

UCLV
Universidad Central
"Marta Abreu" de Las Villas



FQF
Facultad de
Química y Farmacia

Departamento de Ingeniería Química

TRABAJO DE DIPLOMA

Título: Intensificación e impacto ambiental del proceso de endulzamiento para la obtención del combustible de aviación Jet-A1 en la refinería Camilo Cienfuegos

Autor: Merlyn Leiter Bormey

Tutores: Dra. C Nancy López Bello
MSc. Roxana Cortés Martínez

Santa Clara, julio 2021
Copyright©UCLV

UCLV
Universidad Central
"Marta Abreu" de Las Villas



FQF
Facultad de
Química y Farmacia

Departament of Chemical Engineering

DIPLOMA THESIS

Title: Intensification and environmental impact of the sweetening process to obtain Jet A-1 aviation fuel at the Camilo Cienfuegos refinery

Author: Merlyn Leiter Bormey

Tutors: Dra. C Nancy López Bello
MSc. Roxana Cortés Martínez

Santa Clara, july 2021
Copyright©UCLV

Este documento es Propiedad Patrimonial de la Universidad Central “Marta Abreu” de Las Villas, y se encuentra depositado en los fondos de la Biblioteca Universitaria “Chiqui Gómez Lubian” subordinada a la Dirección de Información Científico Técnica de la mencionada casa de altos estudios.

Se autoriza su utilización bajo la licencia siguiente:

Atribución- No Comercial- Compartir Igual



Para cualquier información contacte con:

Dirección de Información Científico Técnica. Universidad Central “Marta Abreu” de Las Villas. Carretera a Camajuaní. Km 5½. Santa Clara. Villa Clara. Cuba. CP. 54 830
Teléfonos.: +53 01 42281503-1419

Dedicatoria

A mis padres que por su constante apoyo y sacrificio siempre han sido los protagonistas de mis éxitos

Pensamiento

“La motivación es el ingrediente catalizador de cualquier innovación exitosa”

Clayton Christensen

Agradecimientos

A mis padres y hermana que siempre me han apoyado en todas mis decisiones, por estar ahí y apoyarme en los momentos difíciles.

A Dani, mi novio que en todos estos años siempre ha estado ahí brindándome su apoyo incondicional para todo.

A mi familia y amigos en general, por brindarme siempre su amor y preocuparse por mí, en especial a mi abuela y amigas Yali, Diana, Ana Lauren y Roxy.

A Javi el mejor profesor de Matemáticas que se puede tener a él le debo gran parte de mis conocimientos, no solo es profesor sino un gran amigo siempre sabe mostrarme el lado bueno y malo de las cosas.

A mis excelentes tutoras Nancy y Roxana gracias por su entrega constante y sus horas de dedicación he aprendido muchísimo.

A todos los profesores del departamento de Ingeniería Química que siempre han estado dispuesto a brindar sus conocimientos.

A Espe y mis suegros que se han comportado como otros padres siempre preocupados por mí.

.....A todos lo que de una forma u otra me han apoyado mil gracias

Resumen

En el proceso de refinación del petróleo los principales esfuerzos se encaminan hacia tecnologías más limpias amigables con el medio ambiente, por lo que se hace incuestionable el uso de herramientas que permitan la evaluación ambiental e intensificación de sus procesos, siendo este el eje central de los estudios realizados en la obtención de combustible de aviación Jet A-1 en la refinería Camilo Cienfuegos. Para la evaluación de los daños ambientales provocados se implementó como estrategia de gestión ambiental el análisis de ciclo de vida estableciendo como unidad funcional el combustible obtenido en la planta en una hora, con esta metodología se comprobó que el consumo de sosa en la etapa de lavado cáustico es el que reporta los mayores perjuicios ambientales en todas las categorías evaluadas siendo el calentamiento global, las radiaciones ionizantes, toxicidad cancerígena no humana, ecotoxicidad terrestre y marina las más significativas, por lo que es imprescindible disminuir su consumo, con este fin usando datos experimentales se obtuvo la cinética de las reacciones que intervienen en la etapa de lavado cáustico empleando el método diferencial con regresión polinomial. Con la cinética de las reacciones, datos de control operacional y datos económicos se formularon las funciones objetivos con sus respectivas restricciones, siendo posible la optimización jerárquica de esta etapa mediante el software MATLAB® donde se empleó la función *fmincon* que emplea el método de optimización cuasi-Newton para disminuir los impactos ambientales de la etapa al menor costo de producción siempre cumpliendo con las especificaciones del producto final (Jet A1). Los resultados de dicha optimización reflejan que la concentración de sosa óptima está en el rango de 0,15-0,2 mol/L minimizando los costos de producción y validando que mientras mayor azufre y ácidos nafténicos presentan las materias primas de las mezclas analizadas a procesar mayor será su impacto sobre este.

Palabras claves: ácidos nafténicos, azufres totales, combustible de aviación, impacto ambiental, optimización, sosa

Abstract

In the oil refining process, the main efforts are directed towards cleaner technologies that are friendly to the environment, which is why the use of tools that allow environmental evaluation and intensification of its processes is unquestionable, this being the central axis of the studies carried out in obtaining Jet A-1 aviation fuel at the Camilo Cienfuegos refinery. For the evaluation of the environmental damage caused, the life cycle analysis was implemented as an environmental management strategy, establishing as a functional unit the fuel obtained in the plant in one hour, with this methodology it was verified that the consumption of soda in the washing stage Caustic is the one that reports the greatest environmental damage in all the categories evaluated, being global warming, ionizing radiation, non-human carcinogenic toxicity, terrestrial and marine Eco toxicity the most significant, so it is essential to reduce its consumption. For this, using experimental data, the kinetics of the reactions involved in the caustic washing stage were obtained using the differential method with polynomial regression. With the kinetics of the reactions, operational control data and economic data, the objective functions with their respective restrictions were obtained, being possible the hierarchical optimization of this stage using the MATLAB® software where the fmincon function was used, which uses the quasi-optimization method. Newton to reduce the environmental impacts of the stage at the lowest production cost, always complying with the specifications of the final product (Jet A1). The results of said optimization reflect that the optimal soda concentration is in the range of 0,15-0,2 mole/L minimizing production costs and validate that the higher sulfur and naphthenic acids present the raw materials of the mixtures analyzed at process the greater your impact on this.

Keys word: naphthenic acids, total sulfur, jet fuel, environmental impact, optimization, soda.

Índice

Introducción.....	1
Capítulo 1: Análisis Bibliográfico	4
1.1 Generalidades de la industria petroquímica	4
1.1.1 Proceso de refinación del petróleo	5
1.1.2 Estado actual de la refinación de petróleo a nivel mundial	5
1.2 Generalidades y caracterización básica de los crudos	6
1.2.1 Propiedades físicas de los crudos	6
1.2.2 Clasificación de los crudos	7
1.2.3 Presencia de sulfurosos alcalinos en las refinerías de petróleo	9
1.3 Antecedentes de la refinación de petróleo en Cuba.....	10
1.3.1 Caracterización de la refinería Camilo Cienfuegos.....	11
1.3.2 Proceso objeto de estudio en el cual se generan sulfurosos alcalinos	13
1.4 Análisis de ciclo de vida (ACV) como herramienta para evaluar el impacto ambiental	16
1.4.1 Definición del objetivo y alcance del estudio	18
1.4.2 Análisis del inventario del ciclo de vida.....	19
1.4.3 Evaluación de impactos del ciclo de vida	19
1.4.4 Interpretación del ACV.....	21
1.5 Cinética de las reacciones	21
1.5.1 Velocidad de reacción	22
1.5.2 Factores que afectan la velocidad de las reacciones	23
1.6 Interpretación de los datos obtenidos en un reactor discontinuo	28
1.7 Modelos Matemáticos y su aplicación a la ingeniería química	29
1.7.1 . Clasificación de los modelos	30
1.7.2 Aplicación de modelos a la industria química	31
1.8 Optimización	32
1.8.1 Estrategia para la optimización de un proceso	33
1.8.2 Optimización multiobjetivo	34
1.9 Potencialidades de la herramienta computacional MATLAB®	36
Capítulo 2: Diagnóstico del proceso de endulzamiento en la refinería Camilo Cienfuegos S.A.	38
2.1 Introducción.....	38
2.2 Descripción del proceso de endulzamiento para obtener Jet A-1	38

2.2.1-	Incertidumbre del proceso	41
2.2.2-	Variables que influyen en el proceso de endulzamiento	44
2.2.3-	Impactos ambientales de las sustancias involucradas en el proceso	46
2.3	Análisis de ciclo de vida en la planta de endulzamiento para el combustible de aviación Jet A-1	46
2.3.1	Objetivos y definición del alcance	47
2.3.2	Recopilación de datos y análisis de inventario	48
2.3.3	Evaluación del impacto del ciclo de vida e interpretación de los resultados.....	53
Capítulo 3:	Estudio cinético y optimización de la etapa de lavado cáustico	57
3.1	Introducción.....	57
3.2	Obtención de datos experimentales	58
3.2.1	Simulación de la Sección-100.....	58
3.2.2	Obtención de los resultados de la simulación.....	60
3.3	Reacciones de neutralización	62
3.3.1	Obtención del modelo cinético.....	63
3.4	Definición de las funciones objetivos.....	67
3.4.1	Acidez final en el Jet A-1	68
3.4.2	Azufres totales en el Jet A-1	69
3.4.3	Consumo de sosa.....	70
3.4.4	Costo total de producción	71
3.5	Aplicación del método de optimización y análisis de los resultados.....	73
Conclusiones.....		78
Recomendaciones.....		79
Bibliografía		80
Anexos		86

Introducción

La preocupación mundial por la degradación del medio ambiente ha llevado a una intensa presión por parte de las comunidades, los gobiernos, las ONG y la opinión pública en general, por los efectos de las actividades industriales sobre el entorno natural y sobre la sustentabilidad en el marco de un desarrollo global. (González Castaño, 2019)

Actualmente se requiere una mayor exigencia y compromiso para lograr mantener un equilibrio entre el medio ambiente y el desarrollo económico y social lo cual está en consecuencia con el concepto emitido por la Organización de Naciones Unidas (ONU) donde se pone de manifiesto que es necesario un desarrollo que satisfaga las necesidades del presente sin comprometer las generaciones futuras.

Las industrias químicas y específicamente las refinerías de petróleo han estado permanentemente bajo la mira de la sociedad pues a pesar de que en ella son obtenidos productos de gran demanda esto lleva consigo que se utilicen recursos materiales y energéticos en cada proceso que de una forma u otra generan emisiones que contaminan en gran medida al medio.

La refinería Camilo Cienfuegos S.A. situada en el centro sur de la isla de Cuba entidad la cual se dedica a la refinación y obtención de combustibles de alto valor agregado, se generan un elevado nivel de emisiones gaseosas y residuos líquidos dado por los diferentes procesos que se desarrollan, los cuales tienen un marcado impacto medioambiental.

Ejemplo de emisiones que son generadas en esta industria lo constituyen las aguas residuales las cuales al ser ricas en NH_4^+ , HS^- y fenoles son consideradas como ácidas, estas provienen de procesos como el craqueo catalítico, en el hidrotratamiento de los productos de la refinación y en los sistemas de tope de las torres de estabilización y destilación (Decoopman, 2002). Otros residuales líquidos de especial interés generados en refinerías son los sulfurosos alcalinos y consigo la sosa gastada utilizada previamente en diferentes tratamientos como agente despojador de impurezas como ácido sulfhídrico, mercaptanos, ácidos nafténicos, tiofenoles, tiocrisoles y algunas otras en menor proporción como carbonatos, fenoles y cianuros que pueden causar graves problemas de corrosión en los equipos

o en la desactivación de los catalizadores, además de dañar la calidad del producto final en aspectos tan variados como olor, color, consistencia, acidez, corrosividad y viscosidad. (Fierro Franco, 2007). La generación de sosas gastadas depende del tamaño y tipo de procesos de las refinerías, los efluentes de sosa gastada se generan en los procesos de tratamiento cáustico para la producción de nafta, gas licuado del petróleo, turbosina, querosina, gasolina, en los procesos de endulzamiento o desulfuración de gas destilados intermedios y ligeros.

Para determinar los impactos ambientales originados en determinados procesos y su vínculo para tomar decisiones existen estrategias de gestión ambiental como es el análisis de ciclo de vida (ACV).

En el campo de la ingeniería de procesos, que trata del diseño, la operación, intensificación, el control y la optimización de procesos mediante el desarrollo y aplicación de algoritmos matemáticos, la literatura también revela la necesidad de incluir consideraciones ambientales para desarrollar una industria más sostenible y destaca la oportunidad de adaptar la metodología de ACV a las herramientas de la ingeniería de procesos (Grossmann, 2000; Allen, 2001; Grossmann, 2004;) y en especial para ser guía en la toma de decisiones de los gobiernos

Por todo lo expuesto se plantea el siguiente problema científico:

Problema científico:

¿Cómo disminuir los costos e impacto ambiental en el proceso de endulzamiento para la obtención del combustible de aviación Jet A-1 en la refinería Camilo Cienfuegos?

Hipótesis:

Es posible mediante técnicas de optimización y ACV intensificar y evaluar el impacto ambiental que tiene el proceso de endulzamiento para la obtención del combustible de aviación Jet-A1 en la refinería Camilo Cienfuegos al menor coste.

Objetivo General: Intensificar el proceso de endulzamiento para la obtención del combustible de aviación Jet A-1 minimizando los costos y el impacto al medio ambiente.

Objetivos Específicos:

1. Realizar un diagnóstico preliminar del proceso de endulzamiento para la obtención del combustible de aviación Jet A-1.
2. Evaluar el impacto ambiental provocado por la obtención del combustible de aviación Jet A-1.
3. Determinar la cinética de las reacciones que rigen el proceso.
4. Aplicar herramientas de optimización que permitan la disminución de los impactos ambientales y costos de operación.

Capítulo 1: Análisis Bibliográfico

1.1 Generalidades de la industria petroquímica

La industria del petróleo, es una de las más especializada y en el orden económico es considerada en la movilidad de altísimos recursos a nivel mundial. Esta industria tiene cinco grandes actividades: exploración, explotación, transporte, refinación y comercialización. (Cabezas Oruna, 2012)

Es considerada de la más grandes y diversificadas de las industrias químicas de proceso. Su importancia es extraordinaria y se debe, más que al valor monetario de sus producciones, a las circunstancias de tener sus productos un amplio campo de consumidores y sus derivados una pluralidad de aplicaciones que no posee ningún otro proceso químico. La vida actual no puede concebirse sin la utilización intensiva de los productos y derivados que se obtienen en una refinería, que se utilizan e inciden en prácticamente todos los sectores de la economía mundial. (García, 2013)

Una refinería es una planta de manufactura de productos químicos y combustibles, un enorme complejo donde el petróleo se somete a diferentes procesos físicos y químicos que permiten extraer la variedad de productos que contiene, como se puede observar en la figura 1.1.

