U-1000.

(a) Ventana de codificación.

**Figura 3x.** Objeto *Petroleum Feeder* utilizado en la simulación de la U-1000 (continuación).

(b) Uso en la simulación.

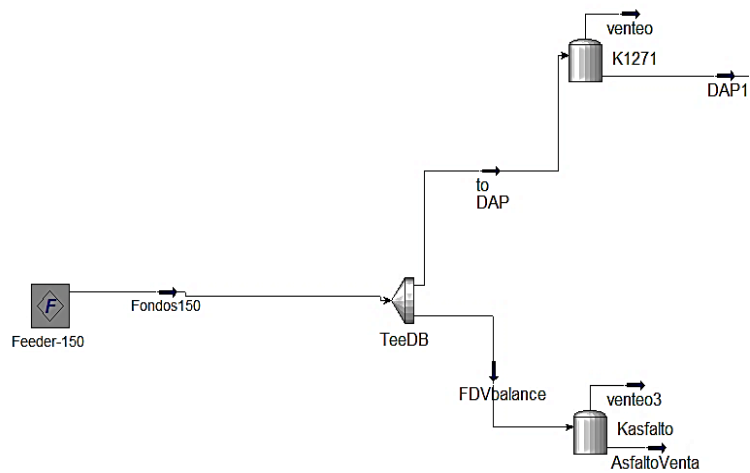


Figura 4x. Composición del solvente usado en la unidad U-1000.

| Component | LiqVol Fractions | Liquid Pha |
|----------------|------------------|------------|
| Hydrogen | 0.0000 | |
| Nitrogen | 0.0000 | |
| CO | 0.0000 | |
| Oxygen | 0.0000 | |
| Methane | 0.0000 | |
| Ethylene | 0.0000 | |
| Ethane | 0.0000 | |
| CO2 | 0.0000 | |
| H2S | 0.0000 | |
| Propene | 0.0021 | |
| Propane | 0.9300 | |
| i-Butane | 0.0265 | |
| i-Butene | 0.0025 | |
| 1-Butene | 0.0024 | |
| 1,3-Butadiene | 0.0000 | |
| n-Butane | 0.0160 | |
| cis-2-Butene | 0.0042 | |
| trans-2-Butene | 0.0054 | |
| Total | 1.00000 | |

Figura 5x. Objetos utilizados en la simulación de la unidad U-1000 en Aspen Hysys. Fuente: Autor.

(a) Sección de extracción

