

Aplicación de solventes parafínicos en el desasfaltado de slurry para la obtención de materia prima reutilizable en el cracking catalítico de Ecopetrol S.A. – Barrancabermeja

Juan Carlos Marín Carmona

Universidad Nacional Abierta y a Distancia “UNAD”

Escuela de Ciencias Básicas e Ingeniería

Programa de Química

Barrancabermeja

2022

Aplicación de solventes parafínicos en el desasfaltado de slurry para la obtención de materia prima reutilizable en el cracking catalítico de Ecopetrol s.a. – Barrancabermeja

Juan Carlos Marín Carmona

Proyecto presentado como requisito parcial para optar al título de Químico

Director

Albeiro Alarcón Valenzuela

Ingeniero de Producción

Asesor UNAD

Rafael Andrés Ramírez Alvarado

I.A MsC. en Ingeniería

Universidad Nacional Abierta y a Distancia “UNAD”

Escuela de Ciencias Básicas e Ingeniería

Programa de Química

Barrancabermeja

2022

Agradecimientos

En primera instancia a Dios.

Al equipo de trabajo de la Coordinación Inspección de Calidad en la Refinería de Barrancabermeja en cabeza del Ing. Álvaro Núñez Vargas y el profesional Albeiro Alarcón. A mis padres por todos los consejos brindados durante este tiempo lleno de sacrificios, donde una llamada y un te quiero subían el ánimo y recordaban el objetivo trazado.

A la universidad Nacional Abierta y a Distancia UNAD, profesores y compañeros de estudio de la escuela de ciencias básicas e ingeniería, quienes contribuyeron satisfactoriamente con mi formación académica, profesional y principalmente como persona.

A mi asesor, el profesor Rafael Andrés Ramírez, quien fue esa guía y luz en mi camino para enfocarme y lograr terminar con éxito el trabajo de grado; su dedicación y acompañamiento fueron fundamental en el proceso de culminación del trabajo de grado.

Resumen

El proceso de desasfaltado con solvente utilizado en la refinería de Ecopetrol S.A. es empleado para producir aceite desmetalizado, el reto radica en encontrar uno o varios solventes, así como la relación correcta solvente-carga que permita desasfaltar el Slurry proveniente de los fondos de las unidades de Cracking. Se realiza a nivel de laboratorio una simulación del proceso de desasfaltado utilizando solventes provenientes de los procesos de refinería como Propano, Butano y una mezcla de ambos. Se logra encontrar una relación óptima de ambos solventes los cuales permiten llevar a cabo el proceso de desasfaltado en el laboratorio bajo condiciones de temperatura y relación de mezcla basados en la literatura, con el fin de obtener un slurry desasfaltado denominado SDA, caracterizado posteriormente mediante destilación simulada, Micro carbón, contenido de Azufre, insolubles en n-heptano y gravedad API; propiedades que determinan la calidad del aceite para su uso como carga al proceso de cracking catalítico.

El slurry proveniente de un tanque de mezcla denominado K-104 previamente caracterizado se mezcló en diferentes relaciones con Propano, Butano y una mezcla de ambos, lográndose obtener la mezcla de solvente ideal para el proceso de desasfaltado 70%propano+30%butano; reproduce la experimentación en el Instituto Colombiano del Petróleo “ICP” donde se logra obtener resultados reproducibles con el laboratorio de Barrancabermeja.

Como base en los resultados obtenidos a nivel de laboratorio se escala a planta piloto el proceso en el ICP con resultados exitosos para la operación. Basados en los resultados previos de laboratorio y de planta piloto se procede a realizar las adecuaciones operativas de la planta para ponerla nuevamente en uso, logrando reproducir los productos esperados por la investigación.

Palabras clave: Aceites, Contaminantes, Hidrocarburos, Industria petrolera, Tecnología química

Abstract

The solvent deasphalting process realized in Ecopetrol S.A. refinery is used to produce a DMO demetallized oil, the challenge lies in finding one or several solvents, as well as the correct solvent-charge ratio that allows deasphalting the slurry coming from the bottoms of the cracking units. A simulation of the desasphalting process is carried out at the laboratory level using solvents from the refinery processes such as Propane- Butane and a mixture. It is possible to find an optimal ratio of both solvents which allow carrying out the deasphalting process in the laboratory under conditions of temperature and mixing ratio based on the literature, to obtain a deasphalted slurry called SDA later characterized by distillation. simulated Micro carbon Sulfur content, insolubles in n-heptane and API gravity properties that determine the quality of the oil for use as a load in the catalytic cracking process.

The slurry from a previously established mixing called K-104 was mixed in different ratios with Propane- Butane and a mixture, achieving the ideal solvent mixture for the deasphalting process 70% propane + 30% Butane. As well as the solvent ratio: Load 8:1 that yielded the best results in quality and process performance. After the experimental design in the laboratory of the Quality Inspection Coordination of the Barrancabermeja Refinery the experimentation is reproduced in the Colombian Petroleum Institute "ICP" where reproducible results will be obtained in Barrancabermeja laboratory.

Based on the results obtained at the laboratory level, the process in the ICP is scaled to a pilot plant with successful results for the operation. Based on the previous results of the laboratory and the pilot plant the operational adaptations of the plant are carried out to put it back into use, managing to reproduce the products expected by the investigation.

Keywords: Oils, Pollutants, Hydrocarbons, Oil industry, Chemical technology

Tabla de Contenido

Introducción.....	10
Planteamiento del Problema.....	12
Justificación.....	16
Objetivos.....	17
Objetivo General.....	17
Objetivos Específicos.....	17
Capítulo 1. Marco Referencial.....	18
Marco Teórico.....	18
Principales Procesos de Refinación.....	21
El Desasfaltado con Disolventes.....	27
Tipos de Solventes.....	28
Proceso de Desasfaltado.....	30
Capítulo 2. Metodología.....	34
Diseño Metodológico.....	34
Tipo de Estudio.....	34
Enfoque de Estudio.....	34
Método de Investigación.....	35
Técnicas de Recolección de Datos.....	35
Muestreo.....	35
Diseño de Experimentos.....	37
Capítulo 3. Resultados.....	39
Aplicación del Proceso de Desasfaltado.....	39

Diseño del Sistema de Desasfaltado.....	39
Equipamiento para la Realización de Procesos de Extracción.....	40
Construcción del Prototipo.....	43
Identificación Ventanas Operativas.....	47
Calidad de la Carga en Cracking.....	48
Resultados del Slurry Desasfaltado.....	64
Gravedad °API.....	64
Contenido de Carbón.....	67
Contenido de Metales.....	69
Azufre.....	74
Insolubles en N-heptano (Asfaltenos).....	76
Conclusiones.....	80
Recomendaciones.....	82
Glosario.....	83
Referencias.....	90
Anexos.....	95

Lista de Figuras

Figura 1 Operaciones de refinación	19
Figura 2 Esquema de refinación en refinería de Conversión o Craqueo	21
Figura 3 Principales procesos de refinación	22
Figura 4 Esquema típico de una unidad desasfaltado para tratamiento de fondos de vacío	23
Figura 5 Esquema típico de una Unidad Craqueo catalítico	25
Figura 6 Diagrama de flujo desasfaltado con propano	31
Figura 7 Diagrama de proceso desasfaltado con propano	32
Figura 8 Recipiente de mezclado vs. mezclador industrial.....	42
Figura 9 Proceso en un mezclador-sedimentador	43
Figura 10 Sistema propuesto de desasfaltado	44
Figura 11 Baño de calentamiento a 60°C	45
Figura 12 Bala y Agitador con Impurezas Producto del Desasfaltado	46
Figura 13 Sistema de Rotoevaporación para eliminación de trazas de solvente en el aceite	46
Figura 14 Muestra de Hidrocarburo luego del proceso de desasfaltado	47
Figura 15 Cromatograma butano OrtoFlow T556 fondo.....	52
Figura 16 Cromatograma propano OrtoFlow T564 fondo.....	53
Figura 17 Evidencia fotográfica de la realización de las mezclas de gases (archivo particular)..	56
Figura 18 Resultados Cromatograma Gas mezcla relación Propano Butano	60
Figura 19 °API a 60°F luego del proceso de desasfaltado.....	65
Figura 20 Disminución del contenido de Microcarbon luego del proceso de desasfaltado.....	68
Figura 21 Contenido de metales en el aceite desasfaltado.....	71
Figura 22 Disminución del contenido de azufre	74

Lista de Tablas

Tabla 1 Clasificación de las refinerías	20
Tabla 2 Métodos estándar para muestreo de hidrocarburos líquidos y gaseosos	36
Tabla 3 Metodologías ASTM empleadas en el desarrollo de las fases.....	38
Tabla 4 Caracterización de muestras a desasfaltar	49
Tabla 5 Caracterización de gases butano y propano	50
Tabla 6 Mezcla teórica según resultados de gases individuales	55
Tabla 7 Cálculos mezcla teórica de gases.....	55
Tabla 8 Cálculos teóricos Vs los pesos reales en mezcla	58
Tabla 9 Caracterización de Gas mezcla relación Butano-Propano.....	59
Tabla 10 Ejemplo cálculos carga-gas	62
Tabla 11 Relación Gas-Carga usado en el proceso de desasfaltado	63
Tabla 12 Valores de gravedad API a 60°F	66
Tabla 13. Contenido de Microcarbon luego del proceso de desasfaltado.....	68
Tabla 14 Metales PPM.....	71
Tabla 15 Contenido de metales posterior al proceso de desasfaltado.....	72
Tabla 16 Contenido de azufre en el aceite desasfaltado (SDA).....	75
Tabla 17 Disminución en el contenido de insolubles (asfáltenos).....	77

Introducción

El presente trabajo tiene como eje principal el desarrollo de un proceso de desasfaltado aplicando una extracción liquido-liquido al slurry proveniente de los fondos de las plantas de cracking, tomando gases licuados de refinería como solvente de extracción, lo anterior nos permite obtener un aceite desasfaltado con bajo porcentaje de impurezas o contaminantes, el cual se convertiría en materia prima para ser utilizado como carga hacia el proceso de cracking catalítico en la refinería de Ecopetrol; todo esto en pro de aumentar la producción de diésel y gasolina.

En los diferentes procesos de una refinería siempre está presente la evaluación de su eficiencia y la optimización de los recursos, en donde se vean todas las incidencias de los diferentes procesos como un todo y se tomen decisiones que mejoren las técnicas y redunden en resultados que agreguen valor y aporten al margen de refinación.

En la actualidad, la Refinería de Barrancabermeja utiliza el Slurry proveniente de las unidades de Cracking para la preparación de combustóleo “Combustible residual para embarcaciones marítimas” el cual tiende a disminuir la demanda debido a las altas cantidades ofertadas en el mercado internacional, y a sus restricciones ambientales mediante la implementación del convenio MARPOL “Convenio internacional para prevenir la contaminación por los buques”, es el principal convenio internacional que versa sobre la prevención de la contaminación del medio marino por los buques a causa del uso de contaminantes al medio ambiente presentes en el combustible marítimo. Minimizar la producción de combustóleo, y de paso darle mayor valor a los componentes utilizados en su preparación haciendo uso de la planta DAP (desasfaltado con Propano) que se encuentra inactiva hace más de dos años ante la ausencia de carga dada la declinación de crudos livianos, es el reto fundamental de la investigación; En

ella se propone aplicar un proceso de purificación del slurry a nivel de laboratorio para luego implementarlo a nivel industrial, que haga posible encontrar el o los solventes ideales que permitan realizar una extracción líquido-líquido con un porcentaje de rendimiento de aproximadamente el 70% , con el fin de obtener un aceite desasfaltado con características especiales, las cuales lo conviertan en materia prima con destino a la unidad de cracking catalítico para ser convertido finalmente en Diésel y gasolina; así mismo obtener como subproducto de la reacción un aditivo para la preparación de asfalto calidad Premium.

Se busca un porcentaje de rendimiento cercano al 70% con el fin de mantener un equilibrio entre el porcentaje de extracción y la calidad del aceite obtenido. La planta de desasfaltado de fondos de vacío parafínico mantenía este límite de rendimiento obteniendo la calidad deseada de los productos, se toma como base este porcentaje para simular todo el proceso.

Planteamiento del Problema

En la Refinería de Barrancabermeja el crudo (materia prima) se transforma de manera secuencial a través de las diferentes unidades. El proceso empieza con la recepción de crudo diario, el cual es desalado y deshidratado para llevarlo a las torres de destilación Atmosférica y de Vacío para obtener: Gases, Naftas, Jet, Diésel, fondos de Vacío, gasóleos livianos y pesados que se convierten en la carga para el proceso de Craqueo Catalítico.

El proceso de Cracking utiliza limitadas condiciones de operación como temperatura y catalizadores selectivos para realizar la conversión de los gasóleos a productos valiosos como gasolina y diésel. Las unidades de craqueo catalítico tienen una eficiencia del 60%, es decir, que por cada barril de gasóleo tan solo se craquea efectivamente 0.6 barriles, quedando 0.4 barriles aun con fracciones craqueables a gasolina, jet y diésel que se van como residuo al subproducto denominado Slurry el cual se utiliza para la preparación de Fuel Oil o combustóleo que posee un precio comercial inferior al de los productos craqueados. El Slurry, a pesar de poseer aún el 40% de estos productos que se pueden transformar en compuestos valiosos, no es posible cargarlo nuevamente al proceso catalítico debido a su alto contenido de productos insolubles en n-heptano (asfáltenos), carbón corradson y metales (Cerutti, 2012).

El slurry es un aceite altamente aromático o refractario con una densidad de 1 a 15 °API que se deriva de las unidades de Craqueo Catalítico Fluidizado (FCC) de la Refinería de Ecopetrol S.A en Barrancabermeja.

El slurry constituye la fracción más pesada y la corriente de menor valor producida en las unidades FCC y su calidad varía de acuerdo con diferentes factores como el tipo de catalizador, el nivel de conversión de la planta y la naturaleza del crudo.

En el proceso siempre se buscarán las condiciones para aumentar los niveles de extracción de los crudos sin olvidar establecer condiciones que limiten la cantidad de carbón y asfáltenos en los gasóleos extraídos ya que afectarían el nivel de conversión en las unidades de craqueo e hidro-craqueo catalítico (Wauquier, 2004). La criticidad de operación con los catalizadores utilizados en refinería no permite cargar gasóleos con altos contenidos de asfáltenos porque promueven la formación de carbón con el aumento de presión y temperatura dentro de los reactores, entonces ese gasóleo sin extraer se va a la corriente de fondos de vacío los cuales poseen un menor valor (Akbarzaseh, 2007).

Otro caso similar sucede en la planta de procesamiento de fondos, la cual es una unidad de extracción con solvente a contraflujo, donde se obtienen fondos de vacío extrapesados y un aceite desmetalizado denominado DMO, el cual se puede cargar a las unidades de craqueo catalítico con ciertas restricciones debidas a su composición con altas cantidades de carbón y asfáltenos. Cabe recordar que las unidades de craqueo se ven afectadas con estos contaminantes, esta corriente con cerca del 30% de productos craqueables no se puede cargar totalmente y es necesario dosificar en pequeñas cantidades con el gasóleo proveniente de las unidades procesadoras de crudo, lo que hace que siempre existan inventarios de DMO y por consecuencia restricción de producción para la planta procesadora de fondos (Corredor et al., 2007).

En la actualidad, la Refinería de Barrancabermeja utiliza el Slurry proveniente de las unidades de cracking para la preparación de combustóleo, el cual tiende a disminuir la demanda debido a las altas cantidades ofertadas en el mercado internacional y a sus restricciones ambientales. Minimizar la producción de combustóleo, y de paso darle mayor valor a los componentes utilizados en su preparación haciendo uso de la planta DAP “Desasfaltado con

Propano” esta se encuentra inactiva hace más de dos años ante la ausencia de carga dada la declinación de crudos livianos.

Por los antecedentes descritos y por la necesidad de aprovechar las propiedades valiosas del slurry, la presente investigación está encaminada a lograr el mejoramiento de las características fisicoquímicas del slurry posterior a un proceso de desasfaltado con mezcla de solventes parafínicos (Butano-Propano) encaminado a la producción de un aceite “gasóleo” como carga hacia Cracking.

Utilizar todo el slurry que produce las unidades de Craqueo Catalítico y convertirlo en un aceite limpio con un rendimiento de extracción superior al 60% logrará reducir la producción de combustóleo en la Refinería y aumentaría la producción de Diésel considerablemente.

Las ventajas de mejorar la calidad del slurry se pueden enunciar de forma secuencial en un sin número de beneficios que va desde el aumento de la eficiencia (conversión) de las unidades, hasta lograr mayor estabilidad en el proceso por disminución de fluctuaciones en la calidad de sus cargas, principalmente por contaminantes como: asfáltenos, metales y carbón corradson. Toda esta mejora se da por el reemplazo del DMO que actualmente se carga a Cracking por Slurry desasfaltado, el cual estará libre de contaminantes, logrando aumentar el proceso de conversión de la unidad.

El implementar un proceso mejorado de desasfaltado con solventes también permitirá estudiar la viabilidad de rediseñar el proceso de extracción en la unidad de procesamiento de fondos, cambiando condiciones operativas y tipos de solvente, todo encaminado hacia la producción de un DMO más limpio que tenga menos restricciones al momento de ser dosificado con gasóleo hacia la unidad de Craqueo.

Poner en marcha la unidad de desasfaltado de fondos parafínicos es otro reto alineado a la propuesta; una planta que se encuentra en desuso por las propiedades que deben tener la carga y la carencia de conocimiento de esta. Por lo tanto, se pretende diseñar e implementar un proceso integro con diferentes alternativas a una de las mayores problemáticas de la Refinería de Barrancabermeja.

¿Es posible generar una materia prima para carga a la unidad de cracking catalítico a partir del desasfaltado de slurry con una mezcla de gases butanos-propanos?

Justificación

La refinería de Barrancabermeja es considerada de acuerdo con su estructura y diseño una refinería de mediana conversión, es decir, este tipo de refinerías apenas podrían aprovechar el 85% máximo de transformación de la carga de crudo en productos valiosos.

Actualmente la refinería mediante los procesos de craqueo catalítico produce slurry como residuo en las cuatro plantas de cracking existentes, esta corriente es posteriormente mezclada con el combustóleo, combustible utilizado para las embarcaciones marítimas; con el fin de disminuir su viscosidad para el transporte. Este combustible es de bajo costo lo cual no es económicamente viable para la refinería, pero en la actualidad de acuerdo con el porcentaje de conversión de esta se hace necesario mientras no existan mejores procesos que aumenten el margen de refinación.

La elaboración de un proceso de desasfaltado en la refinería de Barrancabermeja, permitirá mejorar el margen de refinación aumentando el inventario de producción de diésel, mediante la purificación del slurry proveniente de las unidades de cracking catalítico, ya que puede generar diferentes aportes a la compañía como lo son:

- Generar materias primas.
- Poner en marcha una planta en desuso por falta de carga.
- Aumentar la producción de combustibles.