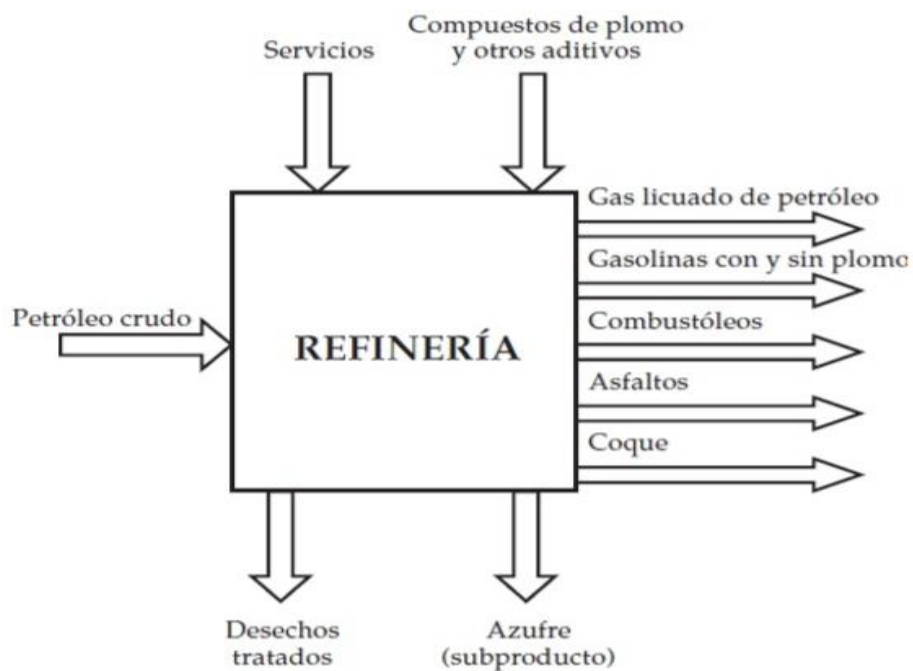


Figura 1.1. Entradas y salidas de una refinería. **Fuente:** (Rodríguez Cabrera, 2018)

El petróleo es una mezcla de hidrocarburos de diferente peso molecular, con contenidos variables de heteroátomos o impurezas. Su color predominante es el negro, pero no es exclusivo. Las moléculas simples y complejas son inmiscibles entre ellas, pero coexisten gracias a moléculas intermedias que sirven como puente de estabilidad. La palabra crudo en la industria petrolera se refiere al petróleo en su forma natural no refinado, tal como se extrae de la tierra. El principio de separación de esta mezcla es la diferencia de volatilidad de sus componentes y el agente de separación es el calor, obteniéndose los productos en fase líquida o vapor. (Decoopman, 2002)

1.1.1 Proceso de refinación del petróleo

El procesamiento del petróleo depende de cada refinería, estas son diseñadas según las características del petróleo que van a procesar, los productos y la proporción en que se van a obtener depende del esquema de refinación montado. Los cambios químicos y físicos que ocurren en el proceso de conversión del petróleo en sus derivados (Gary, 2007) se pueden englobar básicamente en las siguientes operaciones:

Fraccionamiento: Separa una mezcla de hidrocarburos líquidos en diversos cortes específicos, debido a las diferencias entre las volatilidades relativas de estos, que incluyen nafta, keroseno, diésel, y otros cortes más ligeros principalmente de gases.

Craqueo: Se rompen las cadenas de hidrocarburos de gran peso molecular, convirtiéndolos en cadenas más pequeñas y de mayor valor comercial. La ruptura de las cadenas puede lograrse térmica o catalíticamente.

Reformación: Con catalizadores, bajo condiciones de temperatura y presión favorable se logra la transformación de la estructura química de compuestos del petróleo. Hidrocarburos de cadena lineal son transformados en hidrocarburos cíclicos y estos en hidrocarburos aromáticos.

Alquilación: Porque a partir de dos hidrocarburos se obtiene uno de mayor cadena y valor comercial.

1.1.2 Estado actual de la refinación de petróleo a nivel mundial

A nivel internacional la influencia del petróleo es notable pues cualquier incremento en su precio repercute en la economía de casi todos los países del mundo. Los 10

mayores productores de petróleo son: Arabia Saudita, Estados Unidos, Rusia, Irán, México, Venezuela, China, Noruega, Canadá e Irak. Sin embargo, los países que más petróleo tienen bajo la tierra (reservas probadas) son: Arabia Saudita, Irak, Emiratos Árabes Unidos, Irán, Venezuela, Rusia, China, Libia y México. (Cabezas Oruna, 2012)

Hay más de 600 refinerías instaladas en el mundo, que producen diariamente más de 85 millones de bbl/d. Algunos analistas conservadores confirman que la producción global de petróleo de todas las fuentes posibles llegará a su punto máximo alrededor del año 2019, con unos 102 millones de bbl/d, lo que permitirá un modesto aumento en el consumo. Se calcula que en 2030 la demanda será de 135 millones de bbl/d. Ya existen dificultades para que la oferta iguale a la demanda. (García, 2013), (Romo, 2016)

1.2 Generalidades y caracterización básica de los crudos

El crudo del petróleo es de naturaleza hidrocarbonada y está constituido por una mezcla compleja de hidrocarburos, se compone prácticamente de carbono e hidrógeno con un pequeño porcentaje de otros elementos como azufre, nitrógeno y metales integrados en hidrocarburos de estructuras más o menos complejas. Las moléculas de hidrocarburos que lo componen son más complejas a medida que aumenta el punto de ebullición de las mismas. Desde el punto de vista estructural están presentes en mayor o menor proporción, hidrocarburos parafínicos, aromáticos y nafténicos. (Lluch Urpí, 2008)

Tabla 1.1. Composición general de los crudos.

Crudos	% peso
Carbono	84-87
Hidrógeno	11-14
Azufre	0-5
Nitrógeno	0-0,2

Fuente: (Lluch Urpí, 2008)

1.2.1 Propiedades físicas de los crudos

La densidad es una propiedad física muy importante usada comúnmente como una manera de categorizar e identificar diferentes materiales.

Las densidades del petróleo y de sus productos se representan por la densidad relativa de todos los componentes que integran el crudo o el producto de este. Al aumentar los límites de temperatura de separación en fracciones por ebullición de los productos de petróleo, su densidad también aumenta. (Lluch Urpí, 2008)

La densidad de un crudo indica qué tan liviano o pesado es en su totalidad. Los crudos más livianos tienen una mayor proporción de pequeñas moléculas, que las refinerías pueden convertir en gasolina, combustible pesado y diésel (cuya demanda está en aumento). (Rodríguez Cabrera, 2018)

Los crudos más pesados tienen proporciones más altas de moléculas grandes, que las refinerías pueden utilizar en combustibles industriales pesados, asfalto y otros productos pesados (cuyos mercados son menos dinámicos y, en algunos casos, se están reduciendo), o procesarlas en moléculas más pequeñas que se pueden utilizar en combustibles para transporte. (Mayers, 2003)

En términos generales la viscosidad de un líquido es independiente de su densidad o gravedad específica, pero si depende de la temperatura a que se encuentre, siendo inversamente proporcional a esta. En los crudos esta se determina a partir de su composición química y de la de sus fracciones.

La variación de viscosidad en función de la temperatura es individual para cada derivado del petróleo. Lo mejor es determinarla a la temperatura requerida en el laboratorio. La importancia de conocer la viscosidad del petróleo o cualquiera de sus derivados consiste en que: (Arellano, 2012)

- Impone las condiciones de bombeo y trasiego por las tuberías.
- Influye en la efectividad de la combustión.
- Influye en la temperatura necesaria de precalentamiento.
- Determina la duración de la descarga desde los buques, tanques, cisternas, etc.
- Influye en la velocidad de precipitación de las impurezas durante el almacenamiento.

1.2.2 Clasificación de los crudos

Los petróleos se distinguen unos de otros por sus propiedades físicas y naturaleza química. Las propiedades determinan la orientación de su transformación, influyendo de modo decisivo en la calidad de los productos que de él se obtienen.

Esta es la razón por la cual es importante clasificarlos. El petróleo se puede clasificar por el tipo de hidrocarburo, por el contenido de azufre, según los °API, por el factor de caracterización; entre otros tipos de clasificaciones, se hará énfasis en las últimas tres por su importancia en el diseño de equipos y en su efecto en el tratamiento primario del crudo.

Contenido de azufre

Entre los contaminantes del petróleo el azufre es el elemento que más afecta el proceso de refinación ya que puede entre otros perjuicios:

- Envenenar (contaminar) los catalizadores que aceleran las reacciones químicas deseadas en ciertos procesos de refinación.
- Provocar la corrosión en el equipo de refinería.
- Generar la emisión a la atmósfera de compuestos de azufre, que no son agradables y pueden estar sujetos a estrictos controles reglamentarios.

Consecuentemente una de las clasificaciones de los crudos es a partir del porcentaje en que este se encuentre presente (Speight, 2006). Por ejemplo:

Petróleo de clase 1: Poco sulfuroso (contiene no más de 0.5 % de azufre)

Petróleo de clase 2: Sulfuroso (desde 0.51 hasta 2 % de azufre)

Petróleo de clase 3: Altamente sulfuroso (más de 2 % de azufre)

Gravedad °API (densidad)

Los crudos se clasifican también atendiendo a su peso específico, utilizándose para ello la unidad internacional llamada *American Petroleum Institute* (Grados API). Los grados API se determinan:

$$^{\circ}API = \frac{141,50}{\text{Peso específico (60}^{\circ}\text{F)}} - 131,50 \quad (\text{Ec. 1.1})$$

Define:

- Condensados Naturales, son los mayores de 40,9 °API: Mezcla de hidrocarburos ligeros que pueden evaporarse a presión atmosférica.
- Livianos, están en el rango de 30 a 40,9 °API: Parafínicos para propósitos generales o producción de lubricantes parafínicos.
- Medianos, tienen un rango entre 22 y 29,9 °API: Parafínicos y/o nafténicos para propósitos generales.
- Pesados “A” entre 14 y 21,9 °API: Nafténicos para propósitos generales.

- Pesados “B” (Extrapesados) menores a 13,9 °API: Nafténicos para propósitos generales o lubricantes nafténicos.

Factor de caracterización (Kuop)

El factor Kuop es un valor que permite identificar y caracterizar el tipo de crudo en cuanto a su composición química (base parafínica, mixta, nafténica y aromática)

$$K_{uop} = \frac{\text{Temperatura volumétrica media}^{1/3}}{\text{Peso específico (60°F)}} \quad (\text{Ec. 1.2})$$

Tabla 1.2. Tipo de hidrocarburo según el valor del factor de caracterización.

Factor de Caracterización	Tipo de hidrocarburo
13	Parafinas e isoparafinas
12	Mixtos de cadena equivalente
11	Naftenos o aromáticos ligeramente sustituidos
10	Aromáticos puros

Fuente: (Lluch Urpí, 2008)

1.2.3 Presencia de sulfurosos alcalinos en las refinerías de petróleo

En los años recientes, refinerías y plantas petroquímicas del mundo han enfrentado los mandos más estrictos en la descarga de corrientes líquida y efluentes de gas que podrían causar contaminación al aire o al agua (US-EPA, 2010). Dentro de las corrientes líquidas más comunes a generar contaminación en una refinería se encuentran los sulfurosos alcalinos o la sosa agotada. (Berné, 2002)

Hoy, las soluciones cáusticas continúan siendo los reactivos primarios usados en estos tratamientos porque son seguros, probados, eficaces, de bajo costo y, sobre todo, ambientalmente aceptables. (Rodríguez Cabrera, 2018)

En la industria, históricamente se han usado las soluciones cáusticas para extraer las impurezas de los destilados tales como:

- Ácidos nafténicos, grasos y fenoles
- Ácidos aparecidos en los destilados después de la depuración con ácido sulfúrico, como el ácido sulfúrico libre, esteres ácidos del ácido sulfúrico, ácidos sulfónicos, etc.
- Sulfuro de hidrógeno (H₂S) y mercaptanos inferiores pues a medida que aumenta la cadena carbonada disminuyen las propiedades ácidas de estos compuestos.

Los efluentes líquidos, con alto contenido de sosa gastada (NaOH) son muy peligrosos para el medio ambiente por el impacto negativo sobre los organismos vivos, en especial sobre los organismos acuáticos. La sosa gastada es una base fuerte, reacciona violentamente con ácidos y es corrosiva en ambientes húmedos para metales tales como cinc, aluminio, estaño y el plomo. Puede interactuar y modificar elementos de plástico y caucho, absorbe rápidamente el dióxido de carbono y el agua del aire, puede generar calor en contacto con la humedad o el agua. Las características anteriores definen que en ningún caso pueden verse sin tratamiento previo al medio ambiente. (Campbell, 2001)

Se suelen clasificar las sosas gastadas en dos tipos: las mercaptánicas y las fenólicas. Las primeras se originan en los tratamientos de remoción de azufre de los hidrocarburos gaseosos y las segundas en los tratamientos de remoción de compuestos orgánicos indeseables en los hidrocarburos líquidos, compuestos denominados fenoles. El problema de las sosas gastadas es que impactan en forma considerable a las plantas de tratamiento de agua residual. (Rodríguez Cabrera, 2018)

Las sosas gastadas de origen orgánico o fenólicas, pueden ser acondicionadas en instalaciones que permitan oxidar la parte orgánica, y puedan ser dispuestas en el sistema de tratamiento de efluentes. (Quinlan, 2004)

1.3 Antecedentes de la refinación de petróleo en Cuba

En Cuba la refinación de petróleo se inició en el año 1870 con la instalación de la refinería perteneciente a la compañía petrolera *ESSO Standard Oil Company* de capital norteamericano en la estancia de Carlos Belot. La capacidad de procesamiento en su inicio era de 35 000 bbl/d.

No es hasta el año 1936 con la instalación del cracking que se inicia la producción de gasolinas. El 20 de noviembre de 1947 se fundó otra nueva refinería en el actual municipio de Cabaiguán con una capacidad de procesamiento de 1 700 bbl/d.

En marzo de 1957 se instaló al lado de la refinería de la compañía ESSO en Guanabacoa otra refinería perteneciente a la compañía petrolera Shell convirtiéndose en la segunda de mayor capacidad de procesamiento en aquel entonces en el país.

En esa misma década la Texaco instala una refinería en Santiago de Cuba. En los inicios de la Revolución las empresas extranjeras, controlaban el suministro y la refinación de todo el combustible usado en Cuba. En 1960 reducen su importación y casi logran colapsar la economía nacional.

Cuando los primeros buques soviéticos comienzan a abastecer de crudo a la Isla, las tres transnacionales plantean su negativa a refinar el producto en sus instalaciones ubicadas en la capital y en Santiago de Cuba, violando así lo establecido en el artículo 44 de la Ley de Minerales y Combustibles, que estipula la obligación de procesar el petróleo crudo que fuese suministrado por el estado cubano.

El 28 de junio de 1960, de acuerdo con la Resolución 166 del Gobierno revolucionario, se interviene la planta de la Texaco en Santiago de Cuba, la hoy refinería “Hermanos Díaz”, al persistir en su negativa. Tres días después, corren igual suerte las instalaciones de la ESSO y la Shell en la capital (la actual Refinería “Nico López”).

A finales de la década del 70 se inicia un proyecto con la antigua Unión Soviética para construir una refinería en la provincia de Cienfuegos con una capacidad de procesamiento de 65 000 bbl/d convirtiéndose en la mayor refinería del país. Su construcción finalizó en la década de los 80.

1.3.1 Caracterización de la refinería Camilo Cienfuegos

La Refinería de Petróleo Camilo Cienfuegos se encuentra ubicada en la Finca Carolina, al norte de la bahía de Cienfuegos entre los ríos Salado y Damují, ocupando sus instalaciones 320 ha.

En el verano de 1990 comienzan los trabajos de ajustes y puesta en marcha del complejo mínimo de arrancada. En enero de 1991 se realizan las primeras pruebas con carga, obteniéndose las primeras producciones. La puesta en marcha de estas plantas es realizada por personal de la refinería, sin la necesidad de asesoramiento extranjero.

La refinería es declarada por la Comisión Nacional del Sistema de Dirección de la Economía como empresa, el 22 de mayo de 1992, mediante la Resolución 690/1992.

La empresa a partir de la paralización de las plantas para la refinación, comienza una etapa de negociaciones sucesivas con diversas firmas extranjeras para la obtención del capital y los mercados necesarios para su arrancada, pero estas no resultan. Paralelamente se comienza a aprovechar sus facilidades tecnológicas como un centro de transbordo para la prestación de los siguientes servicios:

- Consignación de combustibles
- Almacenamiento de productos
- Operaciones de manipulación a entidades de la Unión del Combustible

Con la caída de la Unión Soviética, desaparecen también los suministros estables de crudo y en 1995 es necesario paralizar la planta de procesos de refinación y utilizar solo la capacidad instalada para la recepción, almacenamiento y entrega de productos derivados del petróleo, que eran necesario almacenar y distribuir en toda la región central de Cuba.