Objetivos

Objetivo General

Implementar un diseño para el proceso de purificación de slurry mediante el desasfaltado con la mezcla propano: butano en la refinería de Barrancabermeja, para generar valor agregado en la cadena productiva de hidrocarburos.

Objetivos Específicos

Caracterizar mediante pruebas fisicoquímicas el slurry proveniente de la unidad de cracking para el establecimiento de las pruebas y procesos necesarios para la purificación de este.

Diseñar un proceso para la purificación de slurry que permita el desarrollo de nuevas líneas de producción para la diversificación de la cadena de valor en la industria petrolera.

Aplicar el proceso de desasfaltado que permita la purificación del slurry para su posterior uso como materia prima.

Identificar las ventanas operativas del aceite obtenido en la purificación para su reincorporación en el proceso de cracking.

Capítulo 1. Marco Referencial

Marco Teórico

El proceso de refinación es el conjunto de operaciones unitarias para la transformación del petróleo crudo en productos valiosos. Las modificaciones en masa, composición química y mezclas de diferentes matrices obtenidas de subprocesos se destilan o separan para hacerlos más útiles, en estos procesos es común encontrar el rediseño de sistemas de calentamiento, mezclado, enfriamiento, aumento o disminución de presión, e incluso propiciación de reacciones químicas que alteren su cinética y den vía libre a mejores resultados.

Es así como en los diferentes procesos en una refinería siempre está presente la evaluación de su eficiencia y la optimización de los recursos, revisando cada uno de los diferentes procesos de forma particular y grupal para tomar decisiones que mejoren las técnicas y redunden en resultados que agreguen valor y aporten al margen de refinación (Guerrero, 2017).

La refinería convierte el petróleo crudo y produce una cantidad de derivados a través de una serie compleja de reacciones químicas y cambios físicos como se muestra en la figura 1.

Figura 1*Operaciones de refinación*

Fuente. Elaboración propia, con base en PRO, Math. Introducción a la refinación del petróleo.

A lo largo de la historia el proceso de refinación se iniciaba directamente en los campos de producción, sin embargo, debido a factores económicos y estratégicos, se permitió transportar masivamente el crudo hasta las zonas de gran consumo y construir refinerías en los países industrializados. De acuerdo con las necesidades de consumo de cada país, se fue adaptando el proceso de refinación durante su desarrollo centrando sus esfuerzos en aumentar el índice de productos valiosos aprovechando, mejorando o cambiando cada proceso (Pujro, 2014).

Un ejemplo de ello ocurre en el proceso denominado craqueo catalítico fluidizado (FCC) en donde los residuos tienen mayor cantidad de metales contaminantes, aromáticos polinucleares, especies con heteroátomos y grupos macromoleculares complejos, ocasionando que las refinerías deban volcar su mirada a repensar sus procesos y establecer mejoras que permitan aumentar su eficiencia para producir menores fracciones de productos no valiosos. Esta situación provoca una creciente demanda para utilizar cortes residuales y la evaluación en diversos aspectos del proceso (Pujro, 2014). Es así como, en la actualidad a nivel mundial se

enmarca el proceso de refinación en la capacidad que tienen las refinerías en convertir el petróleo en productos más valiosos, de consumo masivo, seguro y amigable con el medio ambiente.

El International Council On Clean Transportation (ICCT) en su publicación de introducción a la refinación del petróleo y producción de gasolina y diésel con contenido ultra bajo de azufre (Pro, 2011), clasifica a las refinerías de acuerdo con su esquema y complejidad así:

Tabla 1

Clasificación de las refinerías

Configuración	Complejidad	
	Categoría	Rango
Topping	Low	<2
Hydroskimming	Moderate	2--6
Conversión	High	6--12
Deep	Very	>12
Conversión	High	

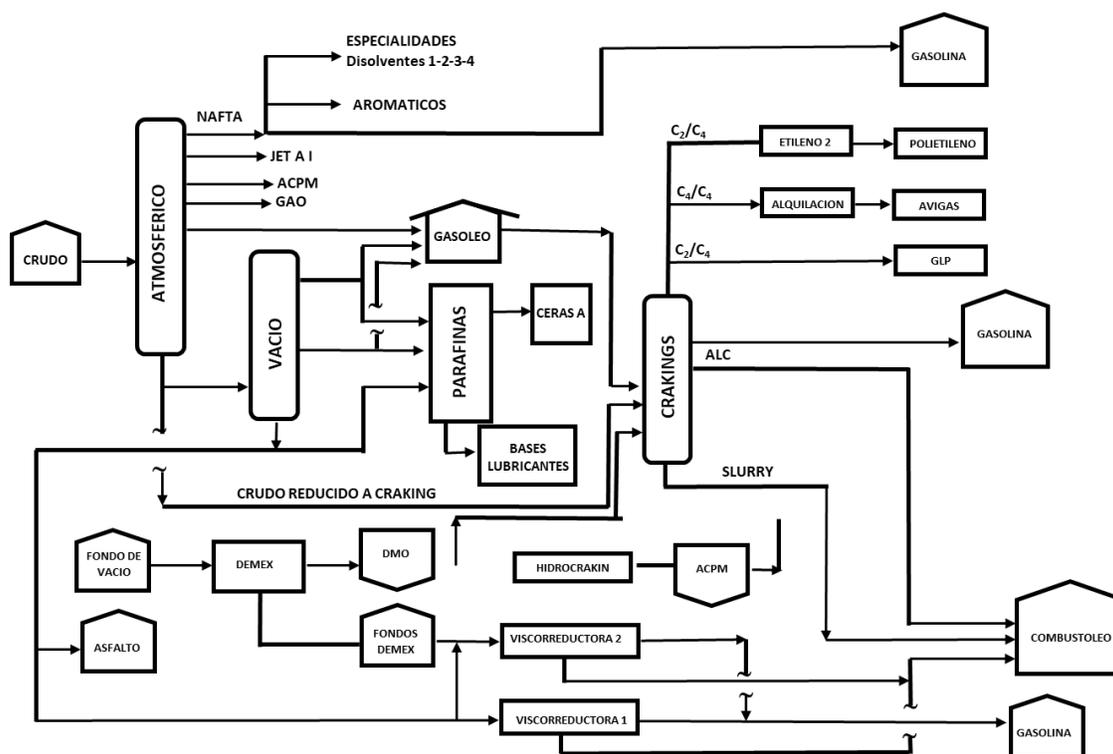
Nota. Tomado de PRO, Math.

De acuerdo con la Tabla 1, la refinería de Barrancabermeja se clasifica en una refinería de conversión (o craqueo) en la que se incluyen no sólo todos los procesos presentes en las refinerías con esquema de hydroskimming, sino también, y lo que es más importante, el craqueo catalítico y/o hidrocrqueo. Estos dos procesos de conversión transforman las fracciones de petróleo crudo pesado (principalmente gasóleo), las cuales tienen altos rendimientos naturales en la mayoría de los petróleos crudos, en flujos de refinación liviana que se añaden a la gasolina, combustible pesado, diésel y materias primas de petroquímicos. Las refinerías de conversión tienen la capacidad de mejorar los patrones de rendimiento natural de los crudos que procesan,

según lo necesario para satisfacer las demandas de mercado de productos livianos. Sin embargo, éstas aún elaboran (ineludiblemente) productos pesados, de bajo valor, como el combustible residual y el asfalto. Se parte de esta base para conocer más a fondo la refinería y conocer sus necesidades de proceso.

Figura 2

Esquema de refinación en refinería de Conversión o Craqueo



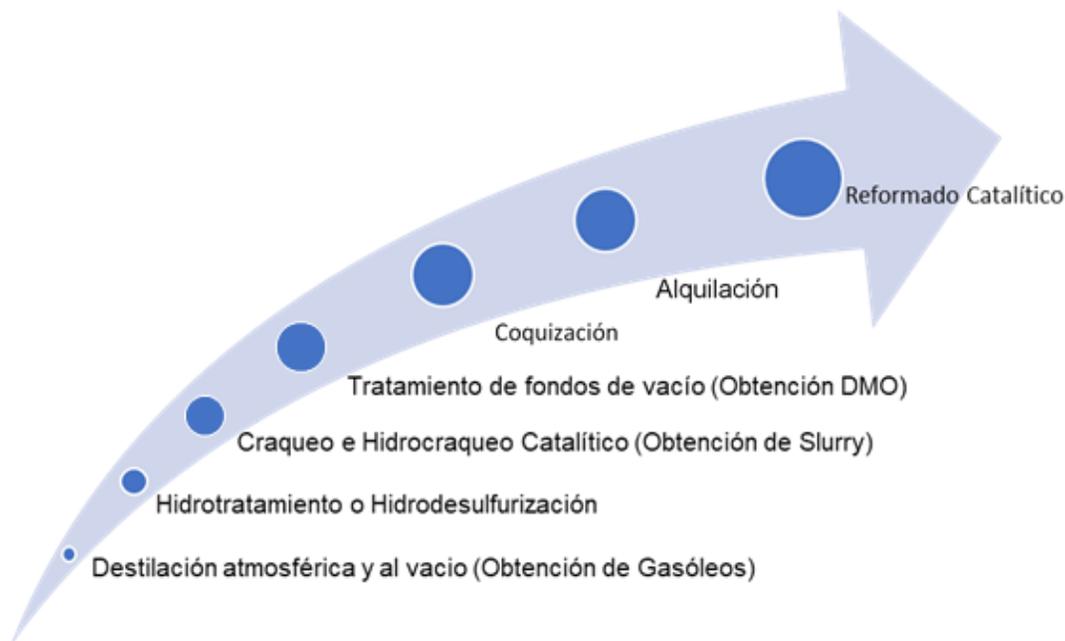
Nota. Tomado del Mapa de procesos GRB Ecopetrol S. A.

Principales Procesos de Refinación

Una refinería de acuerdo con su clasificación está compuesta por una serie de procesos interdependientes entre sí, como lo muestra la figura 3, que permiten el procesamiento del petróleo crudo para obtención de productos valiosos.

Figura 3

Principales procesos de refinación



Unidad de Tratamiento de Fondos. Las unidades de tratamiento de fondos poseen dos líneas de producción de acuerdo con el tipo de fondo que tenga como carga:

Fondo Parafínico. Este tipo de fondos de vacío poseen características adecuadas para producción de bases lubricantes debido a su alto contenido de parafina debido a la naturaleza del crudo del cual fue obtenido, a los cuales se les aplica un proceso de desasfaltado para obtener un producto denominado DAO para la producción de "Bright stock" para luego hidrogenar y sacar las bases lubricantes.

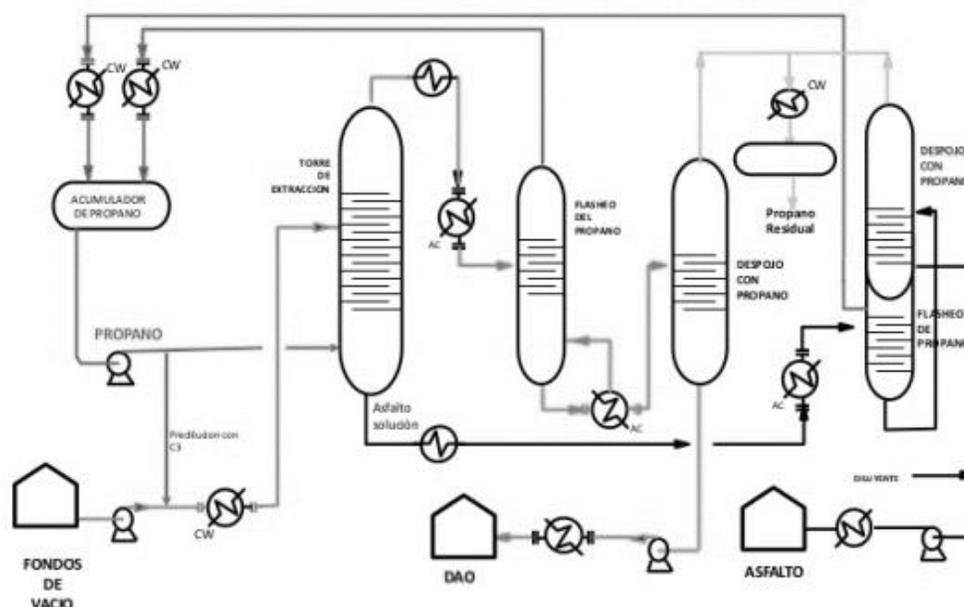
Fondo Mezcla. Como su nombre lo indica, este tipo de fondos de vacío se obtienen de la destilación de mezclas de crudos menos parafínicos, más de carácter nafténicos y/o aromáticos que luego son destilados en el proceso de topping. Estos fondos de vacío al momento de

desasfaltar, producen el DMO, el cual es un producto de carga a Cracking previamente hidrogenado.

Este proceso de tratamiento de fondos se realiza con gas propano a contracorriente dentro de una columna de extracción líquido-líquido como se muestra en la figura 4 o dentro de mezcladores decantadores (Torres y Picón, 2012).

Figura 4

Esquema típico de una unidad desasfaltado para tratamiento de fondos de vacío



Fuente. Mapa de Proceso Demex Ecopetrol

Unidad de Craqueo Catalítico. Proceso que consiste en someter a las moléculas de hidrocarburos (de los gasóleos o mezcla de gasóleos) más grandes con propiedades más complejas y pesadas, en moléculas más pequeñas y simples. Se lleva a cabo mediante el uso de catalizadores y aumento de temperatura que propicie de manera controlada el craqueo térmico de las cadenas de carbono ramificadas más grandes en cadenas mucho más pequeñas. La utilización

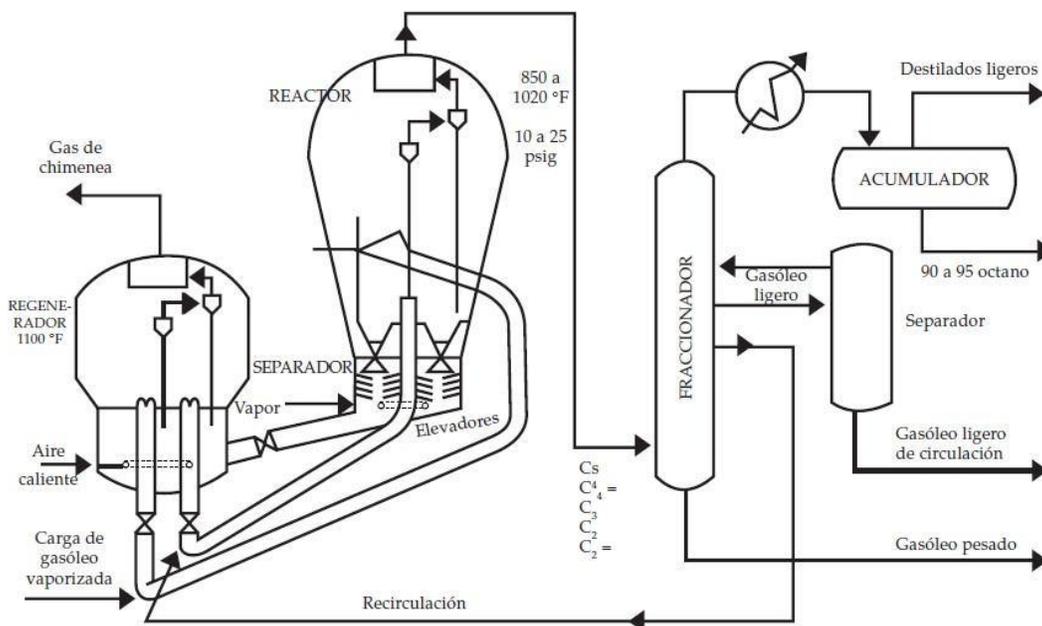
de este proceso permite obtener más gasolina y productos importantes como Jet y Diesel, como otros productos como Aceite liviano de ciclo o ALC, aceite pesado de ciclo o APC y SLURRY que también tienen aplicaciones diversas en la industria del petróleo, aumentando de este modo el rendimiento de productos valiosos.

Por diseño, las unidades de craqueo necesitan que las cargas de gasóleo posean un rango de contenido de carbón ya que las reacciones que dan lugar dentro del reactor generan depósitos sobre la superficie del catalizador el cual reacciona y da lugar al craqueo por temperatura, pero dicho carbón no puede superar los rangos establecidos debido a que puede causar el aumento indiscriminado de la temperatura lo cual haría colapsar el sistema del reactor, Por tanto, cargar slurry desasfaltado permite contar con una carga limpia de impurezas para el reactor logrando aumentar la eficiencia de este.

A continuación, se presenta el esquema de operación de la unidad de crackeo catalítico en el cual se obtiene como residuo el slurry que será desasfaltado posteriormente para volver a cargarlo a la unidad.

Figura 5

Esquema típico de una Unidad Craqueo catalítico



Fuente. Mapa de procesos Cracking II Ecopetrol S.A

Como lo muestra la Figura 5, dada las reacciones de craqueo térmico catalítico, se obtienen las fracciones del rango de ebullición intermedio (gasóleo, nafta pesada y destilados) los cuales se extraen de la sección intermedia de la torre como corrientes laterales y se envían a las operaciones de hidrotratamiento para su empleo como queroseno, gasóleo diésel, fuel y Jet. Algunas de estas fracciones líquidas se separan y se devuelven a la torre como corrientes de reflujo descendentes para rectificación de los cortes en los productos. Las fracciones pesadas, de alto punto de ebullición, alto contenido de aromáticos y alto peso molecular (denominadas residuos o Slurry), que permanecen en el fondo de la torre, se utilizan para la preparación de Fuel Oíl o combustóleo.

De modo que si se postulan iniciativas de aprovechamiento y mejora de las corrientes de menor valor, serán el punto de apoyo para mover el mundo de la refinación a mayores márgenes

por barril producido, así como Devard (2008), establece que la demanda a nivel mundial de los combustibles residuales y con alto contenido de contaminantes como metales y azufre, deben ser tratados y/o utilizados en las unidades de craqueo térmico para sacarles mayor provecho y producir menos Fuel Oil, mediante tratamientos o mezclas previas para su utilización adecuada y sin afectar las unidades de FCC, demostrando que una vez más procesos alternos pueden marcar la diferencia entre producir sobre el diseño a producir fuera del diseño en condiciones seguras de operación .

Quienes deciden invertir en nuevas refinerías se enfocan en tecnologías que facilitan el mundo de quien refina crudo, pero no se han centrado en estudiar procesos que habilitarían mejoras y aumentos en rendimientos de las unidades existentes en refinerías de conversión o craqueo sin inversión significativa, al igual que De la puente et al. (1997) quien expone que el proceso de craqueo catalítico fue desarrollado e industrializado en la década de 1940, y a lo largo del tiempo ha sufrido diferentes modificaciones y mejoras en cuanto a su tecnología y al catalizador empleado, incrementando su eficiencia, los beneficios económicos, y la atención a las demandas específicas de cada refinería, siendo este el camino a estudiar y conocer a fondo cada proceso y agregar valor sin grandes inversiones.

Un ejemplo de esto es lo conseguido por Anand Subramanian, Raymond Floyd, Odette Eng (2007) quien propuso extraer del aceite en suspensión (slurry) su material asfáltico por medio de un proceso de extracción con disolventes, este Slurry desasfaltado se carga como materia prima a cracking, siendo semejante a lo que se propone es este trabajo.

El proceso de desasfaltado con solventes se realiza a contracorriente en columnas de extracción líquido-líquido o en mezcladores decantadores. Según el solvente empleado y la calidad deseada en los productos se opera a temperaturas que van desde 298 K (25 °C) hasta 403

K (130 °C) y a presiones desde 0,1 MPa hasta 5 MPa y las relaciones solvente carga (S/C) se mueven en el intervalo de 3 a 12. El conjunto de temperaturas y presiones se escoge de tal manera, que el solvente se encuentre por debajo de las condiciones críticas. (Carillo et al., 1996, p. 68)

Una de las restricciones al establecer los procesos de desasfaltado, es su rentabilidad, ya que el rendimiento mínimo de la unidad debe ser del 40%, de estar por debajo de este umbral hacen que el proceso no sea económicamente viable, para lo cual es necesaria la evaluación a nivel de laboratorio para su estimación respecto al tipo de solventes parafínicos a utilizar y la relación solvente carga.

El Desasfaltado con Disolventes

La extracción líquido-líquido es la separación de los constituyentes de una disolución líquida, mediante el contacto con otra disolución inmiscible que disuelve preferentemente a uno de los constituyentes de la disolución original, dando como resultado la aparición de dos capas líquidas inmiscibles de diferentes densidades. (R ingeniería Química, 2021, párr. 1)

En una extracción o separación líquido-líquido, la disolución a tratar es conocida como “alimentación o carga”, mientras que el líquido que se pone en contacto con esta disolución se conoce como “disolvente”. Una vez que ocurre el contacto entre la alimentación y el disolvente, se obtienen dos fases líquidas, conocidas como:

Extracto: Fase líquida rica en solvente.

Refinado: Fase líquida pobre en disolvente. (R ingeniería Química, 2021, párr. 2)

La idea principal de la extracción líquido-líquido es dividir la disolución original en producto extraído y producto refinado. Para ello, es fundamental la extracción del disolvente añadido a la disolución, siendo importante que la recuperación del disolvente pueda efectuarse de forma

sencilla y económica. Por lo general, esta recuperación se realiza mediante destilación, evaporación o salinificación. La recuperación del solvente empleado en la experimentación no fue posible debido a su bajo punto de ebullición. Pero se realizó el proceso de evaporación de este del producto deseado. (R ingeniería Química, 2021, párr. 3)

El desasfaltado con solventes parafínicos en este caso es un proceso de refinación para la extracción de asfáltenos y resinas de residuos atmosféricos o fondos de vacío para producir el aceite desasfaltado y desmetalizado, el cual se puede utilizar como alimento para la planta de cracking catalítico Fluidizado o Hidrocracking (Carillo et al., 1996). Este proceso de extracción líquido-líquido consiste en poner en contacto la carga (fondo de vacío) con un solvente en un extractor (columna o sedimentador) donde ocurre la precipitación de asfáltenos y resinas que no son solubles en el disolvente (Sequeira, 1994).

Las parafinas, por otra parte, son solubles en el disolvente a temperaturas más bajas, pero su solubilidad disminuye al aumentar la temperatura. Por lo tanto, el rendimiento del aceite desasfaltado disminuye al aumentar la temperatura del extractor. La operación se efectúa por lo general muy por debajo de la temperatura crítica del solvente. La presión es seleccionada principalmente para mantener el disolvente en la fase líquida. Por lo general, la calidad del aceite desasfaltado disminuye con el incremento del rendimiento de este. En consecuencia, la temperatura puede ser seleccionada para producir aceite desasfaltado con las propiedades deseadas (Wauquier, 2000).

Tipos de Solventes

Solvente ácido: solvente que se utilizaba en los primeros procesos de desasfaltado como el fenol, que en la actualidad se halla prácticamente en desuso debido a la contaminación que produce.

Solvente DUO-SOL: la carga de alimentación se trata con una parafina y ácido cresílico (dos disolventes). El propano disuelve a los hidrocarburos parafínicos y el ácido cresílico los compuestos nafténicos. Antes de finalizar la operación, los disolventes entran en contacto en contracorriente para agotar los hidrocarburos parafínicos disueltos en ácido cresílico y los nafténicos en el propano. Proceso que es usado muy poco y más caro que los procesos convencionales.

Solvente parafínico: pueden ser parafinas C3 aC5, donde la carga de alimentación se lleva a cabo en proporciones que varían entre 3 y 10 veces el peso de carga alimentada, dicha variación depende del porcentaje de asfalto que existe en esta. El uso de solvente parafínico es el más usado en el proceso de desasfaltado, es eficiente, económico y generalmente el solvente parafínico usado es el propano.

Solvente supercrítico: se utiliza solvente supercrítico para la extracción ya que tiene propiedades intermedias entre gas y líquido. Con esto, tienen la densidad similar a un líquido, que tiene una potencia de solvatación significativa, y mientras una compresibilidad similar de un gas. El gran poder de solvatación causa una alta permeabilidad en la muestra de fluido, lo que aumenta la probabilidad de una extracción completa, el uso de este solvente no ha sido empleado industrialmente debido a la dificultad en el control de la temperatura de la extracción a temperaturas por encima de la temperatura crítica del disolvente utilizado. Como solventes propuestos se encuentra el dióxido de carbono, etano, pentano y propano, pero en sus condiciones supercríticas, es decir por encima de su presión y temperatura crítica. El uso de este solvente en un futuro podría reemplazar al uso de solvente parafínico, ya que nos permite más rendimiento y calidad.

El propano es el solvente empleado por excelencia para los procesos de desasfaltado, pero puede también mezclarse con butano para ajustar las propiedades del solvente. El propano tiene propiedades inusuales como solvente. En el rango entre 40-60°C disuelve muy bien las parafinas, pero esta solubilidad tiende a disminuir con el aumento de la temperatura hasta la temperatura crítica del propano (96.8°C), donde todos los hidrocarburos se vuelven insolubles. En el rango 40-96.8°C, los asfáltenos de alto peso molecular y las resinas son ampliamente insolubles en propano, la carga de slurry se pone en contacto con entre 4 y 8 volúmenes de propano líquido a la temperatura de operación deseada. La fase de extracto contiene entre 15 y 20% en peso del aceite siendo el resto solvente. Cuanto más pesada sea la carga, mayor será la relación solvente/carga requerida. La fase de refinado contiene entre 30 y 50% en volumen de propano y no es una verdadera solución sino una emulsión de material asfáltico precipitado en propano, por lo tanto, se requiere modificar el solvente con una mezcla de propano/butano. (Shakir, 2019, p. 1)

Proceso de desasfaltado. En un proceso de desasfaltado típico, un disolvente de hidrocarburo ligero se añade a la alimentación de petróleo residual de una refinería y se procesa en lo que puede llamarse un separador de asfáltico. Los disolventes comunes usados comprenden disolventes parafínicos ligeros. Los ejemplos de disolventes parafínicos ligeros incluyen, pero no se limitan a, propano, butano, isobutano, pentano, isopentano, neopentano, hexano, isohexano, heptano y disolventes conocidos similares usados en desasfaltado, y mezclas de estos. A temperatura y presiones elevadas, la mezcla en el separador de asfáltico se separa en una pluralidad de corrientes líquidas, normalmente una corriente de aceite desasfaltado (DAO) sustancialmente libre de asfáltico, resinas y disolvente, y una mezcla de asfáltico y disolvente dentro de la cual puede estar disuelto el aceite.

Una vez retirados los asfáltenos que traen consigo algunos metales como vanadio y níquel al igual que carbón, la corriente de aceite sustancialmente libre de estos contaminantes junto con el disolvente se someten a un sistema de recuperación llevando a ebullición el disolvente, comúnmente usando vapor de agua o aceite caliente de los quemadores. El disolvente vaporizado se condensa después y se recircula para su uso nuevamente en la unidad de desasfaltado (Estados Unidos Patente n° PCT/US2013/031941, 2015).

Ecopetrol realizaba en el 2010 el desasfaltado de fondos parafínicos figura 6, provenientes de la unidad de destilación atmosférica denominada U-150. En vista del declive de crudos parafínicos como carga a la refinería, dicha planta quedó en desuso.

Figura 6

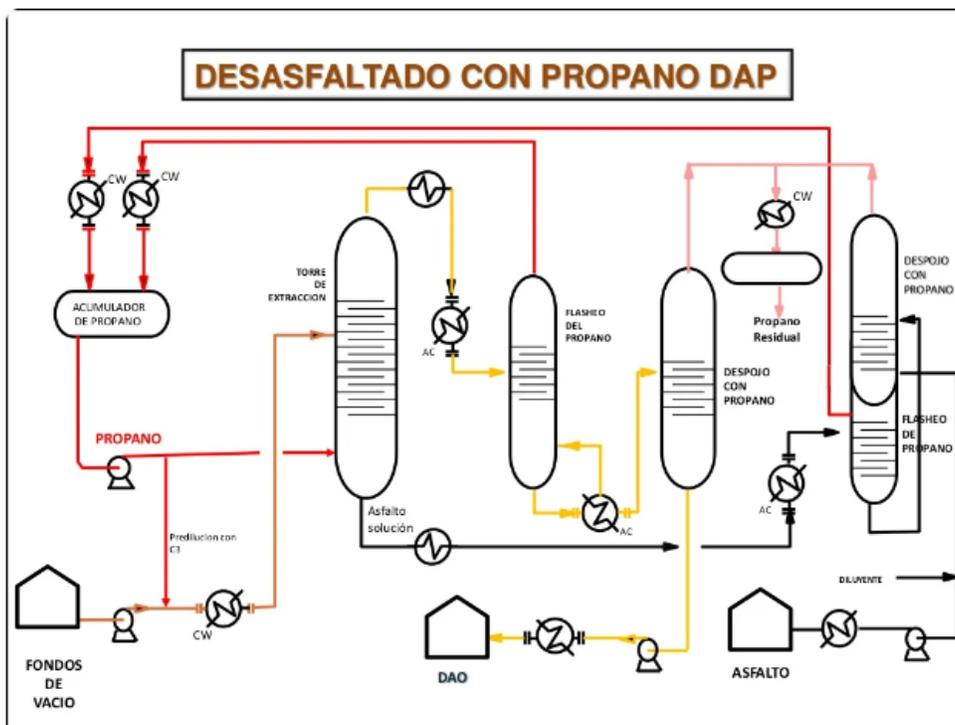
Diagrama de flujo desasfaltado con propano



Fuente. Mapa de procesos planta de parafinas Ecopetrol S.A

Figura 7

Diagrama de proceso desasfaltado con propano



Fuente. Mapa de procesos planta de parafinas Ecopetrol S. A., 2019.

De acuerdo con el diagrama de proceso expuesto en la Figura 7, El propano se inyecta en el fondo de la torre de extracción, y el fondo de la torre de vacío entra cerca del tope de la torre de extracción. A medida que el propano sube por la torre, disuelve el aceite del residuo y lo lleva hacia arriba.

Entre el punto de alimentación del residuo y la cima de la torre, existen serpentines de calentamiento que aumentan la temperatura de la fase extracto propano-aceite por lo tanto se reduce la solubilidad del aceite en propano. Esto causa que algo del aceite salga de la fase extracto creando una corriente de reflujo. El reflujo escurre debajo de la torre e incrementa el grado de separación entre la porción de aceite del residuo y la porción de asfáltenos y resinas. La fase de asfáltenos y resinas deja el fondo de la torre y constituye la fase de refinado “asfalto o

residuo”, la mezcla propano-aceite que sale por cabeza es el aceite desasfaltado. El sistema de recuperación de solvente del proceso, al igual que todos los procesos de extracción de solventes, es mucho más complicado y costoso de operar que la sección de tratamiento. Se utilizan técnicas de evaporación flash en dos etapas o supercríticas para recuperar el propano de las fases de aceite y residuo. En los sistemas flash, la primera etapa se opera a elevadas presiones, suficientes para condensar los vapores de propano con agua de enfriamiento como medio de intercambio calórico. En la torre de alta presión flash de refinado, la espuma y el arrastre de asfalto puede ser un problema serio. Para minimizar esto, la torre flash opera a cerca de 290 °C para mantener la viscosidad del asfalto en un nivel razonablemente bajo. (Meyers, 2008, p. 1)

En la segunda etapa se despoja el propano remanente en los productos a presión cercana a la atmosférica. Este propano se comprime y condensa antes de ser retornado al acumulador de propano. La torre de desasfaltado de propano se opera a una presión suficientemente alta como para mantener el solvente en fase líquida. Eso es usualmente alrededor de 500 PSI (34,5 bar). El asfalto recuperado del refinado puede ser utilizado como aditivo para asfalto. (Meyers, 2008, p. 1)

Con lo anterior se puede afirmar que las corrientes dentro de una refinería que posean mezcla de hidrocarburos de altos pesos moleculares, asfáltenos, metales y azufre, son adecuados para evaluar su potencial como productos valiosos luego de un proceso de desasfaltado.

Capítulo 2. Metodología

Diseño Metodológico

Este estudio se realizará dentro de las instalaciones de la Refinería de Barrancabermeja en Santander Colombia, para Ecopetrol S.A en el marco de desarrollo de iniciativas de margen dentro de la Gerencia Técnica en la Coordinación de Inspección de Calidad.

Tipo de Estudio

De acuerdo con los objetivos de la investigación es aplicada, constructiva o utilitaria: El estudio es aplicado, constructivo o utilitario debido a que emplea el principio de desasfaltado con corrientes livianas o gases del mismo proceso de refinación en la purificación del slurry para posterior carga como materia prima en las unidades de craqueo e hidrocraqueo térmico.

De acuerdo con el grado de profundización es explicativa: El estudio es explicativo, debido a que se pretende explicar el fenómeno de la purificación del slurry a los procesos de craqueo e hidrocraqueo catalítico, empleando el principio de desasfaltado con corrientes livianas o gases del mismo proceso de refinación.

Enfoque de Estudio

El enfoque utilizado en este estudio está dado por el método deductivo que busca mediante la investigación cuantitativa determinar, con neutralidad y objetividad, la hipótesis de purificación del slurry , empleando el principio de desasfaltado con corrientes livianas o gases del mismo proceso de refinación, para las unidades de craqueo e hidrocraqueo térmico, basados en datos resultantes de las diferentes mediciones de laboratorio y hechos comprobados mediante la aplicación a escala de los ensayos inicialmente calculados.

Método de Investigación

El método utilizado es el método hipotético-deductivo, ya que se hacen inferencias a partir de los datos teóricos del principio de desasfaltado y se aplican inicialmente a nivel de laboratorio para comprobar sus efectos en el slurry para los procesos de craqueo catalítico y según los resultados, puedan ser aplicados a nivel industrial.

Técnicas de Recolección de Datos

La técnica de recolección de datos utilizada en este estudio es la experimentación, ya que se medirán propiedades que causan la contaminación del slurry proveniente de los procesos de craqueo catalítico y se experimentara con el proceso de desasfaltado a nivel de laboratorio, para determinar su efectividad en la remoción de dichos contaminantes y establecer, con los resultados obtenidos, las condiciones apropiadas requeridas para su optima aplicación. Se utilizará como parte de la técnica de recolección de datos las siguientes ayudas tales como registros de resultados experimentales, recopilación de resultados en programas ofimáticos (Excel, Word, PowerPoint), y los registros fotográficos que evidencien los resultados alcanzados en el laboratorio.

Muestreo

En el estudio enmarcado en esta tesis se emplearán técnicas de muestreo patentadas por organismos como la ASTM, los cuales se identifican en la tabla N°2.

Tabla 2

Métodos estándar para muestreo de hidrocarburos líquidos y gaseosos

Norma	Detalle norma	Fuente
(ASTM-D4057, 2012)	Standard Practice for Manual Sampling of Petroleum and Petroleum Products	https://compass.astm.org/document/?contentCode=ASTM%7CD4057-19%7Cen-US
(ASTM-D5842, 2014)	Standard Practice for Sampling and Handling of Fuels for Volatility Measurement	https://compass.astm.org/document/?contentCode=ASTM%7CD5842-19%7Cen-US
(ASTM-D1265, 2017)	Standard Practice for Sampling Liquefied Petroleum (LP) Gases, Manual Method	https://compass.astm.org/document/?contentCode=ASTM%7CD1265-11R17E01%7Cen-US

El desarrollo de la actividad de muestreo está ligada a personal propio de cada una de las unidades de proceso, que cuentan con las capacitaciones y experticia en el tema. Se tomarán muestras de acuerdo con la disponibilidad de cada una de las unidades y su personal de muestreo que se ceñirán a lo exigido para cada tipo de muestra, que pueden ser de tanques de almacenamiento, balas y muestras de línea puntuales, según aplique, primando el fundamento de muestra representativa que se asegura con el estricto cumplimiento de los estándares mencionados para tal fin.

Una vez tomadas las muestras, éstas deben almacenarse debidamente tapadas e identificadas en casetas especiales para protegerlas del agua, humedad, la luz o cualquier otro factor contaminante, antes de ser transportadas al laboratorio.

Diseño de Experimentos

El presente trabajo se desarrolló mediante la ejecución de 5 fases que se describen a continuación:

Primera Fase: se realizó un muestreo diario del tanque de almacenamiento K-104 donde llegan las corrientes de slurry provenientes de las diferentes unidades de cracking; el muestreo se realizó durante quince días, tomando una muestra diaria para su posterior caracterización fisicoquímica y por consiguiente evaluar el modelo de purificación propuesto.

Segunda Fase: evaluación de las muestras tomadas en la primera fase mediante la caracterización de parámetros como Gravedad API, Densidad a 15°C, Carbón Corradson, Insolubles en Nc-7, Metales, y contenido de azufre.

Tercera Fase: caracterización de solventes parafínicos (Butano y Propano) provenientes de la planta de OrtoFlow de manera individual y realización de la mezcla de acuerdo con especificaciones de planta DAP (65- 70%Propano+30-35%Butano).

Cuarta Fase: realización del proceso de desasfaltado con relaciones carga-gas utilizadas en DAP (1 de carga por 8 de gas) con cada muestra caracterizada en la segunda fase.

Quinta Fase: caracterización de la muestra posterior al desasfaltado en parámetros como Gravedad API, Densidad a 15°C, Carbón Corradson, Insolubles en Nc-7, Metales, contenido de Azufre, y valoración comparativa de las mismas propiedades evaluadas en la segunda fase antes del proceso de desasfaltado.

Para el proceso de desasfaltado se mantuvo constante las siguientes condiciones:

- Recipiente para desasfaltado
- Bala de cromatografía para corrosión y agitador.
- Relación en volumen Gas-carga: 8-1.

- Temperatura de calentamiento: 60°C.
- Tiempo para desasfaltado: 10 minutos
- Rotoevaporación de la matriz desasfaltado.