No es hasta el 10 de abril del 2006 que en el marco de la Alternativa Bolivariana para las Américas se crea la empresa mixta PDV CUPET, S.A. entre las compañías petroleras PDVSA de Venezuela y CUPET de Cuba, con el objetivo de reactivar la Refinería de Petróleo de Cienfuegos y en este sentido comercializar los productos resultantes de la refinación tanto en Cuba como en el extranjero. Actualmente la Refinería de Cienfuegos pertenece a la corporación CUVENPETROL, dentro de la cual es una Unidad de Negocio.

Esta empresa garantiza la refinación de hidrocarburos manteniendo la continuidad de la recepción, almacenamiento y comercialización de los productos con calidad, alta seguridad y responsabilidad ambiental.

Debido a la situación que se ha presentado en el país en los últimos años ocasionado por el recrudecimiento del bloqueo económico comercial y financiero impuesto a la isla se han perdido mercados fijos para la importación de crudos y como consecuencia no siempre se procesan las mismas materias primas, pues varían sus características de acuerdo al lugar donde son extraídas lo que trae consigo que no todos presenten la misma calidad. Actualmente los principales crudos que se procesan en esta refinería son: Sahara, Merey 16, Mesa 30, Reconst,

Lagomar y Ural. Los cuales no son procesados puro sino en diferentes proporciones variando de acuerdo a las disponibilidades que tenga la empresa.

1.3.2 Proceso objeto de estudio en el cual se generan sulfurosos alcalinos

En la refinación del petróleo el tratamiento de destilados comprende generalmente la remoción o reducción de impurezas que consisten principalmente en compuestos de azufre y de oxígeno, tales como sulfuro de hidrógeno, mercaptanos, disulfuros, tiofenos, ácidos carboxílicos y fenoles. (Velásquez, 2008)

Estos tratamientos tienen como objetivo fundamental depurar o disminuir el contenido de las impurezas presentes en los destilados para cumplir los parámetros de calidad del producto final. En las refinerías existen diferentes procesos donde la fracción de combustible es sometida a estos tratamientos y como consecuencia generan sulfurosos alcalinos, entre ellos se encuentra el proceso de endulzamiento para la obtención del combustible de aviación donde la no eliminación de estas impurezas puede causar el incumplimiento de la calidad especificada embargando así la posibilidad de utilizarlo como producto final.

Las especies químicas indeseables que mayor impacto negativo tienen, sobre la calidad del combustible de aviación son los compuestos de azufre y los ácidos nafténicos.

1.3.2.1 Proceso de endulzamiento para la obtención del combustible de aviación

La materia prima para la obtención del combustible de aviación proviene de cortes intermedios de la destilación atmosférica, esta fracción del corte presenta determinado contenido de azufre, mercaptanos y fundamentalmente ácidos nafténicos que deben ser disminuidos hasta la especificación del producto para que pueda ser considerado combustible de aviación. Este proceso con el que cuentan la mayoría de las refinerías a nivel mundial se denomina endulzamiento.

El proceso se basa en el tratamiento del queroseno con una solución cáustica (normalmente hidróxido de sodio o sosa cáustica), donde por efecto del mezclado, ambas fases se ponen en contacto y permiten que los contaminantes pasen de la fase orgánica a la fase acuosa (cáustico), a través de mecanismos de reacción química. El mezclado de las fases puede realizarse ajustando la caída de presión a través de una válvula mezcladora.

Cuando el H_2S se absorbe en una solución acuosa de hidróxido de sodio ($NaOH$), se consideran que ocurren dos reacciones que tienen lugar en fase líquida de la siguiente manera. (Camizán Vigo, 2015)



Los mercaptanos reaccionan con el álcali formando mercaptidas de sodio



La extracción de ácidos nafténicos se basa en la siguiente reacción de neutralización:



La sal sódica de ácido nafténico que se forma permanece en la fase acuosa, dejando así la fase orgánica ya que las dos fases, orgánica y acuosa son inmiscibles.

Los sulfuros (tioéteres) presentan marcadas características básicas por lo que no reaccionan con la sosa. (Castellanos González, 2019)

Estas reacciones son las que se llevan a cabo en el proceso de endulzamiento para la obtención de combustible de aviación donde la fracción derivada del corte de destilados medios de la destilación atmosférica destila con gran cantidad de compuestos entre los que se encuentran los ácidos nafténicos, mercaptanos, H_2S , y otros compuestos que son considerados como impurezas para el uso de esta fracción del destilado como producto final.

Los ácidos nafténicos son los que se encuentran en mayor proporción en esta fracción de destilado y la extracción de estos se mejora con un elevado flujo de $NaOH$ o sosa cáustica, pero a su vez aumenta también la posibilidad de causar arrastres de esta y también la formación de emulsiones estables. (Perry, 1989)

Estas emulsiones estables influyen en gran medida en el producto final, por lo que es recomendable usar bajas concentraciones de sosa, lo que se hace más recomendable cuando la fracción contiene altas concentraciones de ácidos nafténicos.

El tratamiento cáustico se realiza en un equipo denominado tratador cáustico. La caída de presión a través de la válvula incrementa la velocidad de flujo y el

rozamiento entre las partículas de fluido, las cuales terminan formando gotas finamente divididas que se mezclan entre sí en el seno de ambas fases. Este mezclado permite un buen contacto entre las fases y el consiguiente intercambio de componentes indeseables de la fase orgánica a la fase acuosa alcalina. (GPSA, 2004)

Las reacciones químicas involucradas en la etapa ya fueron explicadas anteriormente.

Las tres reacciones químicas liberan agua, por lo tanto, la concentración de sosa se va reduciendo en el tiempo. Además, es importante que haya muy baja concentración de H_2S , dado que consume el doble de sosa. Si el queroseno proviene de una unidad de destilación atmosférica, se espera que haya muy baja concentración de H_2S , dado que éste se desprende y viaja con los vapores hacia el tope de la columna fraccionadora, pero normalmente tiene humedad. La separación de las fases a la salida de la válvula de mezcla se realiza en el tratador, al cual ingresa la mezcla a través de un distribuidor de flujo. El volumen del equipo provee tiempos de residencia de aproximadamente 1-1,2 horas, para el queroseno.

El grado de consumo de sosa es una variable de operación importante del sistema por lo que debe ser controlada con regularidad. La cantidad de sosa fresca inyectada al decantador debe ser mantenida de manera tal que la cantidad de sosa que ha reaccionado no supere nunca un valor comprendido entre el 30% y el 40% de aquella de ingreso. En otras palabras, la alcalinidad libre de la sosa en el separador debe ser siempre mayor del 60%.

La caída de presión de la válvula mezcladora no debería exceder las 0,7 atm. Mayor intensidad de mezclado genera gotas muy pequeñas y muy dispersas en la fase orgánica que luego dificultan la separación. Además, el mezclado intenso en conjunto con los naftenato de sodio formados y la sosa, tienden a formar emulsiones estables indeseables. El espesor de la emulsión debe ser medido a través de las tomas muestras localizadas en el decantador a diferentes alturas. Esto puede ayudar a conocer la evolución del espesor de la emulsión. Esto es importante, cuando se procesan queroseno con elevada acidez.

Normalmente se opera dentro de un rango de temperatura de 45-55 °C. Las temperaturas más altas favorecen las reacciones, pero facilitan la formación de emulsiones y una menor cantidad de agua será removida del queroseno en la etapa de secado. A mayores temperaturas, la solubilidad de la sosa en la fase orgánica aumenta y esto afecta la operación de los equipos aguas abajo del proceso (sistema de secado y filtrado con arcilla).

El ajuste de la temperatura se realiza normalmente, a la salida de la unidad de destilación atmosférica, a través de los enfriadores del queroseno que sale del stripper. Si el queroseno proviene del área de almacenamiento de productos intermedios, no habrá muchas posibilidades para el ajuste de esta variable, a excepción de contar con un intercambiador de calor a la entrada de la unidad de endulzamiento. En la mayoría de las refinerías, la unidad de endulzamiento está alineada con la unidad de destilación atmosférica.

Si el contenido de mercaptanos y acidez presentes en el corte de queroseno no es muy elevado, el endulzamiento es suficiente para conseguir la calidad especificada del combustible de aviación, ya que, solo el H_2S , algunos tipos de mercaptanos livianos (metil, etil, propil mercaptano) y los ácidos nafténicos serán removidos por el cáustico en este proceso. Es de esperar que haya muy baja concentración de H_2S presente en el queroseno. (Forero, 2006)

Por el contrario, si el contenido de mercaptanos presentes en el corte de queroseno es elevado, se debe optar por un proceso de oxidación, en fase acuosa alcalina y empleando un catalizador específico que actúa en un lecho de carbón activado. De esta forma, los mercaptanos son oxidados a disulfuros de alquilo, que se solubilizan en el queroseno y no presentan olor. Si la acidez es elevada, se deben emplear contactores estáticos específicos en lugar de la válvula mezcladora. (Rodríguez Cabrera, 2018).

Todo este proceso lleva implícito luego entonces, una marcada influencia en el medio ambiente.

1.4 Análisis de ciclo de vida (ACV) como herramienta para evaluar el impacto ambiental

La metodología de ACV es un método analítico bien establecido para cuantificar los impactos ambientales y los recursos utilizados durante todo el ciclo de vida de un

producto o de un proceso (figura 1.2), desde la adquisición de la materia prima, las fases de diseño y producción, empaque y distribución, uso, mantenimiento y la gestión de los residuos. (ISO, 2016a)



Figura 1.2. Análisis de ciclo de vida de un producto o proceso

Durante los primeros años del ACV, la metodología se aplicó principalmente a los productos, pero la literatura reciente sugiere que también tiene potencial como herramienta de análisis y diseño de procesos (Burgess, 2001; Gillani, 2010).

Aplicado a los procesos y productos químicos, el ACV ha demostrado que el rendimiento ambiental puede verse significativamente afectado por la forma en que se utilizan los productos (Achten, 2008; Mazor, 2011), cómo se eliminan (Franklin Associates Ltd., 2011; Helling, 2014; Van der Harst, 2013), cómo son las operaciones en las plantas (Adolfsson, 2016; González Castaño, 2015; González Castaño, 2018; González Castaño, 2016b; Helling, 2013) y cómo afectan las opciones de materias primas (Beaver, 2016; González Castaño, 2016c; Helling, 2013; Luis, 2009) entre otros. La información proporcionada por el ACV permite que los tomadores de decisiones comprendan mejor el impacto de sus decisiones en la resolución de desafíos relacionados con su sostenibilidad. Al tratar de cuantificar el uso de recursos y las cargas ambientales que se producen a lo largo del ciclo de vida, las cargas que deben ocurrir para que la sociedad utilice un producto, el ACV puede proporcionar una indicación de si un producto o proceso puede generar cargas ambientales reducidas en relación con otra opción, para las categorías ambientales específicas incluidas en el estudio. Una fortaleza del ACV es la identificación de no solo los impactos ambientales sino de los beneficios de proyecto pues una vez identificados cuales son los impactos ambientales del proceso es posible disminuirlos mediante técnicas de optimización multiobjetivo. (González Castaño, 2019)

Las normas ISO 14040 (ISO, 2016a) e ISO 14044 (ISO, 2016b) establecen cuatro fases para realizar un ACV como se muestra en la Figura 1.3. El proceso comienza con la identificación de los objetivos y el alcance de éste, o la pregunta que se está tratando de responder con el ACV, definiendo la unidad funcional del sistema en estudio. El segundo paso es realizar un análisis del inventario del ciclo de vida (*Life Cycle Inventory Analysis – LCI*). En este paso se efectúa un inventario de los datos de los recursos de entrada y salida, que afectan al producto en relación con el sistema en estudio y la unidad funcional. La tercera fase es conocida como la evaluación del impacto del ciclo de vida (*Life Cycle Impact Assessment – LCIA*). Está orientado a evaluar la magnitud e importancia de los resultados del inventario del ciclo de vida del producto a fin de comprender mejor su impacto ambiental. La última fase es la más importante: la interpretación. En la fase de interpretación, se identifican cómo las elecciones y suposiciones del modelo pueden afectar los resultados. Identifican puntos determinantes en la cadena de valor y recomendaciones para mejorar. Consideran cómo los cambios en la cadena de valor pueden afectar los resultados en el futuro e igualmente consideran si la calidad de los datos utilizados es lo suficientemente sólida como para tomar decisiones.

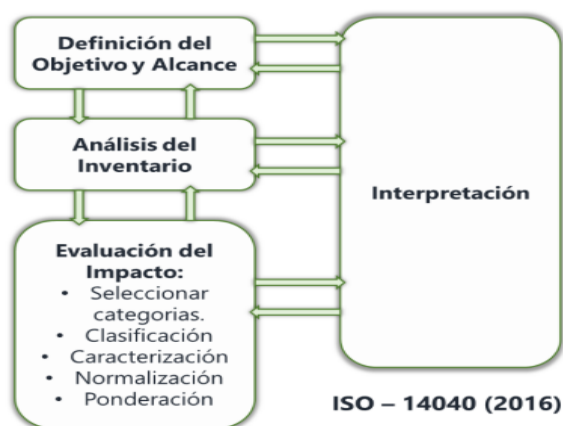


Figura 1.3. Etapas del análisis de ciclo de vida **Fuente:** (ISO, 2016a)

A continuación, se realiza un análisis de cada una de las fases.

1.4.1 Definición del objetivo y alcance del estudio

En esta etapa se describe la información general del proyecto. Se definen la problemática, objetivos y alcance del estudio. Es en este paso donde se define la unidad funcional y los flujos de referencia del estudio del ACV. La unidad funcional

describe la cantidad del sistema de producción que se está investigando. Esta unidad funcional es la especificación en el ACV que permite comparar y analizar los productos o servicios (Rebitzer, 2004). En teoría, modelar un estudio de ACV debe abarcar todos los procesos en el ciclo de vida de un servicio o producto. Sin embargo, no es práctico considerar todos los procesos involucrados en un sistema de producción. Por esta razón, los límites del sistema estudiado también tienen que ser definidos.

1.4.2 Análisis del inventario del ciclo de vida

El análisis del inventario del ciclo de vida (ICV) implica la recopilación de los datos y procedimientos de cálculo para cuantificar las entradas y salidas pertinentes de un sistema estudiado de producto y procesos como se muestra en la Figura 1.4. (ISO, 2016a).

En este paso, se establecen los diagramas de flujo, la recopilación de datos y la asignación de éstos. Las entradas y salidas del entorno que están correlacionadas con una unidad funcional se contabilizan (Guinée, 2002). Este es el paso más laborioso: todos los flujos en el sistema estudiado se contabilizan con la mayor precisión y exactitud posibles, es decir, se contabilizan desde cientos a millones de servicios, productos, materias primas, procesos, etc.



Figura 1.4. Análisis del Inventario del ciclo de vida. **Fuente:** (ISO, 2016b)

1.4.3 Evaluación de impactos del ciclo de vida

La fase de Evaluación de Impacto del Ciclo de Vida (EICV) tiene como propósito evaluar cuán significativos son los impactos ambientales potenciales utilizando los resultados del ICV (ISO, 2016a). En general, este proceso implica la asociación de los datos de inventario con las categorías de impactos ambientales específicas y

con los indicadores de esas categorías (ISO, 2016b). Los elementos de la fase de la EICV se muestran en la Figura 1.5.