Para el desarrollo de las fases antes propuestas, se tomaron las muestras diarias durante 15 días y se trabaja con las metodologías mencionadas en la tabla 3.

Tabla 3

Metodologías ASTM empleadas en el desarrollo de las fases

Norma	Detalle norma	Fuente
(ASTM-D4052, 2018)	Ensayo estándar para densidad, densidad relativa, y gravedad API de líquidos por el densímetro digital	https://compass.astm.org/document/?contentCode=ASTM%7CD4052-18A%7Cen-US
(ASTM-D4530, 2015)	Método de ensayo estándar para la determinación de residuo de carbón	https://compass.astm.org/document/?contentCode=ASTM%7CD4530-15R20%7Cen-US
(ASTM-D3279, 2019)	Método de ensayo estándar para la determinación de insolubles en N-Heptano	https://compass.astm.org/document/?contentCode=ASTM%7CD3279-19%7Cen-US
(ASTM-D4294, 2021)	Método de ensayo estándar para la determinación de azufre en petróleo y derivados del petróleo	https://compass.astm.org/document/?contentCode=ASTM%7CD4294-21%7Cen-US
(ASTM-D2163, 2014)	Método de ensayo estándar para la determinación de hidrocarburos en gases licuados de petróleo (LP) y mezclas de propano/propeno mediante cromatografía de gases	https://compass.astm.org/document/?contentCode=ASTM%7CD2163-14R19%7Cen-US
(ASTM-D5708, 2015)	Métodos de ensayo estándar para la determinación de níquel, vanadio, Aluminio y silicio en petróleo crudo y combustibles residuales mediante espectrometría de emisión atómica de plasma acoplado inductivamente (ICP)	https://compass.astm.org/document/?contentCode=ASTM%7CD5708-15R20E01%7Cen-US

Capítulo 3. Resultados

Aplicación del Proceso de Desasfaltado

En esta fase del proyecto se realizó el proceso de desasfaltado a cada muestra propuesta, manteniendo las relaciones en volumen de carga-gas utilizadas en DAP (1 de carga por 8 de gas) con cada muestra identificada en la segunda fase.

Diseño del Sistema de Desasfaltado

Se puede decir entonces que la extracción líquido-líquido, consta de tres pasos principales:

Contacto de la alimentación con el disolvente. (slurry/gas)

Separación de las fases líquidas formadas (aceite desasfaltado y asfalto).

Recuperación de disolvente.

A estos tres pasos se les conoce como estadio, etapa o unidad de extracción, y reciben el nombre de ideal o teórico, cuando el contacto entre la disolución líquida y el disolvente ha sido suficiente para que las fases líquidas separadas tengan las concentraciones correspondientes a condiciones de equilibrio. (R Ingeniería Química, 2021, párr. 4-5)

Los diferentes métodos de extracción difieren en la forma de efectuar la mezcla con el disolvente y la separación de las fases formadas en cada uno de los estadios o etapas (Noguera, 2021).

La elección correcta del disolvente es la clave del éxito del proceso de extracción.

Aunque algunos métodos teóricos pueden ayudar en la selección, no existe un método seguro que conduzca al disolvente óptimo. La elección de un disolvente solo puede hacerse tras experimentos de laboratorio que pongan de manifiesto propiedades como el

coeficiente de partición del soluto K_D , la selectividad, la solubilidad del disolvente en la alimentación y la diferencia de densidad (Speichim, s.f., párr. 1).

Se decide utilizar butanos como solvente ya que se dispone de este en la refinería y según la literatura y la experimentación nos permite mejorar la calidad del aceite desasfaltado obtenido.

Equipamiento para la Realización de Procesos de Extracción

La extracción puede efectuarse por lotes en dispositivos tales como mezcladores o de modo continuo en mezcladores-sedimentadores o columnas operadas a contracorriente.

La utilización de un mezclador en régimen discontinuo proporciona una gran flexibilidad para optimizar la transferencia de masa al permitir variar la proporción de las fases líquidas, el tipo y la velocidad del agitador y el tiempo de mezclado. El periodo de sedimentación también puede modificarse fácilmente variando el tiempo. (De Dietrich, s.f., párr. 1)

Lo que se realizó a escala de laboratorio también pudo realizarse a gran escala con mayores cantidades de un modo más definido utilizando mezcladores templados de un funcionamiento similar a los reactores discontinuos para reacciones en fase líquida. Esto es especialmente ventajoso para la extracción de mezclas de reacción, ya que puede efectuarse en el mismo equipo que la reacción. Las características de la mezcla pueden ajustarse en base a la forma y la velocidad del agitador y el tiempo de mezclado. Para la separación de fases es necesario determinar la ubicación de la interfase. En el interior del reactor, esto puede determinarse mediante sistemas basados en flotador, señal de radar o conductividad, en función del sistema que se deba examinar. En el exterior del reactor también es posible detectar la interfase mientras se efectúa el drenaje de la fase inferior o

más pesada por la salida del fondo, ya sea por inspección visual o por el cambio repentino de las propiedades de los fluidos. (De Dietrich, s.f., párr. 2)

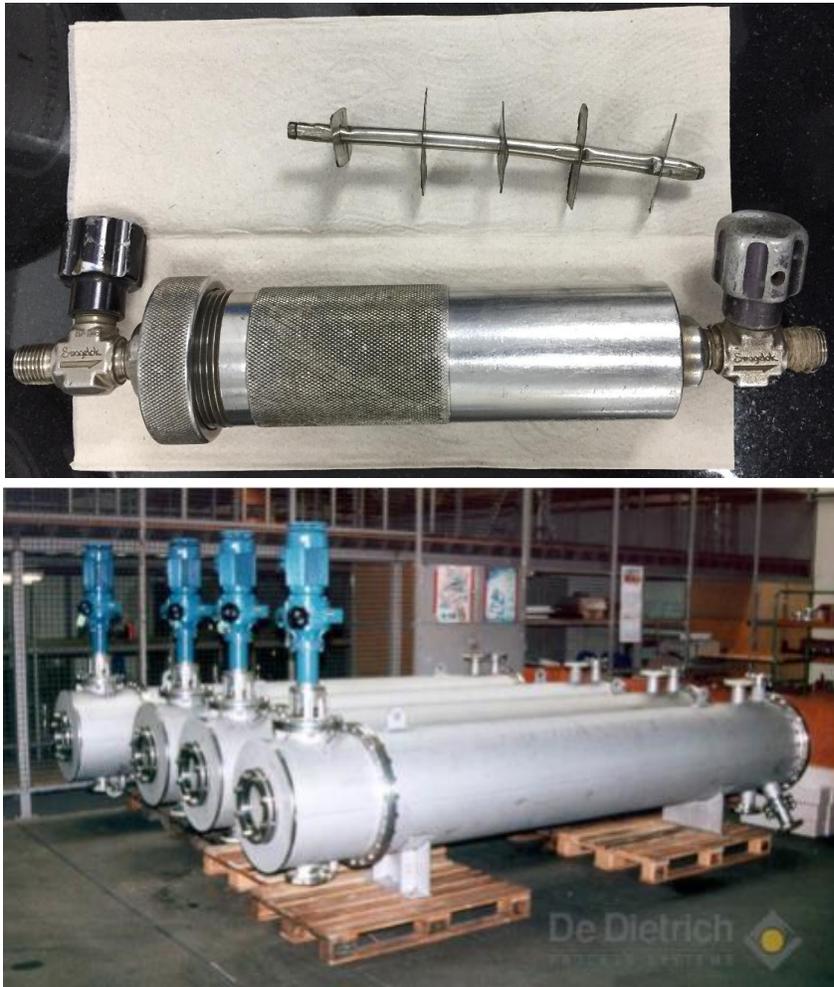
En la figura 8 se muestra un mezclador-sedimentador de acero inoxidable, de este modelo se tomó la base para construir un sistema en el laboratorio capaz de simular la operación de este.

En el proceso de desasfaltado, inicialmente se realizó una mezcla en volumen, adicionando los componentes por diferencial de peso dentro de una bala de muestreo para cromatografía, en dicha bala se adicionó unas barras metálicas que permitieron la homogenización del producto con el gas, pero no fue satisfactorio el proceso debido a que el producto líquido de hidrocarburo generaba un precipitado en el fondo de la bala y no se mezclaba bien, lo cual no permitía que se obtuviese un producto desasfaltado.

De acuerdo con esta primera experiencia, se visitó la unidad de DAP y se consultó con el personal de la planta el principio de funcionamiento de la unidad que posee un flujo en contra corriente con un área de contacto, gas-hidrocarburo, muy alta; con dicha información se diseñó un agitador diferente que ayudó a aumentar el área de contacto para que el gas pudiese tener mayor contacto con el hidrocarburo líquido y poder generar el proceso de desasfaltado. El agitador y la bala se muestran en la figura 8.

Figura 8

Recipiente de mezclado vs. mezclador industrial

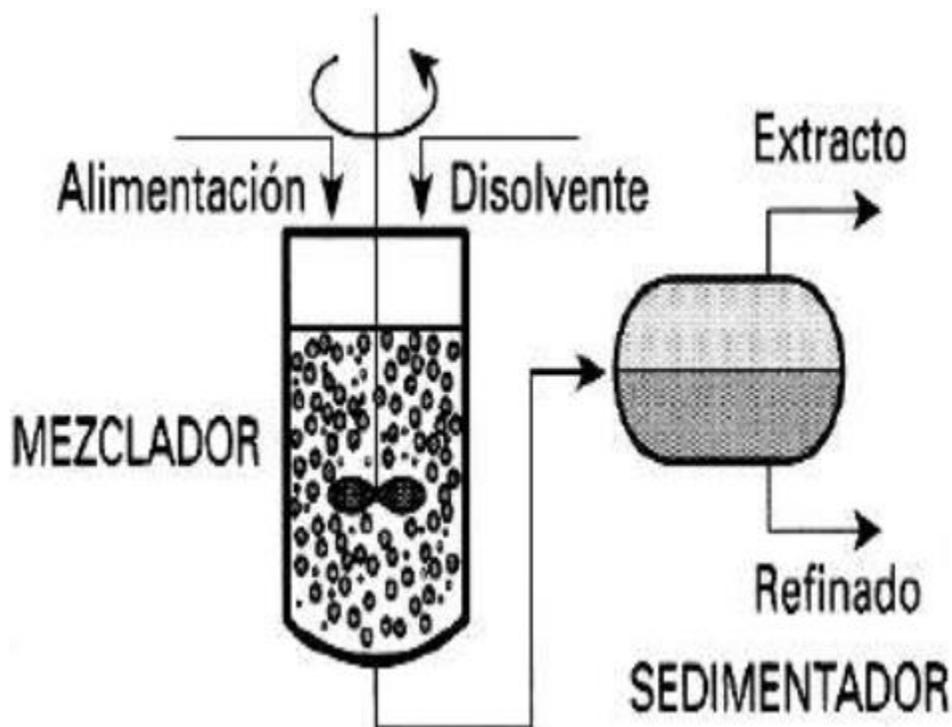


Fuente. De Dietrich process systems

En este extractor las fases líquidas se mezclan y posteriormente se separan por gravedad en un sedimentador bajo el siguiente esquema.

Figura 9

Proceso en un mezclador-sedimentador



Fuente . Tomado de Transferencia de masa II por Word Press, 2014.

De acuerdo con el sistema presentado se propuso el protocolo de desasfaltado.

Construcción del Prototipo

El procedimiento experimental consistió en colocar en contacto la carga (Slurry) con el solvente en un sistema cerrado diseñado empíricamente y presurizado con Nitrógeno a 220 psi con el fin de mantener ambos componentes en estado líquido, garantizando así la extracción líquido-líquido (ver Figura 10).

Figura 10*Sistema propuesto de desasfaltado*

En la Figura 10 se puede observar el recipiente utilizado para el proceso, la idea fue tratar de simular una torre o reactor de separación con platos en su interior; la bala o recipiente se eligió debido a las facilidades para mezclar slurry con gas. La bala o recipiente de mezclado contaba con la facilidad en la parte superior de adaptar un conector con manguera que se pudiese adaptar al cilindro con la mezcla de gases. La bala contaba con una llave de paso la cual podía regular la cantidad de solvente requerido para el proceso de desasfaltado.

Se utilizaron mangueras y acoples disponibles en el laboratorio de cromatografía, todas las pruebas se realizaron bajo condiciones estrictas de seguridad y empleo de elementos de protección personal.

Al terminar el proceso de mezclado en la bala previamente diseñado, se agita la bala durante cinco minutos para aumentar el área de contacto slurry/gas, posterior a esto se llevó el sistema a un baño que se encuentra a 60°C, temperatura crítica de extracción del solvente, y se mantuvo a esta temperatura durante 10 minutos. Ver figura 11. Cabe recordar que el propano tiene propiedades inusuales como solvente. En el rango entre 40-60°C disuelve muy bien las

parafinas, pero esta solubilidad tiende a disminuir con el aumento de la temperatura. No se tuvo en cuenta la temperatura crítica del butano “152°C” ya que a esta temperatura la solubilidad es mínima.

Figura 11

Baño de calentamiento a 60°C



La bala con la muestra de reacción en su interior permaneció en el baño de calentamiento durante el tiempo establecido, posterior a este calentamiento se enfrió a temperatura ambiente y se retira la tapa con la llave para obtener el aceite desasfaltado y el asfalto que se incorporó a las paredes de la bala y al mezclador interno.

Una vez normalizado el proceso, incluyendo la bala y el agitador modificado, se logró que los contaminantes se adhirieran a las paredes de la bala y al agitador logrando mayor separación del hidrocarburo limpio (ver Figuras 12 y 13).

Figura 12

Bala y Agitador con Impurezas Producto del Desasfaltado



El slurry desasfaltado se sometió a rotoevaporación con el fin de eliminar trazas del solvente disuelto, logrando obtener el aceite para su posterior caracterización.

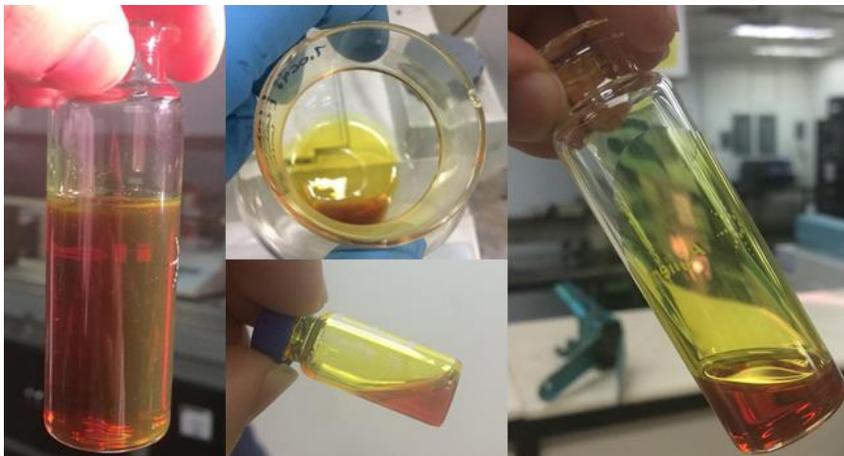
Figura 13

Sistema de Rotoevaporación para eliminación de trazas de solvente en el aceite

Y de esta manera se obtuvo el aceite desasfaltado sin las impurezas antes relacionadas, ver figura N°14.

Figura 14

Muestra de Hidrocarburo luego del proceso de desasfaltado

**Identificación Ventanas Operativas**

La ventana operativa de las cargas a cracking describe los parámetros definidos de las variables críticas que no deben ser excedidos porque podrían ocasionar incidentes con o sin consecuencias. Las consecuencias podrían conducir a apagadas súbitas de equipos, paradas de planta, baja calidad en los productos, daños catastróficos y en general, impacto significativo en el desempeño de la unidad de proceso. Las ventanas operativas las establecen los límites de diseño del equipo. (Ecopetrol, 2015, p. 8)

La flexibilidad operacional de las unidades de cracking permite no solamente satisfacer los requerimientos de su producción normal, sino también, procesar cargas adicionales provenientes de otras unidades de la refinería, contribuyendo al balance operacional de toda la refinería. La unidad puede rápidamente ajustarse a una gran variedad de cargas de diferentes calidades, dentro de los cuales podemos mencionar; gasóleos atmosféricos y de vacío, gasóleos craqueados (viscorreducción, coquizadora), gasóleos desasfaltados,

residuos atmosféricos (crudo reducido) gasóleos hidrotratados, gasóleos desasfaltados hidrotratados, fondos de vacío y otros materiales como residuos. (Benítez, 2014, p. 12)

Es ampliamente conocido que la carga a la unidad de cracking presenta la mayor influencia en los rendimientos y en la calidad de los productos, esta afirmación conlleva a los diferentes ingenieros y operadores a tratar de predecir el comportamiento de la unidad, a partir de los diferentes análisis fisicoquímicos realizados a la carga en el día a día del laboratorio de calidad. (Benítez, 2014, p. 12)

Calidad de la Carga en Cracking

La unidad de cracking catalítico de la refinería de Barrancabermeja está limitada por la calidad de su carga, ya sea un gasoleo liviano o pesado de vacío, DMO, o aceites provenientes de procesos de purificación como el desasfaltado con solventes. La limitación de operación de la unidad radica en la calidad de la carga en parámetros como °API, metales, contenido de carbón, contenido de Azufre, contenido de insolubles en normal heptano, los cuales se relacionan directamente con la cantidad de asfaltenes presentes en la alimentación; por último y no menos importante en el contenido de metales. La demanda nacional de combustible diesel ha aumentado no solo en cantidad sino en calidad, debido a las normativas actualmente establecidas, por ende se obliga a las unidades de proceso a generar productos con calidad.

De acuerdo con el diseño de experimentos, los resultados se mostrarán con el desarrollo de cada fase como se describe a continuación:

Primera fase: En esta fase se realiza un muestreo diario del tanque K-104 de slurry, este es el tanque de almacenamiento de slurry de la refinería, al cual llegan las corrientes de slurry de cada una de las unidades de cracking. Denominaremos cada muestra de slurry como S_{n+1} , desde $n=0$ hasta $n=14$, siendo S_1 la muestra de slurry con menor gravedad API, lo que traduce en la

muestra más pesada, hasta S15 en la muestra con mayor gravedad API lo que traduce en la muestra más liviana. Lo anterior se realiza con el fin de tabular los resultados y realizar una mejor comparación entre sí.

Segunda Fase: En esta fase se realizó la caracterización de las muestras de slurry correspondientes al muestreo diario, mediante parámetros como Gravedad API, Carbón Corradson, Insolubles en Nc-7, Metales y Azufre, ver tabla 4.

Tabla 4

Caracterización de muestras a desasfaltar

Slurry	Gravedad °API	%m Insolubles N-heptano	%m Microcarbón	%m Azufre	ppm Ni	ppm V	ppm Al	ppm Si
S1	5,26	1,38	6,77	1,466	3,54	6,1	58,4	56,7
S2	5,3	1,28	6,61	1,4612	3,49	6,06	57,9	55,94
S3	5,78	1,44	6,55	1,4512	3,46	5,84	57,2	55,6
S4	5,88	1,62	6,48	1,4506	3,36	5,77	57,1	54,2
S5	5,96	1,07	6,44	1,4338	3,24	5,72	56,8	52,72
S6	6,09	1,12	6,39	1,431	3,12	5,73	56,8	52,6
S7	6,1	1,05	6,4	1,4256	3,05	5,69	56,8	51,8
S8	6,16	1,01	6,36	1,4231	2,96	5,55	54,6	51,2
S9	6,23	1,03	6,31	1,4118	2,93	5,02	53,3	50,1
S10	6,24	1,05	6,18	1,4101	2,92	4,99	52,6	49,8
S11	6,3	0,99	6,11	1,4087	2,85	4,96	49,3	47,5
S12	6,4	0,92	6,13	1,395	2,75	4,9	48,5	46,3
S13	6,42	0,91	5,88	1,3892	2,73	4,92	48,4	46,3
S14	6,65	0,88	5,77	1,381	2,66	4,87	47,9	45,8

S15	6,98	0,82	5,26	1,3799	2,62	4,8	46,5	44
------------	------	------	------	--------	------	-----	------	----

La tabla 4 nos muestra los resultados de la caracterización de las muestras de slurry tomadas para realizar el proceso de desasfaltado, los datos están organizados en forma ascendente de gravedad API.

Tercera Fase: Se realiza la caracterización de solventes parafínicos (Butano y Propano) provenientes de la planta de OrtoFlow de manera individual como se muestra en la tabla 5 y las figura 15 y 16; también se realiza la mezcla de acuerdo con especificaciones de planta DAP (65-70%Propano+30-35%Butano) como se muestra en la tabla 6 y figura 17.

Tabla 5

Caracterización de gases butano y propano

ASTM D 2163	Propano Ortoflow T564 Fondo	Butanos Ortoflow T556 Fondo
Propano %Vol	66,95	1,64
Propileno %Vol	32,56	0,69
C₃	99,51	2,33
Totales		
Butano %Vol	0,19	10,02
Iso	0,16	22,31
Butano %Vol		
Olefinas (Butileno)	0,02	65,2
C₄	0,37	97,53
Totales		

Los gases empleados para la experimentación corresponden a la familia de butanos y propanos, se caracterizaron por cromatografía de gases acoplada a detector de masas. Cabe recordar que son gases de refinería que mantienen una composición química ya establecida mediante el proceso de refinación, por ende, su disponibilidad en el día a día facilitan la operabilidad del proceso de desasfaltado.

La Tabla 5 nos muestra los resultados de la caracterización de los gases provenientes de ambas torres. Se caracterizó el butano proveniente de la torre T-556 de la planta de ortoflow y como se evidencia en la figura 15 se logran evidencias los componentes y concentraciones relativas como se menciona a continuación por aproximación: 22% Iso-butano, 10% N-butano, 14% trans-2-buteno, 16% 1-buteno, 27 % iso-butileno, 8% cis-2-buteno; con una concentración de butanos y sus isómeros correspondiente al 98% y 2% de residuales correspondientes a propano y propileno.

El análisis químico de estas muestras se realiza por rutina todos los días en el laboratorio de cromatografía del departamento de inspección de calidad de la refinería, esta data nos permitió definir cuáles eran las corrientes más apropiadas para llevar a cabo el diseño experimental.

El Cromatograma de la figura 16 nos permite visualizar los componentes presentes en la muestra de gas proveniente de la torre T-564 propano de ortoflow, según el Cromatograma la muestra está constituida por 67% de propano y 32.5% de propileno, los demás residuos son butanos que equivalen al 0.37%. Previa caracterización de ambos componentes (butanos y propanos) se establece la regla de mezclas propuesta en la tabla 7, la densidad de ambos gases es arrojada en la cromatografía de cada gas.

Figura 15

Cromatograma butano OrtoFlow T556 fondo

Data File C:\HPCHEM\4\DATA\181006A\BUTANO.D

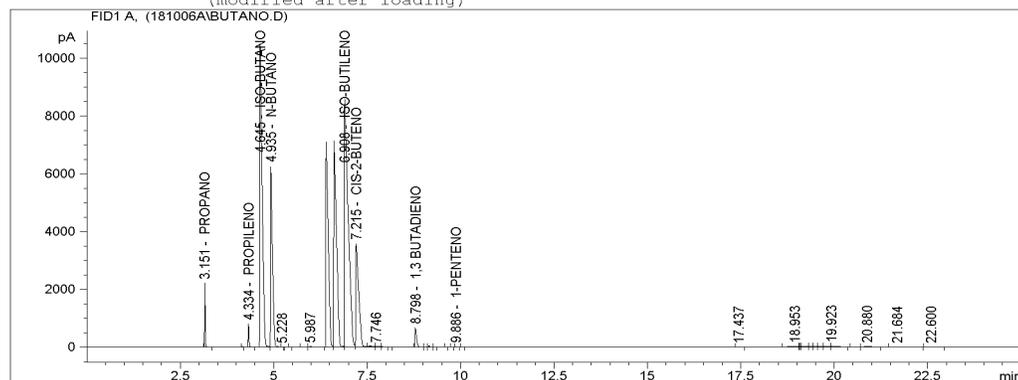
Sample Name: 20489

TURNO A

```

=====
Injection Date : 06/10/2018 12:55:08 p.m.
Sample Name    : 20489                      Location : Vial 201
Acq. Operator  : E0223562                   Inj      : 1
Acq. Instrument: GLP 2                      Inj Volume : Manually
Acq. Method    : C:\HPCHEM\4\METHODS\D2163VOL.M
Last changed   : 06/10/2018 10:46:24 a.m. by E0223562
                (modified after loading)
Analysis Method: C:\HPCHEM\4\METHODS\D2163VOL.M
Last changed   : 19/10/2018 04:11:57 a.m. by E0223540
                (modified after loading)
=====

```



```

=====
Normalized Percent Report
=====

```

```

Sorted By      : Signal
Calib. Data Modified : 19/10/2018 04:11:21 a.m.
Multiplier    : 1.0000
Dilution      : 1.0000
Use Multiplier & Dilution Factor with ISTDs

```

Signal 1: FID1 A,

RetTime [min]	Type	Area [pA*s]	Amt/Area	Norm %	Grp	Name
2.456	-	-	-	-	-	ETANO
2.735	-	-	-	-	-	ETILENO
3.151	BB S+	2695.62622	6.29215e-4	1.642974		PROPANO
4.334	BB +	1184.77649	5.99134e-4	0.687594		PROPILENO
4.645	PV S+	4.41307e4	5.21774e-4	22.304630		ISO-BUTANO
4.935	VB S+	2.15355e4	4.80423e-4	10.021921		N-BUTANO
5.330	-	-	-	-	-	PROPADIENO
5.824	BV +	35.21749	8.40789e-4	0.028683		ACETILENO
6.412	PV S+	3.07835e4	4.55643e-4	13.586729	2	TRANS-2-BUTENO
6.625	VV S+	3.53511e4	4.60218e-4	15.759341	2	1-BUTENO
6.908	VV S+	5.90336e4	4.68384e-4	26.783866	2	ISO-BUTILENO
7.215	VB S+	1.91849e4	4.42783e-4	8.228520	2	CIS-2-BUTENO
7.412	-	-	-	-	-	1 CICLOPENTANO
7.589	BV T+	147.34239	4.45977e-4	0.063652	1	ISOPENTANO
7.910	VB X+	11.02578	4.39450e-4	0.004693	1	N-PENTANO
8.798	BV +	1965.87878	4.39751e-4	0.837405	2	1,3 BUTADIENO
9.055	VV +	3.50826	5.34193e-4	0.001815	1	METIL ACETILENO
9.165	VV +	73.90749	4.44204e-4	0.031801	1	TRANS-2-PENTANO
9.302	VP +	5.19792	3.96821e-4	0.001998	1	3-METIL-1-BUTANO
9.604	BP +	4.18277	4.29178e-4	0.001739	1	2-METIL-2-BUTANO

GLP 2 19/10/2018 04:12:26 a.m. E0223540

Page 1 of 2

Figura 16

Cromatograma propano OrtoFlow T564 fondo

Data File C:\HPCHEM\1\DATA\181006A\PROPANO.D

Sample Name: 20489

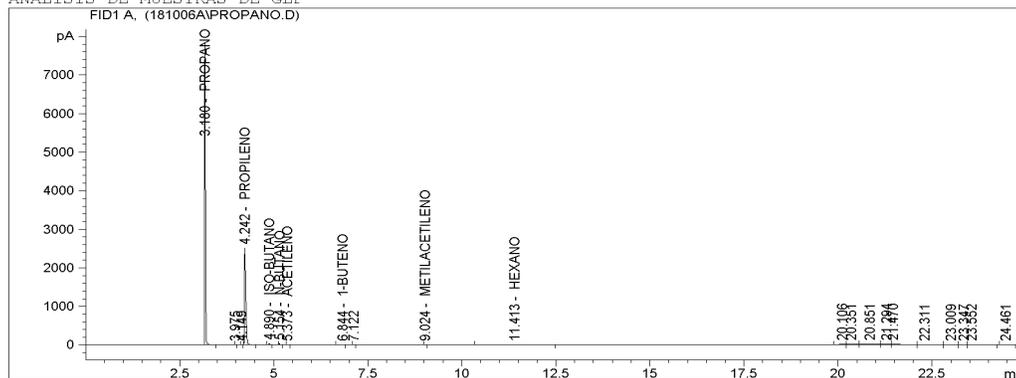
TURNO A

```

=====
Injection Date : 06/10/2018 12:52:01 p.m.
Sample Name    : 20489                      Location  : Vial 1
Acq. Operator  : E0223562                   Inj       : 1
Acq. Instrument: GLP 1 6890N                 Inj Volume: Manually
Acq. Method    : C:\HPCHEM\1\METHODS\D2163VOL.M
Last changed   : 06/10/2018 12:29:48 p.m. by E0223562
                (modified after loading)
Analysis Method: C:\HPCHEM\1\METHODS\D2163VOL.M
Last changed   : 19/10/2018 01:09:17 a.m. by E0223540
                (modified after loading)
=====

```

ANALISIS DE MUESTRAS DE GLP



Normalized Percent Report

```

=====
Sorted By      : Signal
Calib. Data Modified : 19/10/2018 01:09:21 a.m.
Multiplier    : 1.0000
Dilution      : 1.0000
Use Multiplier & Dilution Factor with ISTDs
=====

```

Signal 1: FID1 A,

RetTime [min]	Type	Area [pA*s]	Amt/Area	Norm %	Grp	Name
2.496	-	-	-	-	-	ETANO
2.729	-	-	-	-	-	ETILENO
3.180	PB S+	1.17892e4	6.11845e-3	66.950632	-	PROPANO
4.242	PB +	5952.31885	5.89263e-3	32.555451	-	PROPILENO
4.890	BB +	34.26715	5.03405e-3	0.160112	-	ISO-BUTANO
5.154	BB +	42.20710	4.76213e-3	0.186559	-	N-BUTANO
5.373	PB +	7.82057e-1	8.45530e-3	0.006138	-	ACETILENO
5.584	-	-	-	-	-	PROPADIENO
6.670	-	-	-	-	2	TRANS-2-BUTENO
6.844	BB +	1.98078	4.51743e-3	0.008305	2	1-BUTENO
7.040	-	-	-	-	2	ISO-BUTILENO
7.326	-	-	-	-	2	CIS-2-BUTENO
7.707	-	-	-	-	1	CICLOPENTANO
7.850	-	-	-	-	1	ISOPENTANO
8.189	-	-	-	-	1	N-PENTANO
8.906	-	-	-	-	2	1,3 BUTADIENO
9.024	BB +	2.02891	5.58950e-3	0.010526	1	METILACETILENO
9.296	-	-	-	-	1	3-METIL-1-BUTENO
9.452	-	-	-	-	1	TRANS-2-PENTENO

GLP 1 6890N 19/10/2018 04:13:19 a.m. E0223540

Page 1 of 2

De acuerdo con los resultados anteriores, en la tabla 6 se propone la mezcla teórica que cumpla los rangos de 65-70% de propano y 30-35% de butanos. Tomando como base la estadística de operación que se utilizaba en el 2009 para desasfaltar los fondos parafínicos de la refinería.

Tabla 6*Mezcla teórica según resultados de gases individuales*

ASTM D 2163	Propano Ortoflow T564 Fondo	Butanos Ortoflow T556 Fondo	Mezcla Teórica (T564 70 % + T556 30 %)
Propano % Vol	66,95	1,64	47,36
Propileno % Vol	32,56	0,69	23,00
C₃ Totales	99,51	2,33	70,36
Butano % Vol	0,19	10,02	3,14
Iso Butano % Vol	0,16	22,31	6,81
Olefinas (Butileno)	0,02	65,2	19,57
C₄ Totales	0,37	97,53	29,52

Esta mezcla es realizada en cilindros de cuarenta libras, los cuales son pesados y la adición de cada componente se realiza por diferencial de peso como se evidencia en la figura 16, en la tabla 7 se muestran los cálculos de acuerdo con las densidades de cada gas y en la tabla 8 las cantidades reales pesadas y la concentración final obtenida que se obtendría para cada componente, se proyecta la preparación de 15 Litros.

Tabla 7*Cálculos mezcla teórica de gases*

Ítem MZ	Proporción %	Densidad g/mL	Volumen a preparar (mL)	Volumen proporción (mL)	Peso muestra a MZ (g)
Propano Ortoflow T564 Fondo	70,0	0,51		10500,00	5355,0000
			1500		
Butanos Ortoflow T564 Fondo	30,0	0,56		4500,00	2520,0000
Componentes	Densidad				
Propano Ortoflow T564 Fondo	0,51 g/ml				
Butanos Ortoflow T564 Fondo	0,56 g/ml				

Figura 17

Evidencia fotográfica de la realización de las mezclas de gases (archivo particular)



Tabla 8*Cálculos teóricos Vs los pesos reales en mezcla*

Ítem MZ	Proporción %	Densidad g/mL	Volumen a preparar (mL)	Volumen proporción (mL)	Peso muestra a MZ (g)	Peso real	Volumen real adicionado mL	% real
Propano Ortoflow T564 Fondo	70,0	0,51		10500,00	5355,0000	5200,00	10196,0780	68,71
Butanos Ortoflow T564 Fondo	30,0	0,56	1500	4500,00	2520,0000	2600,00	4642,8570	31,29
Componentes	Densidad							
Propano Ortoflow T564 Fondo	0,51 g/ml							
Butanos Ortoflow T564 Fondo	0,56 g/ml							

En la tabla 8 se propone teóricamente preparar un mezcla, compuesta por 70% propanos y 30% butanos, de acuerdo a los pesos reales y teniendo en cuenta las densidades de los gases obtenidos por cromatografía se logra obtener una mezcla 68.71% propanos y 31.29% butanos. teóricamente se tendría una composición dentro del rango deseado, sin embargo, se necesita corroborar que la mezcla de gases cumpla con la relación de propano-butano requerida, para lo cual se realiza una cromatografía de gases a dicha mezcla, los resultados se muestran en la tabla 9 y Figura 17.

Tabla 9

Caracterización de Gas mezcla relación Butano-Propano

ASTM D 2163	Mezcla Teórica (T564 70 % + T556 30 %)
Propano %Vol	45,39
Propileno %Vol	22,42
C₃ Totales	67,81
Butano %Vol	3,46
Iso Butano %Vol	7,29
Olefinas (Butileno)	21,29

C₄	32,04
Totales	

La Tabla 9 nos muestra los resultados reales de la composición de los componentes en la mezcla, validados por la cromatografía de los gases.

Figura 18

Resultados Cromatograma Gas mezcla relación Propano Butano

Data File C:\HPCHEM\1\DATA\181015C\LALVARO.D

Sample Name: 20490

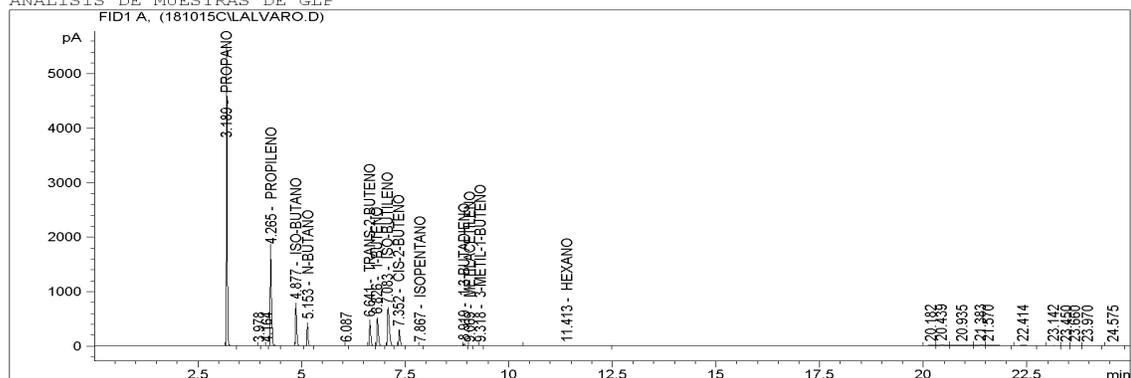
LALVARO
TURNO C

```

=====
Injection Date   : 16/10/2018 12:45:10 a.m.
Sample Name     : 20490
Acq. Operator   : E0223561
Acq. Instrument : GLP 1 6890N
Acq. Method     : C:\HPCHEM\1\METHODS\D2163VOL.M
Last changed    : 15/10/2018 10:22:06 p.m. by E0223561
                  (modified after loading)
Analysis Method : C:\HPCHEM\1\METHODS\D2163VOL.M
Last changed    : 19/10/2018 01:09:17 a.m. by E0223540
                  (modified after loading)
=====

```

ANALISIS DE MUESTRAS DE GLP



Normalized Percent Report

```

=====
Sorted By       : Signal
Calib. Data Modified : 19/10/2018 01:09:21 a.m.
Multiplier     : 1.0000
Dilution       : 1.0000
Use Multiplier & Dilution Factor with ISTDs
=====

```

Signal 1: FID1 A,

RetTime [min]	Type	Area [pA*s]	Amt/Area	Norm %	Grp	Name
2.496	-	-	-	-	-	ETANO
2.729	-	-	-	-	-	ETILENO
3.189	BB S+	7721.50488	6.11845e-3	45.393348	-	PROPANO
4.265	BB +	3959.50244	5.89263e-3	22.418090	-	PROPILENO
4.877	BB +	1506.89441	5.03405e-3	7.288692	-	ISO-BUTANO
5.153	BB +	756.18445	4.76213e-3	3.460014	-	N-BUTANO
5.382	-	-	-	-	-	ACETILENO
5.584	-	-	-	-	-	PROPADIENO
6.641	PV +	1037.53210	4.48145e-3	4.467549	2	TRANS-2-BUTENO
6.826	VB +	1184.37378	4.51743e-3	5.140784	2	1-BUTENO
7.083	PB +	1970.63818	4.62022e-3	8.748187	2	ISO-BUTILENO
7.352	PB +	633.26770	4.34163e-3	2.641733	2	CIS-2-BUTENO
7.707	-	-	-	-	-	1 CICLOPENTANO
7.867	BB +	3.06126	4.42980e-3	0.013030	1	ISOPENTANO
8.189	-	-	-	-	-	1 N-PENTANO
8.919	BB +	64.49229	4.23289e-3	0.262297	2	1,3 BUTADIENO
9.069	BB +	1.43078	5.58950e-3	0.007684	1	METILACETILENO
9.318	BB +	2.44459	4.36637e-3	0.010256	1	3-METIL-1-BUTENO

GLP 1 6890N 19/10/2018 04:04:31 a.m. E0223540

Page 1 of 2

El Cromatograma de la figura 18 comprueba la composición química del solvente (mezcla butanos+propanos) propuesta en los cálculos teóricos, se evidencia una cantidad total de propanos del 67.81% que corresponden a 45.4% de propano y 22.4% de propileno, también

muestra los porcentajes de butanos y sus isómeros en menor cantidad 7.3% de Iso-butano, 3.5% N-butano y 21.3% de olefinas (butilenos).