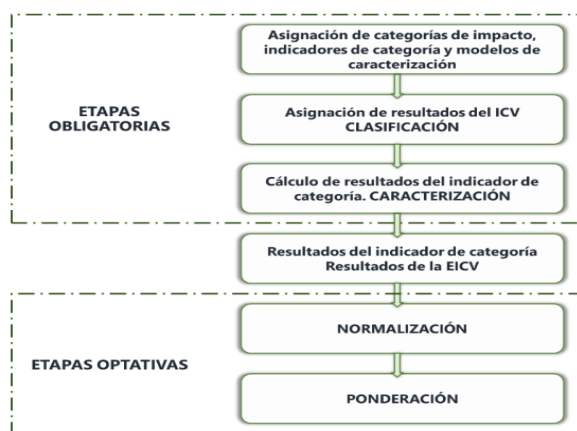


Figura 1.5. Elementos de la fase de la EICV. **Fuente:** (ISO, 2016b)

La EICV se basa en métodos y modelos para el cálculo de indicadores específicos asociados a las sustancias y categorías de impacto (Pennington, 2004). Los indicadores de punto medio (como la acidificación, cambio climático, ecotoxicidad, etc.) representan un enfoque orientado a los problemas, mientras que los indicadores de punto final representan daños en áreas de protección (salud humana, calidad del ecosistema, agotamiento de recursos). Uno de los principios clave de la EICV es el uso de factores de caracterización (FC), es decir, constantes específicas para una determinada sustancia/impacto/proceso.

Se desarrollaron diferentes métodos para el cálculo de los factores de caracterización para diversas categorías de impacto, para evaluaciones de punto medio y punto final, por ejemplo, CML, Ecoindicator99, Impact2002+, ReCiPe, etc. Estos métodos están disponibles con bases de datos y software de ACV, siendo este último de los mejores calificados por estudios y reconocidos por la comunidad científica. Este presenta 18 categorías de impacto entre ellas la ecotoxicidad marina importante a valorar en esta tesis pues los residuales del proceso en estudio son vertidos a la costa sin previo tratamiento.

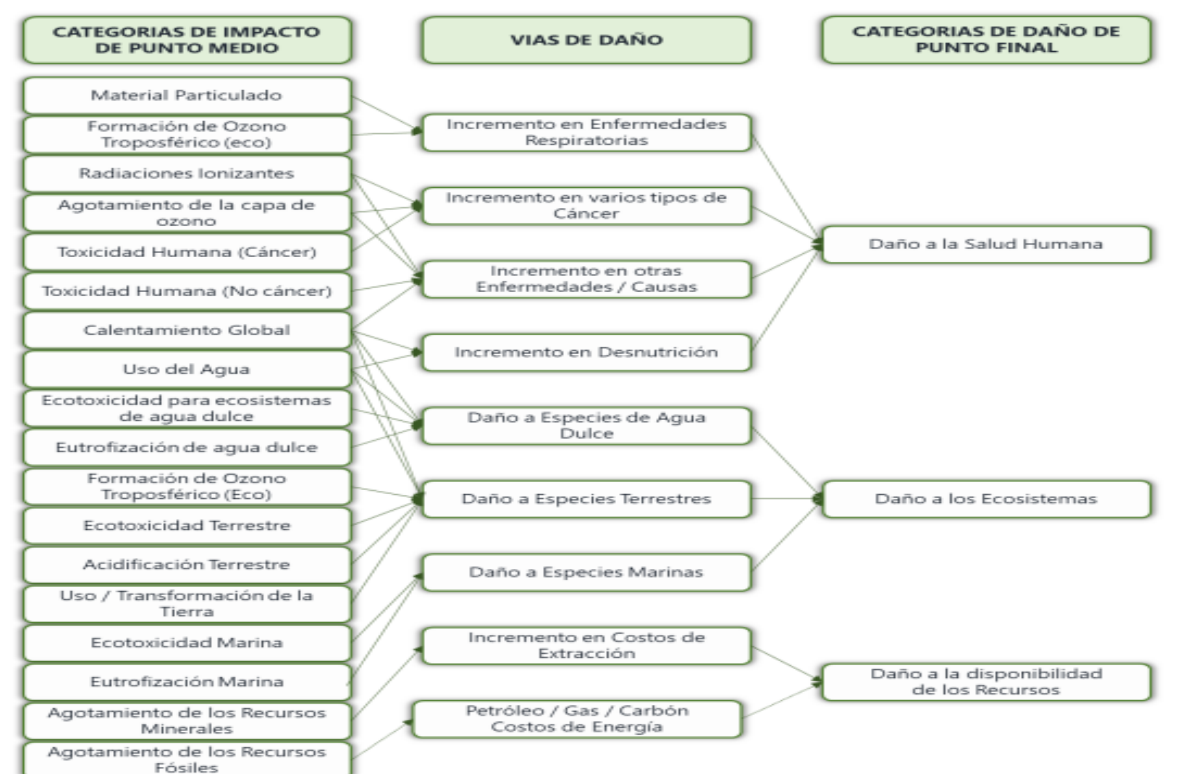


Figura 1.6. Descripción general de las categorías de impacto cubiertas en el método ReCiPe y su relación con las áreas de protección (Huijbregts, 2017)

1.4.4 Interpretación del ACV

Comúnmente, un estudio de ACV se dedica a la comparación de escenarios que cumplen la misma función y/o al análisis comparativo de las partes constituyentes de un sistema de producto o procesos. Algunos aspectos pueden plantearse o realizarse durante la interpretación de un estudio de ACV: verificación de consistencia e integridad; Análisis de contribución y perturbación; Análisis de incertidumbre y sensibilidad; Conclusiones y Recomendaciones (Guinée, 2002). Y alcanza gran significado en los procesos que involucran reacciones con compuestos activos.

1.5 Cinética de las reacciones

Bajo condiciones apropiadas unas sustancias pueden transformarse en otras que constituyen diferentes especies químicas. Si ocurre esto solamente por reordenación o redistribución de los átomos para formar nuevas moléculas, se ha efectuado una reacción química; en química se estudian estas reacciones

considerando su modo y mecanismo, los cambios físicos y energéticos que tienen lugar, y la velocidad con que se forman los productos. (Levespiel, 1999)

La cinética química tiene como finalidad medir la velocidad de las reacciones químicas y encontrar ecuaciones que las relacionen con variables experimentales, dicho en otras palabras, que tan rápido se descompone o reacciona una molécula con otra. El uso de esta herramienta química es de gran utilidad cuando se requiere obtener una estimación muy cercana a lo que pudiera ocurrir en una determinada reacción, además provee información sobre el comportamiento de la concentración de los compuestos en cuestión durante un determinado tiempo, así como el grado de realización de la reacción. (Matos Tamayo, 1986)

1.5.1 Velocidad de reacción

Una reacción química no es más que un proceso o transformación en la que determinadas sustancias reaccionantes se transforman total o parcialmente en determinados productos, debido a una nueva distribución de los átomos o moléculas de las sustancias reaccionantes. Esta transformación ocurre con una rapidez de cambio que depende de la concentración y naturaleza de las sustancias reaccionantes y de las condiciones de operación. Esta rapidez de cambio se expresa en términos de lo que se conoce como velocidad de reacción. (Matos Tamayo, 1986)

Para expresar la velocidad de reacción se emplean preferiblemente magnitudes intensivas y se selecciona un componente i para definir la velocidad en función de este componente. Dada la siguiente reacción:



La velocidad de reacción puede expresarse respecto a cada reactivo o producto en función de la concentración (considerando volumen constante) de cualquiera de las siguientes maneras:

$$r_A = -\frac{dC_A}{dt}; \quad r_B = -\frac{dC_B}{dt}; \quad r_C = \frac{dC_C}{dt}; \quad r_D = \frac{dC_D}{dt} \quad (\text{Ec. 1.8})$$

De las expresiones anteriores se observa que las velocidades con respecto a los reactivos son negativas pues la concentración de estas sustancias disminuye con el tiempo, por el contrario, las de los productos son positivas pues se están formando.

La velocidad de reacción se utiliza para medir el grado de avance de una reacción química y depende de varios factores como la temperatura, los catalizadores utilizados y la concentración y estado físico de las especies involucradas en la reacción. Por ejemplo, al aumentar la temperatura aumenta la velocidad de reacción ya que afectan al valor de la constante de velocidad (k). Por otro lado, al aumentar la concentración de los reactivos, hay mayor posibilidad que las moléculas reaccionen y choquen eficazmente entre sí. (Levespiel, 1999)

Es necesario tener en cuenta que para que se produzca una reacción química, es preciso que las moléculas de los reactivos choquen entre sí con velocidad suficiente y con una orientación adecuada. Para ello las moléculas de los reactivos deben alcanzar un nivel de energía, llamado energía de activación (Díaz Bravo, 2014). Si la energía desprendida es mayor que la energía de activación, la reacción es exotérmica y si es menor la reacción es endotérmica. Arrhenius relacionó la constante de velocidad (k), la temperatura (T) y la energía de activación a través de la siguiente ecuación:

$$k = k_0 e^{-E_a/RT} \quad (\text{Ec. 1.9})$$

Donde k_0 es el factor de frecuencia de la materia prima con la presión o factor preexponencial, E_a es la energía de activación, R es la constante de los gases ideales y T la temperatura del sistema.

1.5.2 Factores que afectan la velocidad de las reacciones

Existen varios factores que pueden afectar la velocidad de una reacción química, estos pueden ser clasificados en internos o microscópicos y externos o macroscópicos. Los factores internos son los que determinan la velocidad de la reacción, es decir, están relacionados con la esencia misma del proceso mientras que los externos se relacionan con el aspecto fenomenológico del proceso.

Entre los factores que afectan la velocidad de la reacción los más significativos son la concentración de los reactivos, la temperatura, la existencia de catalizadores y la superficie de contactos tanto de los reactivos como del catalizador. Los catalizadores pueden aumentar o disminuir la velocidad de reacción.

1.5.2.1 Efecto de la temperatura

La dependencia de la constante de velocidad con la temperatura puede explicarse fundamentalmente en tres enfoques que son:

- Ley de Arrhenius
- Teoría de las colisiones
- Teoría del estado de transición

Ley de Arrhenius

La rapidez de reacción aumenta con la temperatura porque al aumentarla incrementa la energía cinética de las moléculas. Con mayor energía cinética, las moléculas se mueven más rápido y chocan con más frecuencia y con más energía. El comportamiento de la constante de rapidez o coeficiente cinético frente a la temperatura

$$\ln k = \ln k_0 - (E_a/R) \left(1/T_2 - 1/T_1 \right) \quad (\text{Ec. 1.10})$$

Esta ecuación linealizada es muy útil y puede ser descrita a través de la ecuación de Arrhenius, al linealizarla se tiene que el logaritmo neperiano de la constante de rapidez es inversamente proporcional a la temperatura, como sigue: $\ln(k_1/k_2)$ la hora de calcular la energía de activación experimentalmente, ya que la pendiente de la recta obtenida al graficar la mencionada ley es: $-E_a/R$, haciendo un simple despeje se obtiene fácilmente esta energía de activación, tomando en cuenta que el valor de la constante universal de los gases es 8,31 J/mol K. Para un buen número de reacciones químicas la rapidez se duplica aproximadamente cada diez grados centígrados. (Sepulveda, 2013)

Teoría de las colisiones

La teoría de las colisiones es una teoría propuesta por Max Trautz en 1916 y por Gilbert N. Lewis en 1918, que explica cualitativamente cómo ocurren las reacciones químicas y por qué las velocidades de reacción difieren para diversas reacciones. Para que una reacción ocurra las partículas reaccionantes deben colisionar. Solo una cierta fracción de las colisiones totales causan un cambio químico; estas son llamadas colisiones exitosas. Las colisiones exitosas tienen energía suficiente (energía de activación), al momento del impacto, para romper los enlaces existentes y formar nuevos enlaces, resultando en los productos de la reacción. El incrementar

la concentración de los reactivos y aumentar la temperatura lleva a más colisiones y por tanto a más colisiones exitosas, incrementando la velocidad de la reacción. La teoría de las colisiones está cercanamente relacionada con la cinética química.

La velocidad de colisión entre las moléculas de un gas puede calcularse a partir de la teoría cinética de los gases. Para colisiones bimoleculares de moléculas A semejantes, resulta:

$$Z_{AA} = \sigma_A^2 n_A^2 \sqrt{\frac{4\pi kT}{M_A}} = \sigma_A^2 \frac{N^2}{10^6} \sqrt{\frac{4\pi kT}{M_A}} C_A^2 \quad (\text{Ec. 1.11})$$

Donde:

σ : diámetro de la molécula

M: (masa molecular) /N, masa de una molécula

N: $6,023 \times 10^{23}$ moléculas/mol, (número de Avogadro)

C_A : concentración de A

n_A : $N C_A / 10^3$, numero de moléculas de A/cm³

k: constante de Boltzmann

Si cada una de las colisiones entre las moléculas reactantes da lugar a la transformación de reactantes en productos, estas expresiones dan la velocidad de la reacción bimolecular. Generalmente la velocidad real es mucho más pequeña que la predicha, lo que indica que solamente una pequeña fracción de todas las colisiones da lugar a reacción. De esto se deduce que sólo conducen a reacción, las colisiones más enérgicas y violentas.

Teoría del estado de transición

Una explicación más detallada de porqué los reactantes se transforman en productos, viene dada por la teoría del estado de transición. Según esta teoría, los reactantes se combinan para formar productos intermedios inestables denominados complejos activados, que después se descompondrán espontáneamente dando los productos. Supone también que, en todo momento, están en equilibrio las concentraciones de los reactantes con las del complejo activado y que la velocidad de descomposición del complejo es la misma para todas las reacciones. Esta velocidad viene dada por kT/h siendo k la constante de Boltzmann y h la constante de Planck.

1.5.2.2 Estado físico de los reactivos

Cuando una o todas las sustancias que se combinan están en estado sólido, la velocidad de reacción depende de la superficie expuesta en la reacción. Cuando los sólidos están molidos o en granos aumenta la superficie de contacto y por consiguiente aumenta la posibilidad de choque y la reacción ocurre con mayor velocidad. Por tanto, si se desea aumentar la velocidad cuando existen reaccionantes en estado sólido se debe lograr que el tamaño de las partículas sea menor.

Al encontrarse los reactivos en distintas fases aparecen nuevos factores cinéticos a analizar. En la ecuación cinética ha de tenerse en cuenta el transporte de materia entre fases puesto que está presente más de una fase; por consiguiente, habrán de incluirse los términos correspondientes al transporte de materia, además de los cinético-químicos.

En este caso como las velocidades de una reacción química varían mucho de unas reacciones a otras, y también varían con la temperatura, entonces de las dos etapas (la de transporte de materia o la de reacción química) presenta la mayor contribución a la resistencia global. Por lo tanto, la etapa más lenta es la etapa controlante de la velocidad, y puede considerarse que es la única que influye sobre la misma. (Levespiel, 1999)

No cabe duda de que una mayor área de contacto reduce la resistencia al transporte, pero también son muy importantes la difusividad del reactivo en el medio, y su solubilidad, dado que este es el límite de la concentración del reactivo, y viene determinada por el equilibrio entre las fases. (Sepulveda, 2013)

1.5.2.3 Presencia de un catalizador

Se denomina catalizador a las sustancias que incrementan la velocidad de reacción por su participación química en estados intermedios de la misma y al final se liberan sin ser alterada su composición química (Perry, 1989). Suelen empeorar la selectividad del proceso, aumentando la obtención de productos no deseados. La forma de acción de los mismos es modificando el mecanismo de reacción, empleando pasos elementales con mayor o menor energía de activación.

Además, poseen la propiedad de ser selectivos, es decir pueden promover la formación de determinado producto con niveles elevados de la sustancia que en si

se desea obtener. En cuanto a sus características físicas, pueden ser sólidos o fluidos.

La aplicación de los procesos catalíticos continúa creciendo en la Ingeniería Química a pasos agigantados ya que el empleo de catalizadores permite aumentar en miles y millones de veces la velocidad de una reacción lo que incide de forma determinante en la economía del proceso al reflejarse en:

- Aumentar la capacidad de producción
- La calidad del producto (selectividad),
- La compactación de los equipos (Inversión)
- Disminución del costo de producción al no necesitarse de etapas adicionales para la purificación de los productos finales,
- Mayor aprovechamiento de las materias primas,
- Los procesos se pueden llevar a cabo a temperaturas más bajas con el consiguiente ahorro de energía.