Teniendo confirmación de la composición del cilindro con los 15 litros de gas, se finaliza el proceso de preparación de la mezcla de gases necesaria para el proceso de desasfaltado de las diferentes muestras de slurry propuestas inicialmente.

Para el proceso de desasfaltado, es necesario mantener una relación en volumen de carga-gas apropiada, para ello, se realizan los cálculos teniendo en cuenta la densidad de la mezcla de gas (propano-Butano) y la del hidrocarburo líquido (muestra deseada a desasfaltar); en la tabla 10, se muestra un ejemplo.

Tabla 10

Ejemplo cálculos carga-gas

Ítem Mz	Proporción %	Densidad g/mL	Volumen a preparar (mL)	Volumen proporción (mL)	Peso muestra mz (g)	Peso real g	Volumen real adicionado mL	Relación
Gas (Propano-Butano)	88,9	0,525	100	88,90	46,6725	46,91	89,352	7,98
Hidrocarburo Líquido				11,10	10,3630	10,45	11,193	1,02

Se enmarcan en rojo los resultados reales de la relación solvente-carga que se utilizaron en el proceso. Este tipo de cálculo se realizó para cada tipo de hidrocarburo propuesto en la segunda fase. A continuación, en la tabla 11, se enlistan las relaciones utilizadas para cada tipo de muestra propuesta en la segunda fase

Tabla 11

Relación Gas-Carga usado en el proceso de desasfaltado

Componente	S1	S2	S3	S4	S5	S6	S7	S8	S9	S10	S11	S12	S13	S14	S15
	Relación														
Gas	8,03	7,96	8,01	7,98	8,02	8,04	8,01	8,00	7,96	8,03	8,03	7,99	7,98	8,01	8,03
Muestra	0,97	1,04	0,99	1,02	0,98	0,96	0,99	1,00	1,04	0,97	0,97	1,01	1,02	0,99	0,97

Quinta Fase: de acuerdo con el diseño de experimentos en esta fase luego de obtener todas las muestras posteriores al proceso de desasfaltado, se realiza su debida caracterización y se consolidan como se muestra a continuación.

Resultados del slurry desasfaltado

Durante la realización de los análisis propuestos fue crucial lograr un completo despojo de las trazas de gas (Propano-Butano), debido a que se presentaban interferencias en las medidas, en especial para los análisis gravimétricos, ya que el gas no permitía estabilidad de los pesajes y la manipulación se hacía más compleja por términos de seguridad industrial.

Gravedad °API

El °API esta relacionado con el tipo de hidrocarburo presente en la carga y/o en la fracción del petróleo en las cargas a cracking, a medida que el API aumenta, se incrementa la presencia de hidrocarburos parafínicos, de tal forma, que se define como cargas de carácter parafínico, aquellas que presenten valores de °API > a 25.7, es decir, gravedad específica menor a 0.9000. a medida que el °API desciende de este valor aumenta la presencia de hidrocarburos nafténicos y aromáticos, y la carga se hace cada vez mas pesada y mas difícil de craquear (Ancheyta, 1998).

El °API por si solo, es un parámetro que debe manejarse con cuidado, pues es altamente influenciado por la composición química y el peso molecular de la carga. Para una conversión dada, a medida que el °API aumenta, la carga se hace mas liviana, aumentando su carácter parafínico, lo cual produce un aumento en la conversión (rendimiento de gasolina se incrementa) y el coque disminuye.

<i>°API a 60°F</i>	
<i>Mínimo</i>	<i>16.00</i>
<i>Máximo</i>	<i>20.00</i>

A continuación se presentan los resultados de gravedad API obtenidos luego del proceso para las 15 muestras de slurry desasfaltado “SDA”.

Cada propiedad se evalúa de forma independiente, ya que cada una de ellas representa mejoras significativas a las unidades en aspectos como rendimientos y perfiles de temperaturas, como se observa en los siguientes resultados el desasfaltado genera cambios en todas las propiedades en mayor o menor proporción.

Figura 19

°API a 60°F luego del proceso de desasfaltado

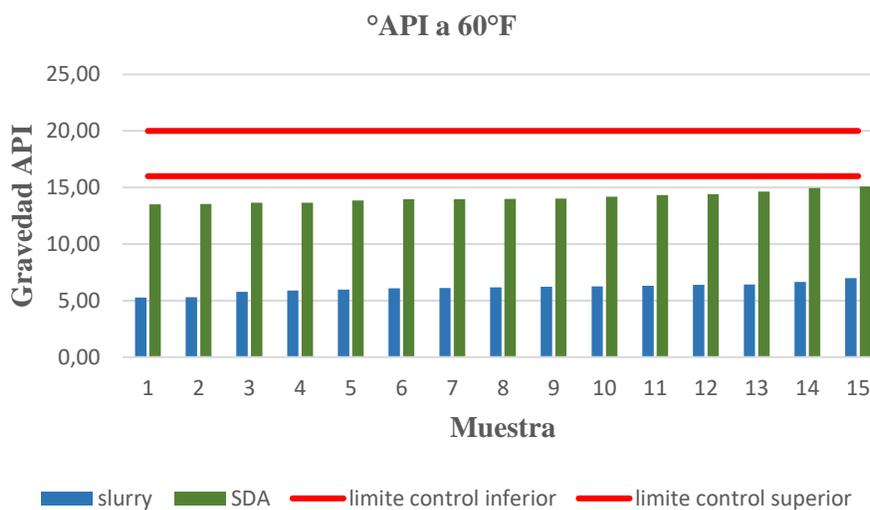


Tabla 12*Valores de gravedad API a 60°F*

°API a 60°F	
Slurry	SDA
5,26	13,51
5,30	13,55
5,78	13,64
5,88	13,66
5,96	13,84
6,09	13,96
6,10	13,96
6,16	13,99
6,23	14,02
6,24	14,20
6,30	14,32
6,40	14,42
6,42	14,65
6,65	14,96
6,98	15,10

La gravedad API aumentó sustancialmente, esto se debe a la precipitación de material pesado de carácter aromático en la fase de asfalto, donde se concentró la mayor parte de asfaltenos y contaminantes. Los resultados de gravedad API no alcanzaron los límites mínimos de operación de la planta (16°API), lo cual sugirió mezclar esta carga con las otras cargas previstas hacia la unidad de cracking.

Así como la gravedad API indica el tipo y composición de la carga, el contenido de carbono nos permite medir la cantidad de residuo formado después de la evaporación y la pirólisis de los productos para condiciones controladas de ensayo, proporciona una indicación de la tendencia de estos materiales a generar residuos (coque). El contenido de carbón no es una medida directa de la cantidad de coque que la carga puede generar, pues hidrocarburos parafínicos y nafténicos con muy alto peso molecular son craqueados fácilmente a las

condiciones del proceso, a pesar de que sean incluidos dentro del carbon medido en el laboratorio.

Contenido de carbón

En el resultado de las pruebas de residuo de carbón, se incluyen los hidrocarburos aromaticos de alto peso molecular, las resinas, los asfaltenos, los metales y otros residuos inorganicos que pueden estar presentes en la carga. Como regla de dedo se conoce que del 30-60% del carbon va al coque independiente del nivel de conversión.

Por lo anterior se entiende, que el efecto del valor de residuo de carbon, es aumentar la temperatura del regenerador y disminuir la conversión como una consecuencia del descenso de la relación de numeros de sitios activos del catalizador por unidad de carga. Cuando el residuo de carbón aumenta, los rendimientos de diesel disminuyen debido a que el contenido de hidrógeno de la carga es mas bajo y al mismo tiempo se produce mas coque (Benitez, 2014).

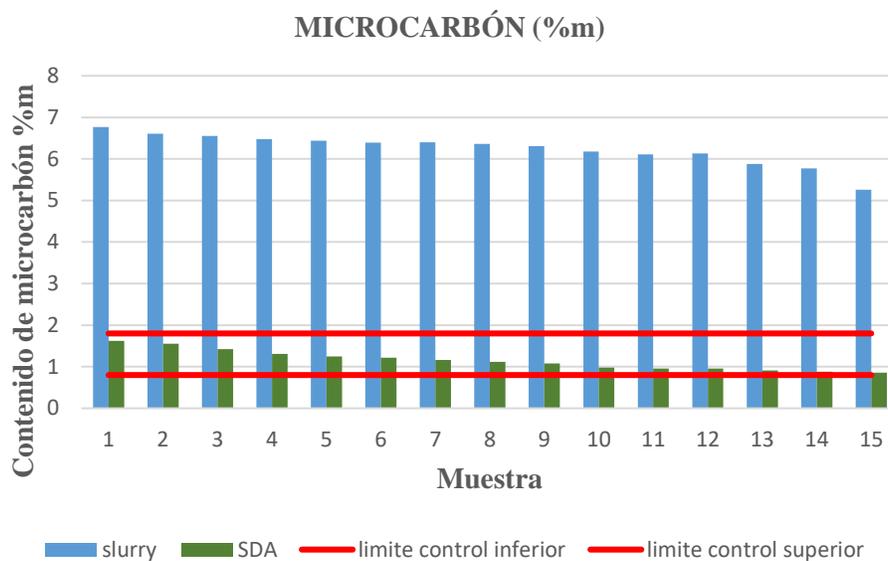
Una de las mayores restricciones de calidad de la carga es el contenido de carbón, ventana operativa que esta limitada por la unidad de cracking catalitico de la refineria con la siguiente especificación:

<i>Carbón %m</i>	
<i>Mínimo</i>	<i>0.80</i>
<i>Máximo</i>	<i>1.80</i>

El contenido de carbon fue determinado mediante la norma ASTM D4530. Cabe recalcar que la carga de la unidad debe contener carbón para el proceso catalitico.

Figura 20

Disminución del contenido de Microcarbon luego del proceso de desasfaltado

**Tabla 13.**

Contenido de Microcarbon luego del proceso de desasfaltado

°API a 60°F	
Slurry	SDA
6,77	1,62
6,61	1,55
6,55	1,42
6,48	1,31
6,44	1,25
6,39	1,22
6,4	1,16
6,36	1,12
6,31	1,08
6,18	0,98
6,11	0,96
6,13	0,96
5,88	0,91
5,77	0,88
5,26	0,86

La tabla 13 nos muestra la disminución del contenido de carbono luego del proceso de desasfaltado, esta es una de las ganancias más significativas en el diseño experimental propuesto; todos los resultados de carbono obtenidos se encuentran en el rango operativo de la carga en la unidad de cracking 0.80-1.80%. Como era de esperarse la mayor parte de carbón en el slurry se concentró en el fondo o asfalto obtenido, arrastrando consigo otros contaminantes como se puede observar en los análisis posteriores.

El contenido de carbón es también un índice confiable del contenido de "aromáticos"; un valor alto, en el rango de entre 15 y 25 % p/p, indica que el corte residual es muy rico en componentes aromáticos, mientras que cuando es bajo (por ejemplo, entre 1 y 5 % p/p), la presencia de hidrocarburos nafténicos puede ser mayor. Por otro lado, si se presentan valores menores a 1, puede estar constituido en su mayoría por n-parafinas. (Bozzano & Dente, 2005). El valor del contenido CCR se relaciona directamente con su valor de densidad API, dado que una alta densidad API es indicadora de un bajo potencial de generación de residuos de Carbón Conradson.

Contenido de metales

Los metales de la carga de la unidad de cracking son depositados completamente en el catalizador de craqueo fluidizado durante las reacciones de craqueo. El vanadio y el sodio causan una desactivación permanente del catalizador. (Escudero, 2009, p. 50)

El vanadio es particularmente dañino para el comportamiento de catalizador, debido a que lo desactiva y causa el rendimiento de subproductos que lo deterioran. Se cree que se forma el ácido vanádico de los óxidos de vanadio en los regeneradores de la unidad de cracking en presencia de vapor. (Benítez, 2014, p. 25)

El níquel es un catalizador de deshidrogenación fuerte, cerca de cuatro veces más fuerte que el vanadio. No causa una disminución en la actividad del catalizador pero cualquier aumento significativo de la cantidad de níquel en la carga es rápidamente vista por su efecto sobre el comportamiento de la unidad de craqueo, por consiguiente el elevado rendimiento de hidrógeno y el balance de calor de la unidad se ve afectado adversamente por el aumento del delta de coque aumentando la temperatura del regenerador. (Benítez, 2014, p. 25)

Cuando se carga a la unidad con aceites con alto contenido de níquel, es necesario inyectar frecuentemente pasivadores líquidos de níquel, tal como antimonio. Como el níquel, el antimonio se deposita sobre la superficie del catalizador y forma una aleación con éste, la aleación tiene una actividad deshidrogenante mucho menor que el níquel. (Benítez, 2014, p. 25)

La presencia de los átomos de aluminio y silicio en la carga produce una deficiencia de carga eléctrica local que debe ser compensada por distintos cationes, esto se traduce en la creación de centros ácidos, los cuales están directamente relacionados con la capacidad de intercambio iónico de la zeolita y, en consecuencia, con su actividad catalítica; estos metales en altas cantidades desactivarían el catalizador y reducirían la eficiencia del proceso.

A continuación se presentan las ventanas operativas para el contenidos de metales en la carga establecidas en la unidad de cracking catalítico de la refinería de Barrancabermeja.

Tabla 14

Metales PPM

	<i>metales ppm</i>			
	<i>Níquel</i>	<i>Vanadio</i>	<i>Aluminio</i>	<i>Silicio</i>
<i>Mínimo</i>	0.00	0.10	0.20	0.20
<i>Máximo</i>	3.00	4.00	6.00	6.00

Figura 21

Contenido de metales en el aceite desasfaltado.

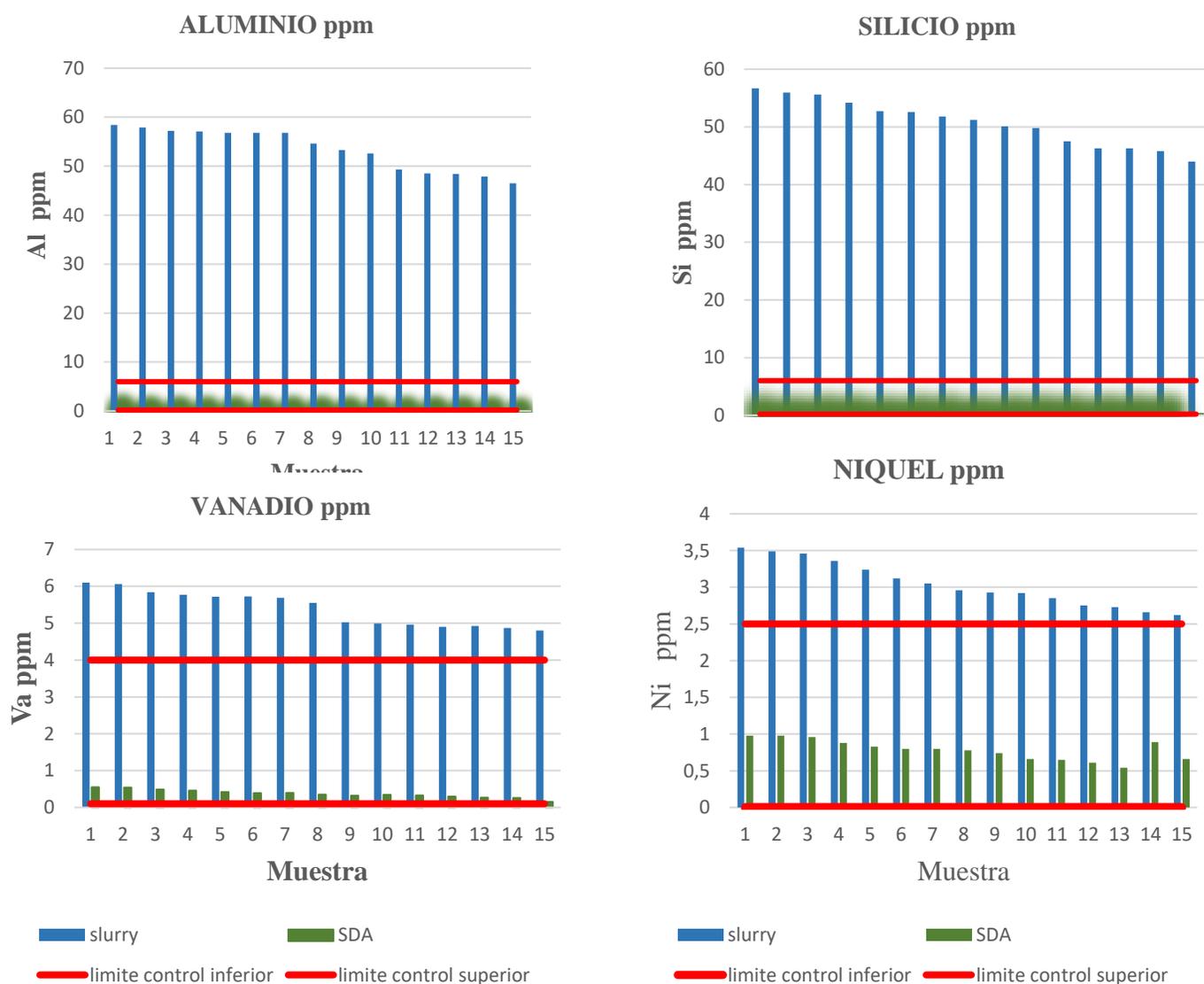


Tabla 15*Contenido de metales posterior al proceso de desasfaltado*

METALES ppm							
NIQUEL		VANADIO		ALUMINIO		SILICIO	
slurry	SDA	slurry	SDA	slurry	SDA	slurry	SDA
3.54	0.98	6.10	0.55	58.4	0.62	56.70	0.67
3.49	0.98	6.06	0.54	57.9	0.61	55.94	0.68
3.46	0.96	5.84	0.49	57.2	0.57	55.60	0.61
3.36	0.88	5.77	0.46	57.1	0.55	54.20	0.62
3.24	0.83	5.72	0.42	56.8	0.52	52.72	0.58
3.12	0.80	5.73	0.39	56.8	0.53	52.60	0.55
3.05	0.80	5.69	0.40	56.8	0.52	51.80	0.56
2.96	0.78	5.55	0.35	54.6	0.50	51.20	0.55
2.93	0.74	5.02	0.32	53.3	0.48	50.10	0.50
2.92	0.66	4.99	0.34	52.6	0.49	49.80	0.53
2.85	0.65	4.96	0.33	49.3	0.41	47.50	0.50
2.75	0.61	4.90	0.30	48.5	0.43	46.30	0.52
2.73	0.54	4.92	0.27	48.4	0.38	46.30	0.53
2.66	0.89	4.87	0.26	47.9	0.34	45.80	0.47
2.62	0.66	4.80	0.15	46.5	0.26	44.00	0.42

De acuerdo a los resultados obtenidos se logra evidenciar una disminución significativa de los metales, todo se encuentran bajo ventana operativa; cabe recalcar que la reducción de níquel y vanadio inhibe la formación de hidrógeno y coque en la unidad de cracking. El níquel promueve la deshidrogenación, formando aromáticos e hidrógeno; el vanadio afecta la actividad del catalizador. Cuando estos metales pueden eliminarse de la carga como se logró en este proceso, se tiene la ventaja de procesar otras cargas mas pesadas de las unidades de vacío mediante mezclas, contribuyendo al aumento de la rentabilidad global de la refinería (Salazar, 2000).