Los catalizadores también pueden retardar reacciones, no solo acelerarlas, en este caso se suelen conocer como retardantes o inhibidores, los cuales impiden la producción. Los catalizadores no modifican la entalpía, la entropía o la energía libre de Gibbs de los reactivos. Ya que esto únicamente depende de los reactivos. (Levespiel, 1999)

1.5.2.4 Concentración de los reactivos

Al variar la concentración varía la frecuencia de choques por unidad de volumen y debe esperarse un aumento de la velocidad a una temperatura constante. Sin embargo, a veces no se altera la velocidad al variar la concentración y puede suceder también que disminuya la velocidad al aumentar la concentración. (Cedrón Mola, 2010)

La mayoría de las reacciones son más rápidas en presencia de un catalizador y cuanto más concentrados se encuentren los reactivos, mayor frecuencia de colisión. Si los reactivos están en disolución o son gases encerrados en un recipiente, cuanto mayor sea su concentración, más alta será la velocidad de la reacción en la que participen, ya que, al haber más partículas en el mismo espacio, aumentará el número de colisiones.

La obtención de una ecuación que pueda emplearse para predecir la dependencia de la rapidez de reacción con las concentraciones de reactivos es uno de los objetivos básicos de la cinética química. Esa ecuación, que es determinada de forma empírica, recibe el nombre de ecuación de rapidez.

Hay casos en que la rapidez de reacción no es función de la concentración, en estos casos la cinética de la reacción está condicionada por otros factores del sistema como por ejemplo la radiación solar, o la superficie específica disponible en una reacción gas-sólido catalítica, donde el exceso de reactivo gas hace que siempre estén ocupados todos los centros activos del catalizador. (Levespiel, 1999)

1.6 Interpretación de los datos obtenidos en un reactor discontinuo

Una ecuación cinética caracteriza a la velocidad de reacción y su forma puede provenir de consideraciones teóricas o ser simplemente el resultado de un procedimiento empírico de ajuste de curvas. En ambos casos, el valor de los coeficientes cinéticos de la ecuación solamente puede determinarse por vía experimental, ya que en la actualidad resultan inadecuados los modelos de predicción. (Levespiel, 1999)

La determinación de la ecuación cinética suele realizarse, mediante un procedimiento en dos etapas: primero se determina la variación de la velocidad con la concentración a temperatura constante, y después la variación de los coeficientes cinéticos con la temperatura, para obtener la ecuación cinética completa.

Los aparatos para obtener los datos empíricos pueden clasificarse en dos tipos: reactores discontinuos o por cargas, y reactores de flujo. El reactor discontinuo es simplemente un recipiente en el que están contenidas las sustancias mientras reaccionan; se ha de determinar la extensión de la reacción para diversos tiempos, que puede seguirse por varios caminos, por ejemplo: (Levespiel, 1999)

- Siguiendo la marcha de la concentración de un determinado componente
- Siguiendo la variación de alguna propiedad física del fluido, tal como la conductividad eléctrica o el índice de refracción
- Siguiendo la variación de la presión total, en un sistema a volumen constante
- Siguiendo la variación del volumen, en un sistema a presión constante

El reactor discontinuo experimental suele operar isotérmicamente y a volumen constante, debido a la fácil interpretación de los resultados experimentales procedentes de las experiencias efectuadas en estas condiciones. Este reactor es un dispositivo relativamente sencillo, adaptable a experiencias de laboratorio en pequeña escala y necesita sólo pequeños instrumentos o aparatos auxiliares; es el dispositivo preferido para la obtención de datos cinéticos en sistemas homogéneos. (Levespiel, 1999)

Existen varios procedimientos de laboratorio para detectar el avance de una reacción. La comparación de la cinética experimental con las ecuaciones de velocidad propuestas puede llevarse a cabo de dos maneras (Díaz Bravo, 2014)

- El método diferencial requiere una diferenciación de los datos experimentales de concentración de uno de los reactantes o productos en función del tiempo, para obtener una velocidad experimental. La velocidad se compara entonces con la obtenida en base a la ecuación de velocidad propuesta.
- El método integral, consiste en comparar las concentraciones observadas de uno de los reactantes o productos en función del tiempo. En este método es necesario integrar la ecuación de velocidad para predecir la relación de concentración en función del tiempo.

Cada uno de estos métodos presenta ventajas y desventajas específicas. El método todo integral es fácil de aplicar y está recomendado cuando se ensayan mecanismos específicos o expresiones cinéticas relativamente sencillas, o cuando los datos están tan dispersos que no pueden calcularse con suficiente exactitud las derivadas necesarias para aplicar el método diferencial. El método diferencial es útil en casos más complicados, pero requiere más exactitud o mayor cantidad de datos. El método integral puede ensayar solamente el mecanismo o la forma cinética elegidos; el método diferencial puede emplearse para deducir o desarrollar una ecuación cinética que se ajuste a los datos.

1.7 Modelos Matemáticos y su aplicación a la ingeniería química

El termino modelo se utiliza con múltiples connotaciones, según el campo en que se esté empleando. Pero cualquiera que se analice tendrá de común con los demás

que constituye una representación de una realidad objetiva (Viera Beltrán, 1988): por lo que un modelo debe poseer dos características básicas:

- Ser más fácil de manipular
- Proveer una mejor visión del sistema en estudio

Un modelo matemático se define, de manera general, como una formulación o una ecuación que expresa las características esenciales de un sistema físico o de un proceso en términos matemáticos. En general, el modelo se representa mediante una relación funcional de la forma: (Chapra, 2011)

$$\text{Variable dependiente} = f \left(\begin{matrix} \text{variables} \\ \text{independientes} \end{matrix}, \begin{matrix} \text{parámetros} \\ \text{de fuerza} \end{matrix}, \begin{matrix} \text{funciones} \\ \text{de fuerza} \end{matrix} \right) \quad (\text{Ec. 1.12})$$

donde la variable dependiente es una característica que generalmente refleja el comportamiento o estado de un sistema; las variables independientes son, por lo común, dimensiones tales como tiempo y espacio, a través de las cuales se determina el comportamiento del sistema; los parámetros son el reflejo de las propiedades o la composición del sistema, y las funciones de fuerza son influencias externas que actúan sobre el sistema.

Siendo el modelo un sistema material o ideal, tiene una gran variedad de formas y tipos; sin embargo, independientemente de las formas de organización y del carácter de los objetos y fenómenos del mundo objetivo reproducidos, el proceso de modelación mantiene sus rasgos fundamentales, por lo que se afirma que: La modelación (creación o adaptación de modelos para un objeto de investigación) tiene carácter científico general. (Legrá Lobaina, 2011)

1.7.1 . Clasificación de los modelos

De acuerdo con su naturaleza los modelos pueden clasificarse en:

- Físicos: los cuales normalmente lucen semejantes a la realidad física, pero a menor escala
- Análogos o analógicos: los cuales no asemejan físicamente el sistema bajo estudio, sino que exhiben conexiones entre los parámetros de entrada y las variables de salida proporcionales a los correspondientes parámetros y variables existentes en el sistema real.

- Matemáticos: los cuales incorporan las propiedades y el comportamiento básico del sistema bajo estudio mediante relaciones matemáticas reflejadas en parámetros, variables de decisión, funciones objetivo, etc.

Otro tipo de clasificación define los modelos como descriptivos, o sea aquéllos que sólo describen el sistema bajo estudio, o normativos u optimizables, los cuales se formulan para mejorar u optimizar el sistema bajo estudio. De manera semejante, los modelos se pueden clasificar en determinísticos o estocásticos (probabilísticos), de acuerdo con su capacidad de involucrar o no variables aleatorias en el análisis. (Vidal Holguín, 2011)

1.7.2 Aplicación de modelos a la industria química

Los modelos matemáticos basados en las leyes fundamentales de la física y la química, como el ejemplo del balance de masa hecho en el sistema de absorción, constituyen el interés fundamental en el análisis de procesos en la ingeniería química, ya que este concierne al desarrollo y comprensión de los procesos de transporte y de cambios físicos y químicos cuantitativos. (Viera Beltrán, 1988)

La modelación permite el estudio integral de un proceso basándose en los modelos desarrollados previamente y que definen el comportamiento individual de cada elemento.

La industria química se diferencia de otras industrias fundamentalmente porque sus procesos son de estructura compleja, conformada por muchas etapas cada una de las cuales contienen varios componentes. Esto hace que las ecuaciones que describen las relaciones entre las variables de importancia en el proceso puedan ser desde muy simple hasta muy complejas. Por otra parte, en general se trabajan grandes flujos y cuando estos tienen un alto valor económico cualquier pequeño cambio en las características del diseño o la operación puede tener una importancia considerable. Otra característica es que en ocasiones las propiedades de los componentes que se procesan no son perfectamente conocidas. Todo lo anterior y aun otras razones no mencionadas hacen que el ingeniero no deba solamente basarse en la teoría para la ejecución de sus dos tareas más importantes: la operación de las instalaciones existentes y el diseño de nuevas plantas o modificaciones importantes a las existentes; sino que para hacer efectiva su labor

debe conducir un análisis de carácter complejo el cual se manifiesta por la multiplicidad y la diversidad de las variables y sus relaciones y la vez realizarlo de forma tal, que esa complejidad no impida llegar a conclusiones claras.

Esto demuestra que la aplicación de modelos para la solución de problemas ingenieriles es tan amplia como todo proceso químico que pueda ser descrito matemáticamente. De tal manera que esta técnica, al igual que las restantes que conforman el análisis de procesos, puede estar presente en el quehacer profesional de cualquier ingeniero químico.

1.8 Optimización

La optimización es encontrar una alternativa de decisión con la propiedad de ser mejor que cualquier otra en algún sentido

Para cuantificar la “mejor solución” se necesita primero una función objetivo que sirva de indicador de la bondad de la solución. Típicamente en problemas relacionados con la industria química y de procesos son: costes de capital, operación, rendimiento del producto, beneficios globales, etc.

Los valores de la función objetivo se determinan por manipulación de las variables, las cuales pueden representar físicamente tamaños de equipo o condiciones de operación (temperatura, presión, caudal, composición, etc.). Los límites de operación del proceso, pureza del producto, validez del modelo y relaciones entre las variables del proceso han de ser consideradas como restricciones y los valores de las variables se han de ajustar de forma que se satisfagan dichas restricciones. Frecuentemente, las variables del proceso se clasifican en: (Luque Rodríguez, 2005)

- Variables de decisión: representan los grados de libertad de la optimización.
- Variables dependientes: se pueden resolver mediante las restricciones.

Su resolución no es más que encontrar el valor que deben tomar las variables para hacer óptima la función objetivo satisfaciendo el conjunto de restricciones. (Ramos, 2017).

Existen diferentes métodos de optimización como son:

Métodos numéricos: Estos métodos realizan una búsqueda pseudo aleatoria o sistemática (simplex flexible, algoritmos genéticos, optimización por enjambres de partículas, etc.) para mejorar la función objetivo.

Métodos de analíticos: Emplean técnicas de cálculo variacional.

Métodos gráficos: Elementales y solo se aplican a casos sencillos.

Métodos experimentales: Conjugan el diseño de experimentos con los métodos analíticos

1.8.1 Estrategia para la optimización de un proceso

- Identificación: La tarea esencial del ingeniero químico en la búsqueda de mejores condiciones de operación o diseño de una instalación industrial es el planteamiento de la función objetivo, lo cual indisolublemente se relaciona con el conocimiento de los elementos teóricos y los principios prácticos que rigen el proceso en cuestión por lo que el primer paso para la buscar una solución óptima ante un problema es un estudio profundo del proceso, así como identificar el problema que lo afecta y recolectar datos operacionales para su futura solución.
- Formulación: Lógicamente el parámetro de optimización depende de otras variables que son las que dan lugar a un valor de respuesta. Por lo que se enuncia la función objetivo que no es más que la expresión matemática de la relación que existe entre las variables que afectan el funcionamiento de un sistema con el criterio de definir las restricciones que representan limitaciones inherentes a la naturaleza interna del sistema o son artificialmente impuestas, por ejemplo, requerimientos en costos, dimensionamiento, etc.
- Solución: Para resolver con eficiencia un problema de optimización es necesario contar con una función objetivo que represente claramente la situación y en consecuencia elegir un método que se adecue a las características matemáticas de la misma. Se debe chequear la validez la optimización realizada y de no ser así será necesario retornar a la formulación de la función objetivo.

- Sensibilidad: La respuesta debe analizarse utilizando los parámetros que describen su sensibilidad.

1.8.2 Optimización multiobjetivo

El problema de optimización multiobjetivo tiene sentido cuando los índices de desempeño involucrados están en conflicto, de lo contrario el problema de optimización multiobjetivo puede ser considerado como mono-objetivo, ya que los mismos valores, podrían minimizar o maximizar todos los objetivos simultáneamente. (Lagunas Jiménez, 2013)

En el mundo real, la mayor parte de los problemas tienen varios objetivos (posiblemente en conflicto entre sí) que se desean conseguir de manera simultánea. Muchos de estos problemas suelen convertirse a mono-objetivo transformando todos los objetivos originales, menos uno, en restricciones adicionales, o también dando pesos, o asignando coeficientes de ponderación, u otro método existente. (Ciatera Díaz, 2015)

La optimización multiobjetivo implica una serie de funciones objetivo que van a ser optimizadas. Tal como en el problema de optimización mono-objetivo, el problema de optimización multiobjetivo por lo general tiene un número de restricciones el cual debe satisfacer cualquier solución factible (incluyendo la solución óptima). En este sentido, el término “optimizar” significa encontrar aquella solución que proporcione valores, para todas las funciones objetivo, aceptables para el diseñador. (Coello, 2005)

En la optimización multiobjetivo, cada una de las funciones objetivos representan una aptitud a optimizar, las cuales dependen de n parámetros. En particular, la r -ésima aptitud está dada por una función $f_r: R^n \rightarrow R$ y la función evaluadora del problema a optimizar está compuesta por dichas funciones de aptitud. (Calderón Arce, 2016). Suponiendo que se deben optimizar k aptitudes, la función a optimizar es de la forma $F_r: R^n \rightarrow R^k$ y el problema general está dado por:

$$\begin{aligned} \min/\max_x \quad & \vec{f}_k(\vec{x}), k = 1, 2, \dots, l \\ \text{sujeto} \quad & g_i(\vec{x}) \geq 0, i = 1, 2, \dots, m \\ & h_r(\vec{x}) = 0, r = 1, 2, \dots, p \end{aligned} \quad (\text{Ec.: 1.13})$$

En la búsqueda de la solución óptima del problema general, se trabaja sobre un espacio de posibles soluciones en, donde todas satisfacen un criterio multiobjetivo de optimalidad. En otras palabras, el objetivo es optimizar de manera simultánea todas las funciones objetivo, puesto que en la mayoría de los problemas no es posible encontrar un solo valor óptimo para todas ellas, ya que el óptimo de una función no necesariamente lo es para las demás. (Zitzler, 2003)

Específicamente, en el área de ingeniería de procesos, esta formulación se adapta a problemas de diseño, donde la función objetivo generalmente está relacionada con aspectos económicos tales como ganancias, ingresos y costos, o con las características de un producto en términos de cantidad o calidad. Las restricciones del problema de optimización establecen la relación entre las condiciones operativas y otras variables del proceso. Por un lado, las restricciones de igualdad representan los balances de masa, los balances de energía, las relaciones termodinámicas, ecuaciones estequiométricas, dimensionamiento de equipos y ecuaciones de rendimiento de las unidades de los procesos. Por otro lado, las restricciones de desigualdad son las especificaciones del proceso y generalmente incluyen las cotas en la eficiencia de las unidades o en la selectividad de un producto. (González Castaño, 2019)

1.8.2.1 Conceptos fundamentales de la optimización multiobjetivo

Variables de decisión:

Las variables de decisión son el conjunto de parámetros para los cuales se buscan los valores que resuelvan el problema de optimización. Las variables pueden ser enteras, reales, o una combinación de ambas. Estos parámetros se denotan mediante:

$$x_j, j = 1, 2, \dots, n$$

El vector de n variable de decisión $\vec{x}$ se representa mediante

$$\vec{x} = (x_1, x_2, \dots, x_n)^T \quad (\text{Ec.: 1.14})$$

Funciones objetivo:

Las funciones objetivo de un problema de optimización multiobjetivo se denotan mediante:

$$f_1(\vec{x}), f_2(\vec{x}), \dots, f_k(\vec{x}) \quad (\text{Ec.: 1.15})$$

Donde el número de funciones objetivo (l) para este tipo de problemas debe ser mayor o igual a dos. La función vectorial $\vec{f}(\vec{x})$ que conforman estas funciones objetivas se define mediante:

$$\vec{f}(\vec{x}) = [f_1(\vec{x}), f_2(\vec{x}), \dots, f_k(\vec{x})]^T \quad (\text{Ec.: 1.16})$$

Restricciones:

Las restricciones se modelan matemáticamente mediante desigualdades:

$$g_i(\vec{x}) \geq 0, g_i(\vec{x}) \geq 0, \quad i = 1, 2, 3, \dots, m \quad (\text{Ec.: 1.17})$$

O igualdades:

$$h_r(\vec{x}) = 0, \quad r = 1, 2, 3, \dots, m \quad (\text{Ec.: 1.18})$$

1.9 Potencialidades de la herramienta computacional MATLAB®

MATLAB® es un entorno de computación técnica que posibilita la ejecución del cálculo numérico y simbólico de forma rápida y precisa, acompañado de características gráficas y de visualización avanzadas apta para el trabajo científico y la ingeniería. Es un entorno interactivo para el análisis y el modelado que implementa más de 500 funciones para el trabajo en distintos campos de la ciencia. (Pérez López, 2002)

Para los ingenieros de procesos es muy factible la utilización de MATLAB®, este programa permite resolver disímiles problemas en la industria química. Es muy cómodo y eficaz en la resolución de ecuaciones matriciales que pueden ser generadas en la práctica cuando un problema real depende de varias funciones y en estas están presentes más de una variable independiente problema muy común en la actividad técnico investigativa de los ingenieros químicos.

Otra situación frecuente se presenta en la búsqueda de soluciones óptimas cuando se busca por ejemplo un máximo rendimiento de la materia prima con la menor contaminación al medio ambiente y todo ello sujeto al menor costo posible y es ahí donde desempeña un papel fundamental la optimización multiobjetivo imprescindible para la obtención de respuestas ante estos problemas. En este campo es muy utilizado el software MATLAB pues este contiene un conjunto de herramientas que permiten optimizar todo tipo de ecuaciones. Las funciones con las que cuenta el software para optimizar logran minimizar o maximizar funciones

lineales y no lineales generales, es decir se busca el mínimo o máximo de una función denominada función objetivo.

Capítulo 2: Diagnóstico del proceso de endulzamiento en la refinería Camilo Cienfuegos S.A.

2.1 Introducción

Como estudio preliminar del proceso de endulzamiento para obtener combustible de aviación Jet A-1 en la refinería Camilo Cienfuegos S.A. se realiza un diagnóstico a la planta declarando primeramente en que consiste dicho proceso describiendo cada una de las etapas que intervienen, así como las características de la materia prima fundamental y demás sustancias utilizadas. Como parte de este diagnóstico también se enfatizará en las variables que mayor influencia tienen en el proceso y su impacto al medio ambiente realizando un análisis de ciclo de vida (ACV) al mismo.

2.2 Descripción del proceso de endulzamiento para obtener Jet A-1

La fracción derivada del corte de destilados medios de la destilación atmosférica con rango de destilación comprendido entre los (120-260) °C, destila junto con gran cantidad de compuestos, entre ellos se encuentran los ácidos nafténicos, los mercaptanos y otros compuestos que son considerados como impurezas para el uso de la fracción como combustible de aviación.

La producción de combustible para aviación a partir de cortes de fracción 120-260°C requiere la utilización de un proceso en etapas continuas de tratamiento con el objetivo de satisfacer en particular las especificaciones de acidez, contenido de mercaptano y de otros parámetros entre los cuales está la presencia de agua libre y de sólidos en suspensión.

Considerando las características de la fracción 120-260°C a tratar para producir combustible para aviación, han sido seleccionadas las siguientes etapas de tratamiento: lavado cáustico, lavado con agua fresca, secado con sal y al final filtración con arcilla.

Para visualizar más fácilmente el flujo del proceso de la unidad, se ha dividido en cuatro secciones:

- Preparación de solución cáustica
- Sección de tratamiento cáustico
- Sección de tratamiento con sal

- Sección de tratamiento con arcilla

Preparación de solución cáustica:

El proceso se realiza en un tanque destinado al almacenaje y ajuste de la concentración de sosa, empleada en el tratamiento cáustico, provisto de un bafle divisorio que lo divide en dos compartimentos. Para la disolución y ajuste de la concentración de sosa requerida por el proceso, se emplea agua de proceso, la sosa fresca y el agua ingresan al primer compartimento del equipo. La solución preparada es llevada al segundo compartimento donde estará lista para las siguientes operaciones.

Tratamiento cáustico:

La fracción 120-260 °C proveniente de los tanques intermedios de la destilación atmosférica conjuntamente con la corriente de sosa, pasa a través de una válvula mezcladora y luego hacia el tratador cáustico. La caída de presión a través de la válvula de mezcla, se ajusta convenientemente para producir el mezclado de las fases y su íntimo contacto.

La mezcla ingresa al tratador donde se produce la separación de las fases por diferencia entre sus pesos específicos (0,8 vs 1,022).

Lavado con agua:

El combustible que abandona el tratamiento cáustico, es conducido hacia el lavador, para esto se mezcla con el agua de proceso disponible (agua suavizada). Ambas corrientes pasan a través de una válvula mezcladora e ingresan al lavador. La caída de presión a través de la válvula de mezcla, se ajusta convenientemente para producir el mezclado de las fases y su íntimo contacto. Por diseño se recomienda trabajar con una relación volumétrica HC/Agua de 10/1 aproximadamente.

La mezcla ingresa al lavador por la parte superior y en él se produce la separación de las fases por diferencia entre sus pesos específicos (0,8 vs 1). La fase acuosa es descargada hacia el sistema de tratamiento de efluentes y el combustible sale del lavador por la parte superior extrema a la conexión de entrada.

En esta sección, los restos de sosa y naftenato de sodio arrastrados con la corriente del combustible, proveniente de etapas anteriores, son disueltos en la fase acuosa simplemente por un mecanismo de disolución antes de su deposición final.

Tratamiento con sal:

La fracción de combustible ingresa al secador de sal por una conexión lateral inferior a través de un distribuidor el que está constituido por una cañería central y sus brazos laterales.

Dentro del secador, está instalado el lecho de sal, soportado sobre un lecho de arena gruesa (superior) y grava (inferior) y el distribuidor sumergido en el lecho de arena.

El combustible con humedad que sale del distribuidor, atraviesa el lecho de sal, en sentido ascendente. El agua en contacto con la sal, produce su disolución (salmuera) y decanta hacia la parte inferior del recipiente por gravedad. A medida que transcurre el tiempo desciende el nivel del lecho de sal. El agua salada (salmuera) es drenada por la conexión de fondo del equipo.

El secador remueve la humedad presente en la corriente de combustible. Es importante analizar la concentración de humedad a la entrada y a la salida del secador, para medir su rendimiento. Cuando el contenido de agua en la corriente de la fracción 120-260 °C que sale del equipo, alcanza los 180 ppm p/p, se debe reponer el nivel del lecho o reemplazarlo. Se recomienda reemplazar la carga completa de sal luego de tres reposiciones.

Tratamiento con arcilla:

A la salida del secador, el combustible debe tener una concentración de agua inferior a 180 ppm p/p para una buena operación.

La corriente ingresa al tratador de arcilla, por una conexión lateral superior a través de un distribuidor. Dentro del tratador está instalado el lecho de arcilla. La fracción atraviesa el lecho en sentido descendente y sale del equipo con la calidad de Jet A-1, por una conexión lateral inferior.

El tratador de arcilla remueve restos de humedad, surfactantes, jabones, partículas sólidas y compuestos precursores de la coloración del Jet A-1. A la salida del tratador de arcilla se encuentran los filtros cuyo objetivo es retener eventuales micropartículas de arcilla, que pudieran salir con la corriente de Jet.A-1. En la figura 2.1 se muestra el diagrama de bloques del proceso y el diagrama de flujo aparece en el anexo 1.

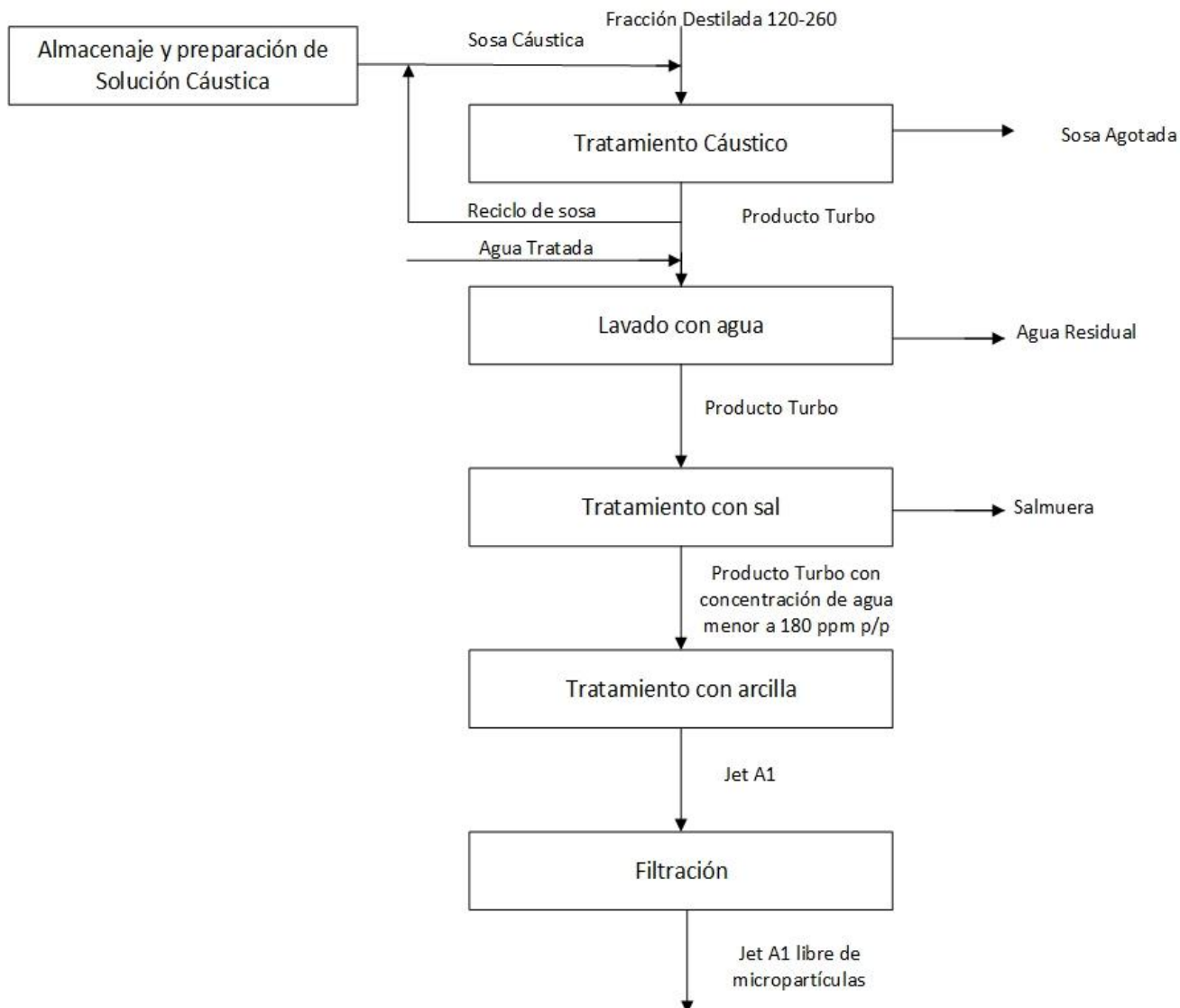


Figura 2.1: Diagrama de bloque del proceso de obtención del Jet-A1

2.2.1- Incertidumbre del proceso

En los últimos años se ha visto un acelerado decrecimiento en el procesamiento de crudos en la refinería, esto ocasionado principalmente a la pérdida de mercados que tradicionalmente eran fijos. Sin embargo, ante esta situación el país se ha visto obligado a comprar de forma inestable una amplia diversidad de crudos de diferentes países y regiones, estos como es de esperar se diferencian entre sí en cuanto a sus características como gravedad específica, viscosidad, contenido de azufres totales, acidez entre otras, por lo que en ocasiones la eficiencia del proceso y calidad del producto final en general se ve afectada pues las bases del diseño no

son las adecuadas para las materias primas que difieren tanto en sus características.

Otra situación derivada es también la disminución de la producción en la planta objeto de estudio al no cumplir los requisitos establecidos el corte de destilado destinado para esta, este es el caso de los mercaptanos que solo se aceptan para el proceso fracciones que presenten mercaptanos livianos. Además, no queda claro como responderían las variables operacionales que dependen de estas características, como lo es la concentración de sosa en la etapa de lavado cáustico para la remoción de estas impurezas. En la tabla 2.1 se muestran algunas características de crudos que actualmente se han procesado en la refinería

Tabla 2.1. Principales características de crudos que se procesan en la refinería

Crudo	País de origen	Características Físicas			
		Gravedad (°API)	Viscosidad Cinemática (cst)	Contenido de azufre (% wt)	Acidez mgKOH/g
Sahara	Argelia	44,8	1,85	0,086	0,12
Merey 16	Venezuela	15,9	5,13	2,7	0,096
Mesa 30	Venezuela	30,5	13,3	1,07	0,099
Lagomar	Venezuela	31,7	7,2	1,37	0,23
Ural	Rusia	31	4,92	1,42	0,12

Estos crudos no se procesan cada uno por separado, sino que se mezclan en diferentes proporciones, en esta investigación se analizaron 7 mezclas de estos crudos. En la tabla 2.2 se muestran las densidades y proporciones de los crudos utilizados en las mezclas en estudio

Tabla 2.2. Densidades y proporciones de los crudos utilizados en las mezclas en estudio

Crudo	ρ (15 °C) kg/cm ³	Mezclas						
		M1	M2	M3	M4	M5	M6	M7
Sahara	802,60	26,86	76	69,76				23,06
Mesa 30	873,46	73,14	19		60,86	100		23,06
Merey 16	959,97		5	30,24				
Lagomar	867,03				39,14		100	53,88

La cantidad de azufre, mercaptanos y ácidos nafténicos que contiene la mezcla de crudo se puede determinar a partir de un balance de masa y la información brindada en el Assay de cada crudo que forma parte de la mezcla. En el anexo 2 se muestra el Assay de cada crudo que se trabaja en la refinería. El Assay es una caracterización del crudo que proporciona información relacionada con su composición química y propiedades físicas a diferentes temperaturas. Los datos de las proporciones de los diferentes crudos en la mezcla están dados en % volumen, la concentración de azufre total y mercaptanos están dadas en % peso y la concentración de ácidos nafténicos está dada por la acidez que presenta la mezcla en mgKOH/gJet los cuales son los portadores de esta característica por lo que es necesario llevar estas proporciones a unidades de masa para así conocer la cantidad de cada uno que está presente en la mezcla.