A la luz de la demanda creciente para utilizar materias primas residuales como alimentación en cracking, se incrementa la necesidad de conocimientos fundamentales y de

evaluación en diversos aspectos del proceso, todo esto radica en que los residuos tienen mayor cantidad de metales contaminantes, aromáticos polinucleares, especies con heteroátomos y grupos macromoleculares complejos. Entre las diversas alternativas que podrían existir en una refinería para procesar estas alimentaciones en la refinación, existe el hidrocraqueo, cracking catalítico, desasfaltado por solventes, etc. En este caso se utilizó el desasfaltado con solventes logrando reducir considerablemente la cantidad de metales en el aceite desasfaltado obtenido.

Las características de las cargas residuales “slurry”, tales como la mayor estabilidad térmica, el aumento del contenido de metales contaminantes y la disminución del hidrógeno disponible, determinan los requerimientos para el catalizador de FCC, que podrían resumirse en:

Mayor estabilidad hidrotérmica

Mejor resistencia a los metales

De este modo, un dado catalizador para residuos seguramente no resultará óptimo para todos los casos dado que la proporción de residuos en la alimentación es cambiada con frecuencia, el proceso de selección de catalizadores para residuos debe considerar tanto a los mismos como a las alimentaciones convencionales de base, lo que agrega complejidad al análisis. También es importante tener en cuenta que los craqueos catalítico y térmico son ambos importantes para la conversión de los precursores de carbón, tales como asfáltenos, resinas y aromáticos polinucleares. Por lo anterior no es viable cargar el slurry al proceso de cracking ya que se necesitaría cambiar constantemente el catalizador de acuerdo con las propiedades del residuo, proceso que no resultaría óptimo basado en la operación de la unidad. (Devard A. , 2011)

Azufre

El contenido de azufre que este presente en la carga será encontrado en los productos en diferentes concentraciones, parte del azufre de carácter parafinico es convertido a H₂S. el azufre aromático presente en la carga, no es susceptible a las reacciones de cracking y se encontrar en los diferentes productos del proceso catalítico como: gasolina, aceite liviano, diesel y fondos. El azufre presente en el coque, es convertido en el regenerador a SO_x, el cual sale mezclado con otros gases por la chimenea del regenerador y es enviado a la atmosfera; por lo tanto se limita el contenido de azufre en la carga de alimentación para evitar contaminación ambiental, corrosión de los equipos y baja calidad en los productos finales (Chacon, 2017).

<i>Azufre %m</i>	
<i>Mínimo</i>	<i>0.9500</i>
<i>Máximo</i>	<i>1.2000</i>

Figura 22

Disminución del contenido de azufre

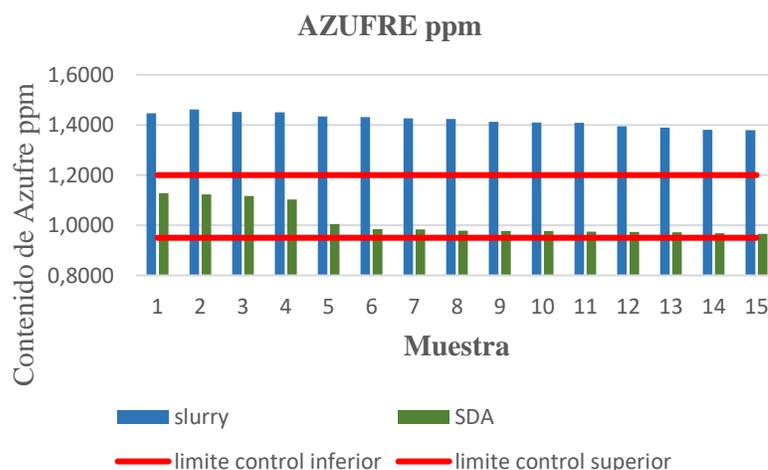


Tabla 16*Contenido de azufre en el aceite desasfaltado (SDA)*

Azufre (%m)	
Slurry	SDA
1.4460	1.1279
1.4612	1.1230
1.4512	1.1165
1.4506	1.1024
1.4338	1.0054
1.4310	0.9852
1.4256	0.9840
1.4231	0.9788
1.4118	0.9770
1.4101	0.9766
1.4087	0.9742
1.3950	0.9733
1.3892	0.9726
1.3810	0.9687
1.3799	0.9655

El azufre disminuyó en el aceite desasfaltado considerablemente, cabe recalcar que la refinería cuenta con procesos de hidrodesulfuración con el fin de disminuir el contenido de azufre en los productos de cracking como gasolina y diesel, así como las emisiones de óxidos de la propia unidad. El hidrotratamiento cambia también la distribución del azufre en los productos de cracking. Así, cuando no existe hidrotratamiento previo el contenido de azufre en la gasolina es típicamente del 10% del contenido de la carga, mientras que al incorporarse el hidrotratamiento este porcentaje baja y se sitúa alrededor del 5%.

Lograr una disminución sustancial en el contenido de azufre en el aceite permitiera tener productos con menor cantidad de azufre para tratamiento en hidrotratamiento, por ende menos consumo de hidrógeno y mejores calidades en los productos de cracking.

El azufre no tiene un efecto sobre el comportamiento del catalizador de craqueo, pero aumenta la tendencia que tienen las cargas para formar coque, por su aparición en el coque depositado sobre el catalizador gastado.

Aunque el azufre tiene poco efecto en el comportamiento del craqueador catalítico puede causar corrosión en los equipos de procesamiento y serios problemas atmosféricos y por consiguiente de calidad de los productos, donde tiene mayor incidencia.

Insolubles en N-heptano (Asfaltenos).

Los asfaltenos se describen como macromoléculas de múltiples anillos aromáticos con contenido de heteroátomos y metales relativamente alto. Las láminas de varias de estas moléculas poli aromáticas tienden a formar agrupamientos con cadenas de hidrocarburos parafínicos en los bordes, en contacto con medio líquido. En los procesos de extracción, se altera el equilibrio que mantiene a los asfaltenos en suspensión y se produce la precipitación.

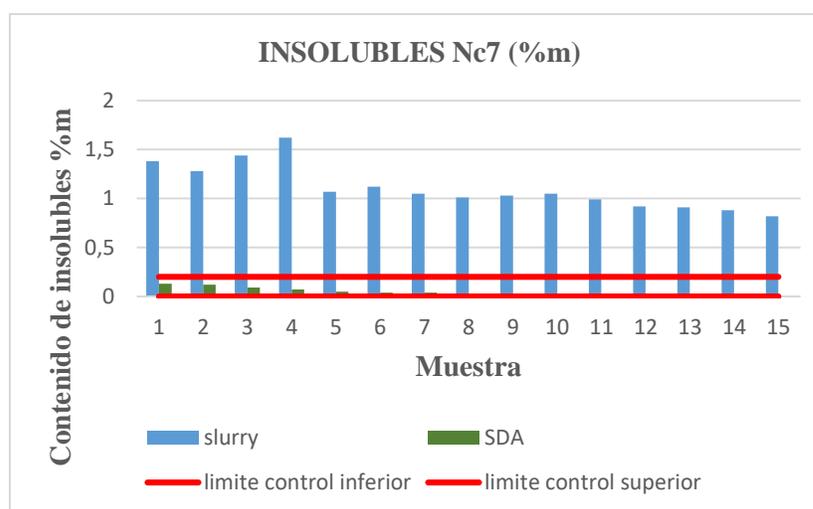
Los asfaltenos son los componentes del slurry con el mayor peso molecular, y se definen operativamente como la fracción más polar de petróleo que puede precipitarse, mediante la adición de alcanos de bajo peso molecular como N-heptano, fundamento utilizado para la cuantificación de los asfaltenos tanto en el slurry como en el aceite desasfaltado.

Los átomos metálicos como níquel y vanadio se encuentran en las fracciones más pesadas como los asfaltenos, este tipo de estructuras pertenecen a la familia de las porfirinas; dichas estructuras cuentan con un patrón básico, constituido por cuatro anillos pirrólicos alojando el metal dentro de su estructura. Una característica peculiar del vanadio dentro de la porfirina es que se encuentra enlazado a un átomo de oxígeno, mientras que el níquel no tiene dicha característica. (Velasco , 2019)

Insolubles Nc7 %m	
<i>Mínimo</i>	<i>0.00</i>
<i>Máximo</i>	<i>0.20</i>

Figura 23

Disminución en el contenido de asfáltenos

**Tabla 17**

Disminución en el contenido de insolubles (asfáltenos)

Insolubles Nc7 (%m)	
Slurry	SDA
1.38	0.13
1.28	0.12
1.44	0.09
1.62	0.07
1.07	0.05
1.12	0.04
1.05	0.04
1.01	0.03
1.03	0.03
1.05	0.02
0.99	0.02
0.92	0.01
0.91	0.02
0.88	0.01
0.82	0.01

Como se logra evidenciar en los resultados la disminución en el contenido de asfaltenos fue el parámetro que tuvo mayor impacto, esta propiedad se relaciona directamente con el contenido de metales y microcarbón debido a que estos componentes se depositan en la estructura heteroaromática de los asfaltenos; El slurry inicial tiene un valor de gravedad API promedio de 6°API debido a la cantidad de asfaltenos con átomos aromáticos presentes. El aceite desasfaltado arroja valores de API en promedio de 13°API lo cual nos indica que en su mayoría los asfaltenos se depositaron en el residuo asfáltico obtenido en el proceso.

El término asfaltenos es ampliamente usado para una fracción del crudo correspondiente a una clase de solubilidad más que a una clase química. Se refiere a un precipitado del crudo por adición de un exceso de hidrocarburos parafínicos tales como butanos, propanos, n-heptano o n-pentano. Constituyen la fracción más polar de los residuos y están formados por anillos poliaromáticos condensados con cadenas alifáticas cortas y heteroátomos como nitrógeno, oxígeno, azufre y metales. Según Nalwaya et al. (1999), la teoría tradicional de la estabilidad de los asfaltenos establece que las resinas rodean a las partículas de asfalteno, forman una capa, y de esta forma los estabilizan. De este modo las partículas de asfaltenos se mantienen dispersas en el residuo formando un centro poliaromático fuertemente polar, con una capa levemente polar de resinas. Los asfaltenos constituyen la fracción de menor valor del slurry, entre otras causas porque producen aumento de la viscosidad y dificultan su transporte y procesamiento. No tienen punto de fusión bien definido, su peso molecular es mayor a 1000, y su punto de ebullición superior a 540 °C. (Mansoori, 1997).

Es notorio el aumento del procesamiento de cortes residuales en las refinerías. Existe un crecimiento mundial en el consumo de diesel y en la demanda de olefinas livianas, por lo que es previsible entonces que las refinerías tiendan a operar en modo de maximización de olefinas o de

maximización de diesel. Sumado a la menor demanda de fuel oil, el alto costo del crudo y su inestabilidad, motivan la mayor utilización de residuos en las unidades de cracking como los aceites desasfaltados, a pesar de su procedencia residual posee características fisicoquímicas propias de una materia prima limpia. (Harding, 2001).

Conclusiones

El proceso de desasfaltado propuesto con solventes parafínicos “Butanos/Propanos” produjo como resultado un aceite libre de contaminantes como carbón, metales y asfáltenos. Obteniendo una materia prima óptima para el proceso de cracking catalítico encaminado hacia la producción de diésel y gasolina en la Refinería de Barrancabermeja.

Muchos de los problemas en el procesamiento de las cargas de cracking se deben a la presencia de asfáltenos por la complejidad del tratamiento de dichas estructuras, los estudios sobre su comportamiento presentan varias limitaciones. Una de ellas es su separación, mediante la técnica experimental propuesta se logró la extracción de los asfáltenos, logrando obtener una materia prima libre de impurezas y un residuo rico en compuestos aromáticos.

Mediante la precipitación de los asfáltenos con solventes parafínicos se logró incrementar la gravedad API del aceite, indicativo de que todos los contaminantes se alojaron en el residuo (asfalto) el cual está formado por anillos poli aromáticos condensados, con cadenas alifáticas cortas y heteroátomos como nitrógeno, azufre y metales.

Las cargas aromáticas presentan mayor tendencia a producir coque (slurry) afectando el balance de calor de la unidad, a diferencia de las cargas parafínicas : el proceso de desasfaltado busco retirar los componentes aromáticos hacia el residuo(asfalto o brea).

El proceso de desasfaltado de Slurry con Propano-Butano se encuentra con un rendimiento de extracción entre el 70% y 80%. La operación se ha mantenido en control 24 horas.

De acuerdo con las proyecciones de la coordinación de programación de la producción se esperaba que los beneficios económicos de esta iniciativa arrojasen ganancias por más de un millón de dólares al año. Estos resultados son realidad desde el mes de mayo del 2019 cuando la

planta DAP empezó a cargar Slurry para producir por un lado 800 barriles por día de asfalto, y, por otro lado, una corriente liviana, el aceite desasfaltado, con una producción de 2.680 barriles por día, con destino a las unidades Cracking y a la planta de Hidrocracking Moderada (HCM), para ser convertido finalmente en Diésel y gasolina y por otro lado logrando reducir la producción de combustóleo en vista del convenio Máropol.

Aumentar el margen de producción de Diésel y gasolina, crear un aditivo para asfalto y poner en marcha la planta de parafinas de desasfaltado en la Refinería de Barrancabermeja de Ecopetrol S.A. fue el reto que se cumplió con éxito durante tres años consecutivos de investigación y análisis. Crear ideas innovadoras que aporten valor al proceso de refinación en Colombia es uno de los hitos en la actualidad para el sector petrolero.

Recomendaciones

Actualmente se encuentra en desarrollo un proyecto que pretende implementar este proceso en otra planta de la Refinería con mayor capacidad de carga, pasar de cargar 2680 barriles día a cargar 32 mil barriles día de Slurry mezclados con residuos de otros procesos.

Patentar el proceso desarrollado a nivel de laboratorio para ser utilizado como fundamento teórico en futuros diseños que se quieran desarrollar o replicar en los laboratorios de análisis.

Glosario

ACEITE O CRUDO: Es la porción del petróleo que es líquida en el yacimiento, y permanece líquida a condiciones atmosféricas de presión y temperatura.

ALCANO: Cualquier miembro de la serie saturada de los hidrocarburos. También se les llama parafinas.

ALQUITRÁN: Líquido viscoso, de olor característico, obtenido por destilación seca de productos diversos (hulla, lignito, turba, madera, esquistos bituminosos).

AROMÁTICOS: Compuesto de carbono e hidrógeno que comúnmente contiene cuando menos un anillo bencénico con seis átomos de carbono.

ASFÁLTENOS: son, estadísticamente, un conjunto de compuestos muy similares entre sí, compuestos por una elevada cantidad de anillos aromáticos unidos entre sí por cadenas de tipo parafínica y con polaridad relativamente alta (proporcionada mayoritariamente por la presencia de heteroátomos y metales). Son insolubles en los máltenos del propio crudo de petróleo cuando se provoca su desestabilización. A nivel de laboratorio se definen como la fracción orgánica del crudo que es insoluble en n-parafinas (por ejemplo, n-heptano) y solubles en compuestos aromáticos (por ejemplo, tolueno o benceno).

ASFALTO: Mezcla de hidrocarburos de color negruzco, muy viscosa, usada en pavimentos y revestimientos de muros.

BENCENO: Hidrocarburo de fórmula C_6H_6 , perteneciente a la serie cíclica aromática, que se obtiene de la destilación seca de la hulla. Es un líquido incoloro, volátil e inflamable.

BUTANO: Hidrocarburo saturado gaseoso (C_4H_{10}), presente en las emanaciones gaseosas de los pozos de petróleo y de los productos del cracking de los aceites pesados.

CAPACIDAD DE REFINACIÓN: Es la máxima cantidad de crudo en relación con las unidades de destilación de una refinería que puede ser procesado en un día.

CARGAS PARA CRAQUEO E HIDROCRAQUEO TÉRMICO: consiste de GAO y mezcla de productos de refinación (DMO) que cumplen parámetros de calidad y poseen fracciones craqueables para las unidades de craqueo e hidrocraqueo térmico.

CATALIZADOR: Agente o sustancia capaz de acelerar o retardar una reacción, sin alterar el resultado final de la misma. Sustancia que aumenta la velocidad de un proceso químico sin consumirse en la reacción.

COMBUSTÓLEO (FUEL OÍL) RESIDUAL: Residuos producto de la destilación primaria o residuo viscoso de proceso de refinación.

CONTAMINANTE: Cualquier factor cuya presencia en un determinado ambiente y circunstancia, constituyan o desencadenen contaminación. Es la sustancia, o forma de energía que normalmente no está presente en los procesos de refinación, al menos en los niveles que se encuentran con frecuencia y que aparentemente no causan efectos nocivos, si la concentración se incrementa con el tiempo puede producir efectos indeseables dentro de los procesos.

COQUE: Materia carbonosa sólida y de color gris, resultante de la destilación del carbón.

COQUIZACIÓN: Proceso de descomposición térmica que produce hidrocarburos ligeros a partir de residuos pesados. Un subproducto de este proceso es el coque.

CRACKING O CRAQUEO: Transformación de las fracciones del petróleo en productos de menor peso molecular, análogos a la bencina. Proceso en el que se rompe y modifica la estructura molecular de los hidrocarburos contenidos en el petróleo, para transformar los productos pesados en productos ligeros de mayor valor comercial.