Haciendo uso de las siguientes ecuaciones se pueden obtener las conversiones requeridas.

$$m_i = \rho_i * V_i \quad (\text{Ec. 2.1})$$

Donde:

m_i : masa para cada crudo en la mezcla

ρ_i : densidad de cada crudo en kg/m³ a 15 °C

V_i : volumen de cada crudo en m³

$$m_{(\text{azufreomercaptanos})}(kg) = \sum m_i(kg) * \frac{\%wt_{(\text{azufreomercaptanos})}}{100} \quad (\text{Ec. 2.2})$$

Donde:

m : masa de H₂S o RSH presente en la mezcla

%wt: % peso H₂S o RSH presente en la mezcla

$$m(RCOOH) (kg) = (10^{-(14-Acidez)}) * M_{naftenos} * V \quad (\text{Ec.2.3})$$

Donde:

$m(RCOOH)$: masa de RCOOH presente en la mezcla

$M_{naftenos}$: Masa molar de RCOOH (g/mol)

V : Volumen de la mezcla

En la tabla 2.3 se muestra la cantidad de H₂S, RSH y RCOOH presentes en cada mezcla de crudo.

Tabla 2.3. Cantidad de H₂S, RSH y RCOOH presentes en la mezcla de crudo

Mezcla	%wt _(RSH)	%wt _(H₂S)	Acidez	F(m ³ /d)	m _{total}	m _(RSH)	m _(H₂S)	m _(RCOOH)
M1	0,001	0,821	0,106	8241	7041332,94	52,64	57809,83	6,32E-09
M2	0,00047	0,437	0,117	7761	6394535,47	30,19	27992,55	6,11E-09
M3	0,002	0,98	0,115	8243	7008105,36	111,98	68710,11	6,45E-09
M4	0,001	1,186	0,158	7729	6731520,75	93,54	79802,36	6,68E-09
M5	0,001	1,069	0,099	7401	6464477,46	64,645	69105,26	5,59E-09
M6	0,002	1,368	0,236	8255	7157332,65	143,17	97912,31	8,53E-09
M7	0,001	1,020	0,183	8243	7036679,81	93,62	71740,67	7,54E-09

Como se aprecia en la tabla 2.3 existe una apreciable variabilidad de las características de los crudos que una vez destilados proporcionan la fracción correspondiente que será procesada en la planta para obtener combustible de aviación sin embargo, ante tales incertidumbres se tratan a todas las mezclas de igual forma.

2.2.2- Variables que influyen en el proceso de endulzamiento

Las variables temperatura y presión en todo el proceso son reguladas pues influyen directamente, principalmente en las etapas de tratamiento cáustico y lavado con agua, sin embargo, en la etapa de tratamiento cáustico no es particularmente sensible a cambios ya sea de temperatura o presión de operación; la temperatura de operación está en función de la temperatura de la fracción alimentada la cual debe mantenerse en un rango de 20-40 °C, temperaturas superiores a esta reducen la eficacia del proceso de extracción de ácidos nafténicos con la sosa, pero por otra parte ayudan a disminuir la formación de emulsiones y temperaturas inferiores aumentan la posibilidad de formación de sales y su ulterior precipitación como sólidos. En la etapa de lavado con agua la eficacia del proceso depende de la temperatura de operación pues altas temperaturas de la fracción 120-260°C ayudan a aumentar la eficiencia de extracción de sodio con agua, pero incrementan la solubilidad del agua en esta, lo que trae como consecuencia que disminuya la

energía de operación de la cama de sal y arcilla que son las etapas posteriores de tratamiento; por lo que para mantener una adecuada eficiencia en esta etapa se ha previsto que la temperatura del sistema de tratamiento debe ser mantenida siempre alrededor de los 40 °C.

En cuanto a la presión las reacciones que ocurren en la etapa son independientes de esta, aunque es más importante mantenerla estable para facilitar la separación de fases antes que establecer una presión específica. La caída de presión a través de la válvula mezcladora queroseno-sosa y queroseno-agua son variables que se inspeccionan desde la sala de control sobre la base de los flujos mezclados, esta caída de presión no debe exceder los 70 kPa y en situaciones de operación normal la caída de presión debe ser 50 kPa o inferior; dadas las condiciones actuales que se trabaja a la mínima capacidad no se excede de 35 kPa.

El flujo de agua de proceso destinada a la etapa de extracción de sodio del combustible es otra variable importante, establecido en función de la alcalinidad máxima en el agua de desecho y el contenido de sodio en el combustible que sale del lavado cáustico.

El consumo de sal en la etapa de secado debe ser monitoreado con regularidad pues determina la eficiencia de esta etapa, es importante restablecer el lecho de sal antes de que se haya consumido el 50 %.

La concentración de sosa cáustica es la variable que mayor influencia tiene en el proceso pues con esta se eliminan las impurezas de azufres y ácidos nafténicos presentes en los cortes de destilados destinados a la planta para que el producto cumpla con las normas de calidad especificadas. La extracción de ácidos y azufres mejora con un elevado flujo de sosa, pero a su vez aumenta también la posibilidad de causar arrastres de esta en el producto y la formación de emulsiones, además de que su vertimiento como residual es nocivo al ecosistema. A pesar de la importancia que tiene el control de la concentración de sosa en el proceso no es posible determinar un valor fijo, pues esta depende en su totalidad del número de acidez y azufres presentes en la alimentación lo cual varía considerablemente con cada tipo de crudo, sin embargo, se conoce que debe tener un valor máximo de 0,8 % peso y cuando esta alcanza un valor de 0,1 % peso, debido a encontrarse

saturada con sulfuro de sodio (Na_2S), mercaptidas de sodio (NaSR) y sal sódica de ácido nafténico (RCOONa) es necesario cambiarla para mantener el tratamiento.

2.2.3- Impactos ambientales de las sustancias involucradas en el proceso

La refinería en estudio ha ido orientando sus esfuerzos en los últimos años hacia mejoras en los procesos para que sean más amigables con el medio ambiente como lo exigen regulaciones cubanas como lo es la norma cubana NC-521 del 2007, que establece los límites permisibles de residuales líquidos que se vierten en la zona costera y los cuerpos receptores marinos, sin embargo, es conocido que estas industrias son de las más generadoras de emisiones contaminantes a los vectores ambientales (agua, aire y suelo) por lo que toda medida destinada a protegerlos cada vez más es sumamente necesario.

Además, el mundo moderno exige de las industrias de procesos las cuales son altamente generadoras de emisiones tanto sólidas, líquidas y gaseosas; que sean encaminadas hacia producciones más limpias (P+L) basándose en un enfoque integral preventivo y poniendo énfasis en una mayor eficiencia en la utilización de los recursos materiales y energéticos, incrementando simultáneamente productividad y competitividad. Las P+L resultan un elemento clave para el mejoramiento de la calidad de las producciones cuyas acciones van encaminadas en los procesos de producción hacia el ahorro de materias primas, agua y energía, eliminación de materiales tóxicos, así como la reducción en cantidad y toxicidad de residuos y emisiones

La planta de endulzamiento para obtener combustible de aviación Jet-A1 no es de las más contaminantes en la refinería, pero en esta se manejan flujos de residuales los cuales son vertidos a la bahía y es necesario cuantificar su impacto al medio ambiente, siguiendo este principio se realizará un análisis de ciclo de vida (ACV).

2.3 Análisis de ciclo de vida en la planta de endulzamiento para el combustible de aviación Jet A-1

El ACV se realiza con el fin de evaluar el impacto ambiental que tiene la producción de combustible de aviación en la planta de endulzamiento de los cortes de destilados destinados a esta, a pesar de ser un proceso sencillo a lo largo este son consumidos recursos materiales que luego son vertidos a los cuerpos receptores

marinos siendo fundamental evaluar la contribución de los flujos de entrada/salida a cada proceso unitario al desempeño ambiental del sistema del producto e identificar las etapas que generan los mayores perjuicios ambientales a los diferentes elementos del medio ambiente.

El estudio se realizó de acuerdo con el marco definido por la norma ISO-14040 (Internacional Standard Organization, 2016a) como se menciona en el Capítulo 1 que incluye los siguientes los siguientes pasos:

- Definición de objetivos y alcance
- Análisis del inventario del ciclo de vida
- Evaluación del impacto del ciclo de vida
- Interpretación de los datos

2.3.1 Objetivos y definición del alcance

El objetivo del estudio es evaluar el impacto ambiental de la producción de combustible de aviación Jet A-1 en la refinería Camilo Cienfuegos S.A. El sistema en estudio incluye desde la entrada a la planta de la fracción de combustible hasta la salida de este con calidad de combustible de aviación.

En el proceso de endulzamiento para obtener el producto final se consumen recursos materiales como sosa cáustica, agua, sal, arcilla. Los límites del sistema se establecen en la figura 2.2

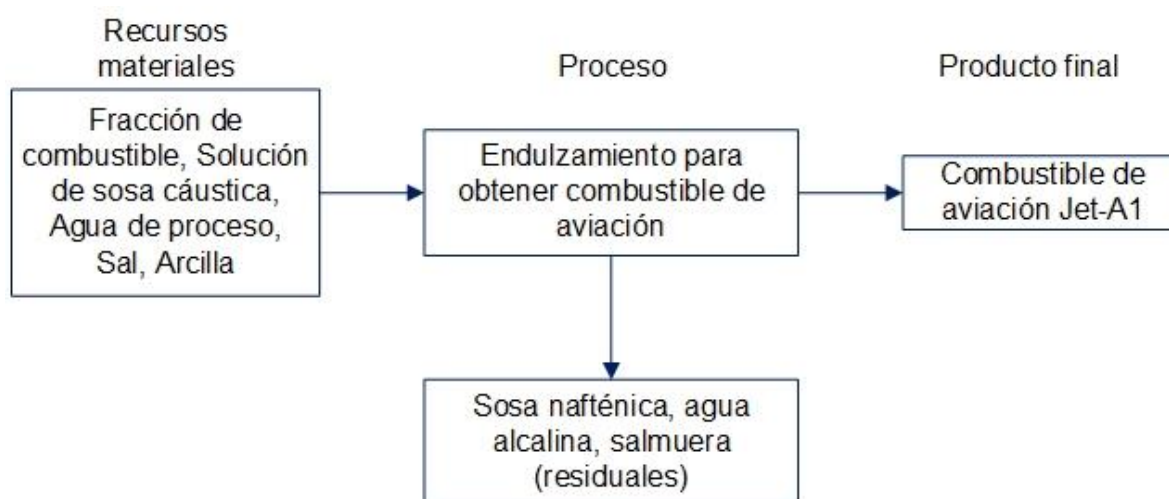


Figura 2.2. Límites del sistema del ACV de obtención de combustible de aviación Jet A-1

Se establece como unidad funcional el combustible de aviación Jet A-1 en una hora de operación.

2.3.2 Recopilación de datos y análisis de inventario

Los parámetros de entrada (flujos de entrada del proceso y características de estos) se obtuvieron de los datos reportados en la fábrica. Los parámetros calculados (flujos de salida) son resultados de la aplicación de balances de masa en el proceso. Como consecuencia de la incertidumbre en los datos recopilados de tres meses de producción de la fábrica se trabajará con la media de cada variable . En la tabla 2.4 se muestra el inventario de las variables de entrada del proceso.

Tabla 2.4. Inventario de las variables de entrada del proceso.

Nombre	Unidad	Valor	Mín.	Máx.	Descripción de la variable
FvFT	kg/h	38047,74	33787,52	33924,54	Flujo volumétrico de la fracción turbo
AcidezF	mgKOH/gjet	0,0027	0,0008	0,0048	Acidez Final aportada por los ácidos nafténicos
Alap	ppm	1,814	1,02	2,99	Alcalinidad en el agua de proceso
AlFTep	ppm	50,20	44,15	54,36	Alcalinidad de la fracción turbo a la entrada del lavado con agua
Alares.	ppm	406,47	322,6	481,07	Alcalinidad en el agua residual
hFTeSS	ppm	225,011	74,3	338,41	Humedad de la fracción turba a la entrada del secador con sal
hFTsSS	ppm	102,284	64,37	139,25	Humedad de la fracción turba a la salida del secador con sal
cFTeFA	kgHC/kgtotal	0,991	0,983	0,9925	Composición de la fracción turbo a la entrada del filtro con arcilla
cFTsFA	kgHC/kgtotal	0,9915	0,989	0,999	Composición de la fracción turbo a la salida del filtro con arcilla

Utilizando la media de cada variable y aplicando balance de materiales se contabilizan los flujos de salida. En las tablas 2.5, 2.6, 2.7 y 2.8 se muestran los balances de materiales aplicados a cada etapa del proceso para la contabilización

de los flujos de salida. Tanto el % peso de mercaptanos ($wt(RSH)$), el % peso de H_2S ($wt(H_2S)$) y la acidez de la mezcla fueron estimados a partir de la experiencia de los operarios de la planta.

Tabla 2.5. Balances de materiales aplicados a la etapa de lavado cáustico para contabilizar los flujos de salida

Tratamiento Cáustico			
ID	Unidad	Modelo Matemático	Descripción
RSHo	kg/h	$(FmFT * wt(RSH))/100$	Contenido de mercaptanos inicial en la fracción turbo
H ₂ So	kg/h	$(FmFT * wt(H_2S))/100$	Contenido de H ₂ S inicial en la fracción turbo
c(RCOOH)	mol/L	$10^{-(14-Acidez)}$	Concentración de ácidos nafténicos
RCOOHo	kg/h	$c(RCOOH) * Mmnaf * Ffd$	Contenido de ácidos nafténicos inicial en la fracción turbo
IeFT	kg/h	$RSHo + H_2So + RCOOHo$	Impurezas a la entrada de la fracción turbo
Azte	kg/h	$RSHo + H_2So$	Azúfres totales a la entrada del proceso
AzTf	kg/h	$0,3 * 10^{(-6)} * FmFT$	Azúfres totales a la salida del proceso
c(RCOOH)f	mol/L	$10^{-(14-AcidezF)}$	Concentración de ácidos nafténicos a la salida
RCOOHf	kg/h	$c(RCOOH)f * Mmnaf * Ffd$	Contenido de ácidos nafténicos final en la fracción turbo
IsFT	kg/h	$AzTf + RCOOHf$	Impurezas a la salida de la fracción turbo

Its _f	kg/h	$I_{eFT} - I_{sFT}$	Impurezas transferidas a la sosa residual
$x(I_{eFT})$	kgI _{eFT} /kgFT	$I_{eFT}/(F_{mFT} - I_{eFT})$	Composición de las impurezas en la fracción turbo a la entrada del proceso
$x(I_{sFT})$	kgI _{sFT} /kgFT	$I_{sFT}/(F_{mFT} - I_{sFT})$	Composición de las impurezas en la fracción turbo a la salida del proceso
FTI _{le}	kgHC/h	$F_{mFT} - I_{eFT}$	Fracción turbo libre de impurezas
Sinicial	kg/h	$(FTI_{le}/R(HC - S)) * ((x(I_{eFT}) - x(I_{sFT}))/x(I_{eFT}))$	Solución de sosa inicial para el tratamiento de la fracción turbo
Sinicial.vol	m ³ /h	$Sinicial * MM$	Flujo volumétrico de sosa necesario
FTs _{TC}	kg/h	$F_{mFT} - I_{sFT}$	Fracción turbo a la salida del tratamiento cáustico

Tabla 2.6. Balance de materiales aplicados a la etapa de lavado con agua para contabilizar los flujos de salida

Lavado con agua			
ID	Unidad	Modelo Matemático	Descripción
Fm _{Ap}	kg/h	$(F_{vFT}/(HC/agua)) * \rho_{H_2O}$	Flujo másico del agua de proceso
A.res	kg/h	$FT_{sTC} * ((Al_{FTep}/(Al_{ap} - Al_{ares})))$	Flujo másico del agua residual

FTsLA	kg/h	$FmAp + FTsTC - A.res$	Flujo másico de la fracción turbo a la salida del lavado con agua
-------	------	------------------------	---

Tabla 2.7. Balance de materiales aplicados a la etapa de secado con sal para contabilizar los flujos