CRAQUEO: Rompimiento y modificación de la estructura molecular que se lleva a cabo en presencia de un catalizador.

CRAQUEO CATALÍTICO: Es el proceso de refinación que consiste en romper a través de calor y presión las moléculas de hidrocarburo más grandes, más pesados y más complejos en moléculas más simples y más ligeras, principalmente la gasolina. El agrietamiento catalítico se consigue mediante el uso de un agente catalítico y es un proceso eficaz para aumentar el rendimiento de gasolina a partir del petróleo crudo.

CRUDO: Petróleo aún sin procesar, tal y como se obtiene del subsuelo.

CRUDO LIGERO: Petróleo con baja densidad y viscosidad. Normalmente tiene gran contenido de destilados.

CRUDO PESADO: Petróleo con alta densidad y viscosidad, y generalmente bajo contenido de destilados.

DESASFALTADO: Un proceso en el que se elimina o se reduce el contenido de asfalto de petróleo crudo (o materiales similares), especialmente mediante extracción con disolventes. Proceso que consiste en separar el asfalto que contienen los residuos de la destilación del petróleo crudo, con el objeto de obtener aceite desasfaltado y asfalto. La separación de asfaltos se logra tratando los residuos con propano y/o mezcla de disolventes parafínicos como el butano. El aceite desasfaltado se usa básicamente para elaborar lubricantes pesados y, en algunos casos, como carga a las plantas de desintegración catalítica.

DESINTEGRACIÓN: Rompimiento molecular por medio de altas temperatura y presión para formar fragmentos más pequeños.

DESTILACIÓN: Operación que se realiza calentando cuerpos sólidos y, recogiendo los gases y vapores que se desprenden. Proceso que consiste en hervir un líquido para formar vapor

y luego condensar el vapor para formar nuevamente el líquido. Se usa para separar compuestos líquidos de sus impurezas.

DESTILACIÓN FRACCIONADA: Proceso de destilación en donde los compuestos que tienen diferentes temperaturas de ebullición pueden ser separados. La destilación se efectúa calentando la mezcla en un recipiente (retorta) para provocar la ebullición del componente más volátil, y obligando a los vapores a pasar por un refrigerante, donde se enfrían y se condensan. Progresivamente se modifican tanto la composición de la mezcla contenida en el recipiente, como la del vapor que está en equilibrio con ella. Es, pues, posible recoger el destilado en fracciones de diferente composición; la más volátil y la menos volátil se recogen separadamente y las fracciones intermedias se destilan de nuevo, hasta lograr la separación en los diversos componentes de la mezcla.

DESULFURACIÓN: Proceso de eliminación de compuestos de azufre a las fracciones del petróleo.

DMO: Subproducto obtenido por el desasfaltado con propano de fondos de vacío, se conoce como aceite desmetalizado.

FONDO DE VACÍO: Subproducto o residuo de las unidades de destilación al vacío.

FRACCIÓN CRAQUEABLE: son aquellas fracciones de un hidrocarburo que son susceptibles al proceso de rompimiento catalítico y que se podrían aprovechar para producir productos más valiosos como gasolina, jet y diésel.

GASÓLEO (GAO): Subproducto del proceso de destilación atmosférica y de vacío, cuyos rangos de ebullición y composición química son apropiados para carga a cracking.

GASOLINA: Líquido incoloro, volátil e inflamable, procedente de la mezcla de hidrocarburos. Se emplea como combustible en los motores de explosión.

GRAVIMETRÍA: Parte de la geofísica que trata del estudio y medición de la gravedad terrestre.

HIDROCARBURO: Son compuestos químicos de carbón (83 a 87%) e hidrógeno (10 a 14%). Compuesto orgánico que contiene carbono e hidrógeno únicamente.

HIDROCRAQUEO CATALÍTICO: Un proceso de refinación que utiliza hidrógeno y catalizadores con temperaturas relativamente bajas y altas presiones para convertir el material de ebullición medio o residual en gasolina de alto octanaje, carga de reformador, combustible para reactores y / o fuel oil de alto grado. El proceso utiliza uno o más catalizadores, dependiendo de la salida del producto, y puede manejar materias primas de alto contenido de azufre sin desulfuración previa.

LÍNEA: Tubería donde fluye el producto.

LÍNEA DE MUESTREO: Línea de tubería ubicada entre la línea y el punto de muestreo.

MUESTRA: Una porción extraída del volumen total, que puede o no contener los constituyentes en la misma proporción que en el volumen total.

MUESTRA REPRESENTATIVA: Una porción extraída desde el volumen, del volumen total que contiene los constituyentes en iguales proporciones de los que están presentes en el volumen total.

MUESTREO: Todos los pasos requeridos para obtener una muestra que sea representativa del contenido en una tubería, tanque, u otro contenedor y colocar esa muestra en un recipiente del cual se sacará a su vez, una muestra representativa para el análisis.

OLEFINA: Hidrocarburo de fórmula general CH_nH_{2n} , en la que existe el agrupamiento $-C =$ o doble enlace.

PARAFINA: Mezcla de hidrocarburos alifáticos saturados, de fórmula general C_nH_{2n+2} .

PETRÓLEO: Es una mezcla que se presenta naturalmente, de hidrocarburos en las fases gaseosa, líquida y/o sólida. En ocasiones contiene impurezas, como azufre y nitrógeno. También llamado "aceite mineral". Líquido aceitoso, de olor fuerte, más ligero que el agua. Su color varía entre amarillo, verde o casi negro. Se encuentra en el interior de la tierra y se compone de carbono e hidrógeno.

PROPANO: Hidrocarburo saturado de tres carbonos. Es un gas incoloro, inflamable, que se halla en el gas natural. Sirve como combustible.

PUNTO DE EBULLICIÓN: es aquella temperatura en la cual la presión de vapor del líquido iguala a la presión de vapor del medio en el que se encuentra. Coloquialmente, se dice que es la temperatura a la cual la materia cambia del estado líquido al estado gaseoso.

PUNTO DE MUESTREO: Lugar físico donde se toma la muestra.

REFINACIÓN: Se aplica a todas las operaciones cuyo objeto es la fabricación u obtención de los diferentes productos derivados del petróleo.

REFINERÍA: Conjunto de instalaciones petroleras destinadas al procesamiento del petróleo crudo a través de diversos métodos de refinación, a fin de obtener productos petrolíferos, tales como gasolinas, diésel, lubricantes y grasas, entre otros.

RESIDUO: Derivado del petróleo que ocupa la parte inferior de una columna de destilación en los procesos de refinación. Su alta viscosidad, bajo punto de escurrimiento, contenido de azufre en peso y metales, determinan que para ser utilizado, deba ser mezclado con un diluyente apropiado como el diésel.

SLURRY: Subproducto o residuo pesado del proceso de craqueo catalítico, cuya composición es alta en contenido de aromáticos y con cerca del 60% de fracciones craqueables.

TORRE DE DESTILACIÓN: Equipo en el cual se lleva a cabo el proceso de separación de las fracciones, mediante etapas sucesivas de evaporación y condensación.

VISCOSIDAD: la resistencia de un líquido al movimiento o flujo; normalmente se abate al elevar la temperatura.

Referencias

- Akbarzaseh, K. (2007). Loa asfaltenos: problemáticos pero ricos en potencial. *Oilfield Review*, 24-47. :
https://www.academia.edu/26957595/Los_asfaltenos_Problem%C3%A1ticos_pero_ricos_en_potencial. Obtenido de
https://www.slb.com/~media/Files/resources/oilfield_review/spanish07/aut07/p22_43.pdf
- Ancheyta, J. (1998). *Estudio cinético de las reacciones de desintegración catalítica de gasóleos*. Obtenido de
<https://tesis.ipn.mx/jspui/bitstream/123456789/25100/1/MODELO%20CINETICO%20PARA%20EL%20PROCESO%20DE%20DESINTEGRACION%20CATALITICA%20CONSIDERANDO%20LA%20COMPOSICION%20DE%20LA%20CARGA%20DE%20ALIMENTACION.pdf>
- Benítez, L. (2014). *Modelos empíricos para calcular a conversión de gasóleos a gasolina*. Obtenido de <http://132.248.9.195/ptd2014/febrero/0708430/0708430.pdf>
- Benitez, L. A. (2014). modelos empiricos para calcular la conversión de gasoleos. 24-26. Cuatitlan, Mexico.
- Bozzano, G., & Dente, M. (diciembre de 2005). A mechanistic approach to delayed coking modelling. doi:10.1016/S1570-7946(05)80210-X
- Carillo, J., Vela, G., & Bueno , H. (1996). Solventes de desasfaltado. *CT&F*, 1, 67-76.
- Carrillo, J., Caceres, J., Vela, G., & Bueno, H. (diciembre de 1996). Solventes de desasfaltado. *Ciencia, tecnologia y futuro*, 1(2).

- Cerutti, A. (2012). *La refinación del petróleo* (Vol. I). Argentina: Instituto Argentino del Petróleo y del Gas.
- Chacon, E. (2017). *Estudio de estabilidad térmica y química de catalizadores*. Obtenido de <https://cimav.repositorioinstitucional.mx/jspui/handle/1004/833>
- Corredor, L., Carrillo, M., & Parra, J. (2007). Desasfaltado de fondos de vacío con solventes parafínicos ligeros. *Ingeniería Química*, 447, 104-108. DOI: <https://dialnet.unirioja.es/servlet/articulo?codigo=2325028>.
- De Dietrich. (s.f.). *Descripción general del proceso*. Obtenido de <https://www.dedietrich.com/es/soluciones-y-productos/extraccion/extraccion-liquido/liquido>
- De la puente, G., Arande, J., & Sedran, A. (1997). Recycled Plastics in FCC Feedstocks: Specific Contributions. *Industrial & engineering chemistry research*, 36, 36(11), 4530-4534. DOI: <https://doi.org/10.1021/ie970142a>.
- Devard, A. (2008). *Valorización de cargas residuales en refinerías*. Obtenido de Universidad Nacional del Litoral: <https://bibliotecavirtual.unl.edu.ar:8443/handle/11185/669>
- Devard, A. (2011). Valorización de cargas residuales en refinerías. litoral, Mexico. Obtenido de <https://bibliotecavirtual.unl.edu.ar:8443/bitstream/handle/11185/669/tesis.pdf?sequence=1>
- Ecopetrol. (2015). *Manual de descripción de procesos de la unidad de materias primas y productos u-146 refinería de Cartagena*. Obtenido de <https://www.reficar.com.co/Repositorio/EIA%20VERSI%20C3%93N%20FINAL%205%20ABRIL%202020/Anexos/Anexo%202.%20Descripci%C3%B3n%20del%20proyecto/A->

2.12%20Estrategias%20de%20Control%20y%20Consecuencias%20de%20Desviaci%C3%B3n.pdf

Escudero, M. (2009). *Diseño de un Equipo de Microactividad en lecho fluidizado y de una Unidad de Desactivación de Catalizadores*. Obtenido de <https://core.ac.uk/download/pdf/30042438.pdf>

GILLIS, D. B. (2015). *Estados Unidos Patente n° PCT/US2013/031941*.

Guerrero, C. (2017). *Determinación de la composición óptima de mezcla de crudos pesados en una refinería, para aumentar el margen de refinación*. Obtenido de Universidad Nacional Pedro Ruiz Gallo: <https://repositorio.unprg.edu.pe/bitstream/handle/20.500.12893/1223/BC-TES-5925.pdf?sequence=1&isAllowed=y>

GUTIERREZ BOCANEGRA, J. (2004). *Evaluación y retos de la seguridad industrial en Colombia*. Bogotá: P-15.

Harding, R. (2001). *Applied Catalysis A: General*. Obtenido de <https://www.sciencedirect.com/journal/applied-catalysis-a-general/vol/221/issue/1>

Mansoori, A. (febrero de 1997). Modeling of asphaltene and other heavy organic depositions. *Journal of Petroleum Science and Engineering*, 17, 101-111. Obtenido de <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0920410596000599>

Maqueira, A. (31 de Julio de 2011). *España Patente n° P200802378*. Obtenido de <https://patentados.com/2011/equipo-y-metodo-para-la-extraccion>

Meyers, R. (2008). *Manual de procesos de refinación del petróleo*. McGraw-Hill.

Navarro Uribe, U. (11 de julio de 2011). Evaluación y selección de catalizadores de FCC. ciudad de Mexico.

- Noguera, B. (23 de abril de 2021). *Fundamentos de extracción líquido-líquido*. IQR ingeniería química. Obtenido de <https://www.ingenieriaquimicareviews.com/2021/04/extraccion-liquido-liquido-fundamentos.html>
- Pro, M. (2011). Introducción a la refinación del petróleo y producción de gasolina y diésel con contenido ultra bajo de azufre. *Clasificación de las refinerías según su configuración y complejidad*, 42.
- Pujro, R. (2014). *Mecanismos de formación de aromáticos en cortes de destilados medios del FCC. impacto sobre su calidad y consecuencias del uso de residuos*. Obtenido de Universidad Nacional del Litoral: <https://bibliotecavirtual.unl.edu.ar:8443/bitstream/handle/11185/558/Tesis%20Completa.pdf?sequence=1&isAllowed=y>
- R ingeniería Química. (2021). *Fundamentos de extracción líquido-líquido*. Obtenido de <https://www.ingenieriaquimicareviews.com/2021/04/extraccion-liquido-liquido-fundamentos.html>
- Refinación. (17 de agosto de 2017). Obtenido de https://www.gob.mx/cms/uploads/attachment/file/6977/Refinacion_Web.pdf
- Salazar Sotelo, D. (Enero de 2020). Beneficios del proceso de hidrotratamientos de gasóleos de carga a cracking. *Revista del centro de investigación*, 4, 39. Obtenido de <https://www.redalyc.org/pdf/342/34201405.pdf>
- Salazar, D. (14 de enero de 2000). Beneficios del proceso de hidrotratamientos de gasóleos de carga a FCC. *Revista del centro de investigación*, 4(14), 37-46. Obtenido de <https://www.redalyc.org/pdf/342/34201405.pdf>
- Sequeira, A. (1994). *Lubricant base oil and wax processing*. CRC press.

- Shakir, E. (2019). *Desasfaltado con propano aplicado en refinerias*. Obtenido de <https://es.scribd.com/document/375886747/DESASFALTADO-docx>
- Speichim. (s.f.). *Extracción líquido/líquido*. Obtenido de <https://speichim.com/es/tecnicas/extraccion-liquido-liquido/>
- Tanaga, T., Giraldo, S., & Almanza, L. (junio de 2009). Modificación de la relación zeolita-matriz en los catalizadores de FCC y su impacto en los rendimientos y la calidad de los destilados. *13*. Bogota.
- Torres, J., & Picón, J. (Mayo de 2012). Simulación del proceso de desasfaltado de fondos de vacío: modificando la composición del solvente. *Ingeniería química*, *506*, 52-56.
- Velasco, L. A. (2019). Analisis de la movilidad electroforética y distribución del tamaño de partícula de asfaltenos purificados. 69. ciudad de Mexico, Mexico. Obtenido de <https://tesis.ipn.mx/jspui/bitstream/123456789/26826/>
- Wauquier, J. (2000). *Petroleum refining*. (D. H. Smith, Trad.) Francia: Editions OPHRYS.
- Wauquier, J. (2004). *El refino del petróleo*. Madrid: Diaz Santos.
- Word Press. (2014). *Transferencia de masa II*. Obtenido de <https://procesosdeseparacion.files.wordpress.com/2014/01/equiposextliq.pdf>

Anexos

Anexo 1. Matriz "DOFA"

<div style="display: flex; justify-content: space-around; align-items: center;"> <div style="text-align: center;">EXTERNAS</div> <div style="text-align: center;">INTERNAS</div> </div>		OPORTUNIDAD	AMENAZA
		<ol style="list-style-type: none"> 1. No existen recipientes de mezclado para desasfaltado a nivel de laboratorio. 2. Creación de valor e incentivo a la inversión. 3. Alta aplicabilidad del proceso. 4. Restricciones de las unidades de proceso. 5. Alta disposición y aceptabilidad de los responsables de las plantas de proceso beneficiadas. 6. Nadie ha diseñado recipientes para procesos de desasfaltado a nivel de laboratorio. 	<ol style="list-style-type: none"> 1. Disponibilidad de las unidades de desasfaltado requeridas para el proyecto. 2. Alto costo de las simulaciones de las plantas de craqueo térmico.
FORTALEZA	ESTRATEGIA FO	ESTRATEGIA FA	
<ol style="list-style-type: none"> 1. Experiencia en procesos de desasfaltado en la refinería. 2. Disponibilidad de Equipos de laboratorio. 3. Disponibilidad de las muestras de la operación actual de la refinería donde se pueden hacer comparativos para evaluar eficiencias. 4. Optimización de recursos y plantas de proceso. 5. Disponibilidad de recursos económicos. 6. Innovación y creatividad. 7. Personal de mantenimiento disponible e idóneo. 	<p>F1 con O1- Aprovechar el conocimiento de ingenieros de planta de desasfaltado para crear un recipiente de prueba en el laboratorio.</p> <p>F2 con O6- Aprovechar el material de laboratorio disponible para diseñar un equipo de desasfaltado para las pruebas en cuestión y para futuros análisis en el laboratorio.</p> <p>F3 con O3 y O5- Probar el proceso de desasfaltado con diferentes muestras que puedan ser purificadas y cargadas a las diferentes unidades de proceso</p>	<p>F1 con A1 - Se aprovechará la experiencia del desasfaltado con otros productos para dar uso a las plantas que están inoperantes.</p> <p>F2,3,5,7 con A2 - Se aprovechará recursos y personal para aplicar a escala de laboratorio, para así, dar viabilidad y llevar a escala industrial.</p> <p>F4 con A4 - Demostrando la optimización del proceso, se generará un atractivo para que los ingenieros de proceso se vinculen a la iniciativa.</p>	
DEBILIDADES	ESTRATEGIA DO	ESTRATEGIA DA	
<ol style="list-style-type: none"> 1. Poca experiencia en procesos de desasfaltado en personal que dirige el estudio. 2. No existen recipientes de mezclado para desasfaltado a nivel de laboratorio. 	<p>D1 con O1 - Se va a suplir una necesidad y se buscaran los espacios para ser visibles.</p> <p>D2 con O3 y O5 - Se va direccionar la consecución de datos experimentales aprovechando la disposición de los responsables de las plantas para que inviertan en una corrida de planta piloto por la alta aplicabilidad del proceso en la refinería.</p> <p>D4 con O6 - Se aprovechará que nadie ha realizado el proceso de desasfaltado a nivel de laboratorio para demostrar creatividad e innovación, patentando el recipiente.</p>	<p>D1,2 con A1- Crear sinergias entre personal de refinería e ICP" Instituto Colombiano del Petroleo" para realizar en sus plantas piloto simulaciones de las pruebas de desasfaltado realizadas en el laboratorio de refinería con el fin de viabilizar la implementación de nuevos procesos en la refinería.</p>	