Secado con sal			
ID	Unidad	Modelo Matemático	Descripción
ArFTsLA	kg/h	$(FTsLA * (hFTeSS - hFTsSS)) * 10^{-6}$	Agua removida en la fracción turbo
FTsSS	kg/h	$FTsLA - ArFTsLA$	Fracción turbo a la salida del secado con sal
ApS	kgagua/Lsalmuera	$((FTsLA/FvS) * (hFTeSS - hFTsSS)) * 10^{-6}$	Agua presente en la salmuera
Cs	kg sal/h	$2,16 * FvS * (1 - ApS)$	Consumo de sal

Tabla 2.8. Balance de materiales aplicados a la etapa de filtración para contabilizar los flujos

Filtración con arcilla			
ID	Unidad	Modelo Matemático	Descripción
FTsLFA	kg/h	$FTsSS * (cFTeFA/cFTsFA)$	Fracción turbo a la salida de la filtración con calidad de Jet-A1
IrLFA	kg/h	$FTsSS - FTsLFA$	Impurezas retenidas en el lecho fijo de arcilla

Como resultado de los balances en la tabla 2.9 se muestra el inventario de los flujos calculados en todo el proceso

Tabla 2.9. Inventario de los flujos calculados en todo el proceso

ID	Unidad	Valor	Descripción
Lavado cáustico			
RSHo	kg/h	0,11	Contenido de mercaptanos inicial en la fracción turbo
H ₂ So	kg/h	27,72	Contenido de H ₂ S inicial en la fracción turbo
c(RCOOH)	mol/L	1,14E-14	Concentración de ácidos nafténicos
RCOOHo	kg/h	2,88E-11	Contenido de ácidos nafténicos inicial en la fracción turbo
leFT	kg/h	27,83	Impurezas a la entrada de la fracción turbo
Azte	kg/h	27,83	Azufres totales a la entrada del proceso
AzTf	kg/h	1,02E-02	Azufres totales a la salida del proceso
c(RCOOH)f	mol/L	1,01E-14	Concentración de ácidos nafténicos a la salida
RCOOHf	kg/h	2,54E-11	Contenido de ácidos nafténicos final en la fracción turbo
IsFT	kg/h	1,02E-02	Impurezas a la salida de la fracción turbo
ItsF	kg/h	27,82	Impurezas transferidas a la sosa residual
x(leFT)	kgleFt/kgFT	8,23E-04	Composición de las impurezas en la fracción turbo a la entrada del proceso
x(IsFT)	kgleFt/kgFT	3,00E-07	Composición de las impurezas en la fracción turbo a la salida del proceso
FTIle	kgHC/h	33820,38	Fracción turbo libre de impurezas
Sinicial	kg/h	111,85	Solución de sosa inicial para el tratamiento de la fracción turbo
Sinicial.vol	m ³ /h	2,80	Flujo volumétrico de sosa necesario
FTsTC	kg/h	33848,20	Fracción turbo a la salida del tratamiento cáustico
Lavado con agua			
FmAp	kg/h	4186,93	Flujo másico del agua de proceso
A.res	kg/h	4199,38	Flujo másico del agua residual

FTsLA	kg/h	33835,76	Flujo másico de la fracción turbo a la salida del lavado con agua
Secado con sal			
ArFTsLA	kg/h	0,29	Agua removida en la fracción turbo
FTsSS	kg/h	33835,46	Fracción turbo a la salida del secado con sal
ApS	kgagua/Lsalmuera	0,50	Agua presente en la salmuera
Cs	kg sal/h	9,02	Consumo de sal
Filtración			
FTsLFA	kg/h	33818,40	Fracción turbo a la salida de la filtración con calidad de Jet A-1
IrLFA	kg/h	17,06	Impurezas retenidas en el lecho fijo de arcilla

2.3.3 Evaluación del impacto del ciclo de vida e interpretación de los resultados

Para la evaluación del desempeño ambiental del proceso de endulzamiento del combustible de aviación Jet-A1 se emplea el software SimaPro. La metodología de evaluación de impacto utilizada es ReCiPe. Tiene disponible 18 categorías de punto medio que responden a las tres categorías más amplias de daños las cuales son la salud humana, la calidad del ecosistema y disponibilidad de los recursos.

Utilizando el software se le asignaron los resultados del inventario con todas las corrientes de entrada, producto principal y los evitados, así como sus respectivos flujos. En la figura 2.3 se muestra la caracterización que evidencia el impacto ambiental para cada categoría en estudio.

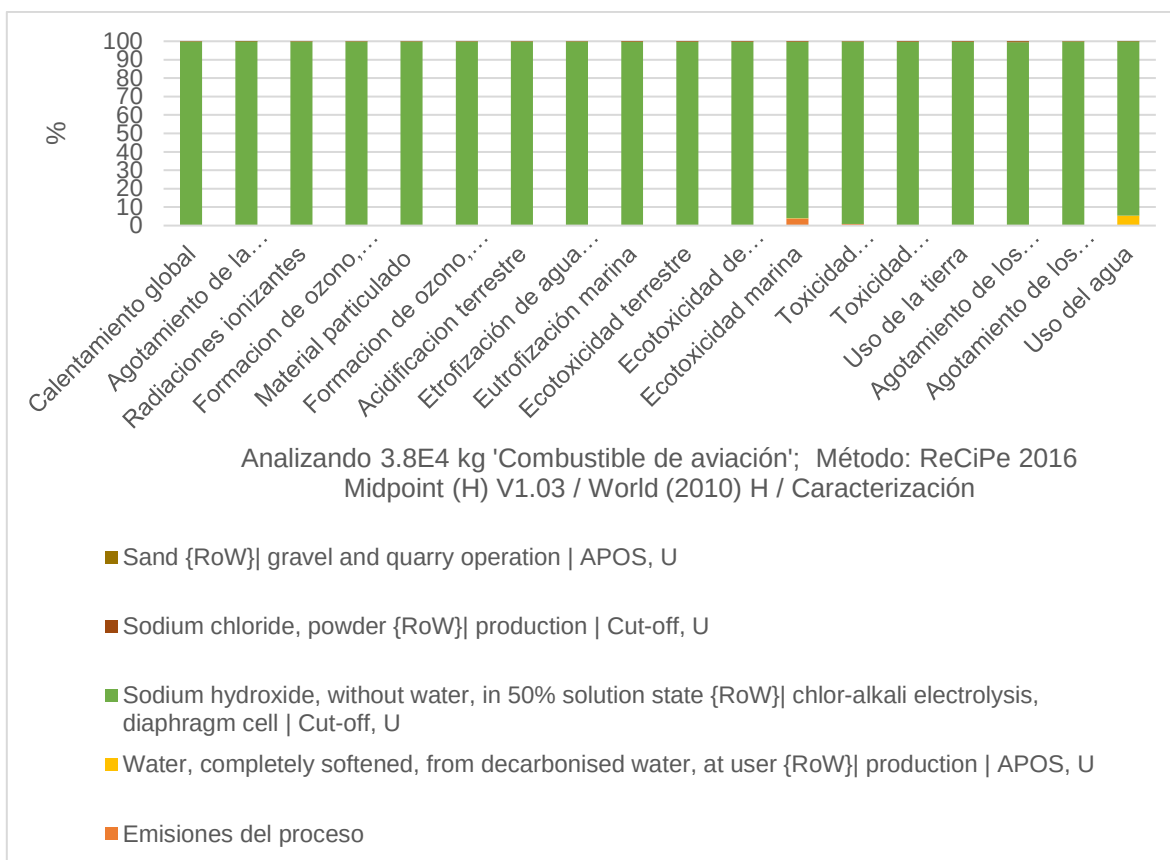


Figura 2.3. Caracterización del proceso por categorías de impacto

Los resultados de la caracterización para cada categoría de impacto de punto medio se muestran en la tabla 2.10.

Tabla 2.10. Resultados de la caracterización para cada categoría de impacto de punto medio

Categoría de impacto	Unidad	Total	Combustible de aviación	Agua	Sosa	Sal	Arcilla
Calentamiento global	Kg CO ₂ -eq	1807,20	0,00	1,08E-01	1805,05	2,02	0,03
Agotamiento de la capa de ozono	kg CFC-11-eq	0,00	0,00	3,49E-08	0,00	0,00	0,00
Radiaciones ionizantes	kBq Co-60-eq	148,46	0,00	3,91E-03	148,30	0,15	0,00
Formación de ozono, Salud humana	kg NO _x -eq	4,19	0,00	2,77E-04	4,19	0,00	0,00
Material particulado	kg PM _{2.5} -eq	4,27	0,00	1,96E-04	4,26	0,00	0,00
Formación de ozono,	kg NO _x -eq	4,23	0,00	2,85E-04	4,23	0,00	0,00

Ecosistema terrestre							
Acidificación terrestre	kg SO ₂ -eq	6,70	0,00	3,19E-04	6,69	0,01	0,00
Eutrofización de agua dulce	kg P-eq	0,98	0,00	3,56E-05	0,98	0,00	0,00
Eutrofización marina	kg N-eq	0,09	0,00	5,22E-06	0,09	0,00	0,00
Ecotoxicidad terrestre	kg 1,4-DCB-eq	4295,96	0,45	5,51E-01	4278,61	16,29	0,05
Ecotoxicidad de agua dulce	kg 1,4-DCB-eq	59,22	0,00	5,20E-03	59,04	0,17	0,00
Ecotoxicidad marina	kg 1,4-DCB-eq	85,90	3,37	7,34E-03	82,29	0,24	0,00
Toxicidad cancerígena humana	kg 1,4-DCB-eq	82,13	0,74	1,41E-02	81,21	0,16	0,00
Toxicidad cancerígena no humana	kg 1,4-DCB-eq	1639,33	1,06	1,38E-01	1632,70	5,41	0,02
Uso de la tierra	m ² x año tierra de cultivo-eq	28,57	0,00	3,25E-03	28,48	0,08	0,00
Agotamiento de los recursos minerales	kg Cu-eq	4,38	0,00	2,07E-03	4,35	0,02	0,00
Agotamiento de los recursos fósiles	kg oil-eq	448,45	447,95	2,34E-02	0,00	0,47	0,01
Uso del agua	m ³ agua-eq consumida	75,17	0,00	4,02E+00	71,12	0,03	0,01

Como se muestra en la gráfica el proceso presenta impactos en todas las categorías de punto medio que da el método ReCiPe las cuales afectan la salud humana, la calidad de los ecosistemas y la disponibilidad de los recursos, la sosa es la que mayores impactos negativos ofrece y en un ínfimo porcentaje las emisiones y agua del proceso, por lo tanto, la mayor huella negativa que deja el proceso al medio ambiente es la sosa utilizada en la etapa de lavado cáustico siendo esta etapa en consecuencia la que actúa de forma negativa. Siendo las categorías de impacto

evaluadas el calentamiento global, las radiaciones ionizantes, toxicidad cancerígena no humana, ecotoxicidad terrestre y marina las más significativas.

Es entonces de carácter inmediato disminuir el consumo de sosa en el proceso de obtención de Jet A-1 por lo que se propone seguir la cinética y la optimización de la etapa de lavado cáustico para disminuir su impacto e intensificar esta etapa del proceso.

Capítulo 3: Estudio cinético y optimización de la etapa de lavado cáustico

3.1 Introducción

El desarrollo de la industria moderna ha promovido nuevas exigencias y en consecuencia el interés de los productores en la aplicación de métodos modernos como un medio de aumento gradual de la productividad y la calidad ha ido en ascenso. En este capítulo se pretende disminuir el consumo de sosa en el proceso de obtención de combustible de aviación Jet-A1 en la etapa de lavado cáustico mediante métodos de optimización pues esta conduce a daños perjudiciales al medio ambiente fundamentalmente al ecosistema marino donde es vertida una vez considerada agotada. Para ello se ha seguido la siguiente metodología.

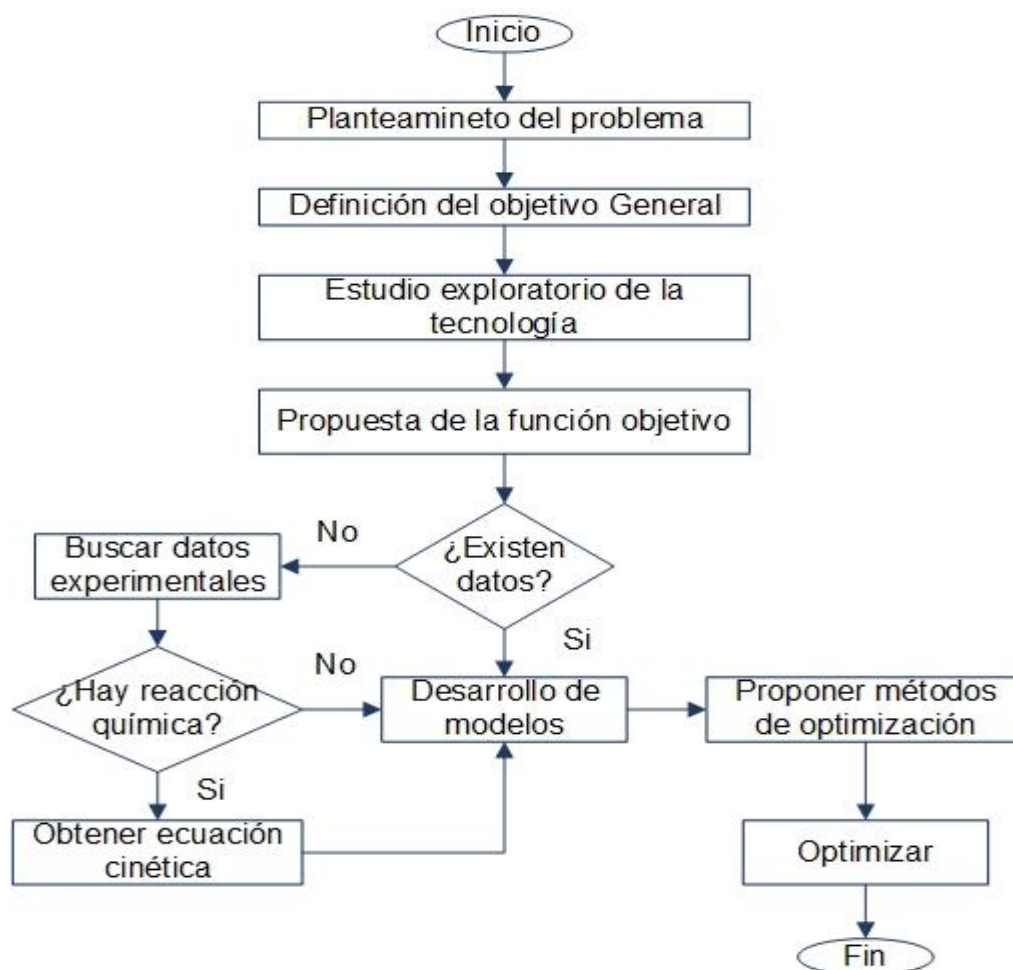


Figura 3.1. Metodología propuesta para la intensificación de procesos. **Fuente:** Cortés Martínez, 2019

Los primeros tres pasos fueron desarrollados en el capítulo 2 de este trabajo y quedo demostrado la necesidad de encontrar el consumo de sosa óptimo para cada mezcla que se trabaja en la refinería (ver tabla 2.2) al mínimo costo unitario de producción por lo que se trabajará con un enfoque de optimización considerando varios objetivos sin dejar de cumplir las especificaciones del producto final determinadas en esta etapa las cuales son acidez y azufres totales que se rigen por las normas D-3242 y ASTM D4294 respectivamente. En el anexo 3 se muestran las especificaciones de calidad del combustible de aviación Jet A-1 como producto final.

3.2 Obtención de datos experimentales

En el Laboratorio Central de la Refinería de Cienfuegos no existe el equipamiento necesario para analizar la composición de la fracción de combustible que entra a la planta por lo que se ha tomado la alternativa de simular la Unidad de Destilación Atmosférica (S-100) para obtener la información necesaria sobre las características químico-física de la materia prima en estudio.

3.2.1 Simulación de la Sección-100

Para la simulación de esta sección se utilizó el simulador de procesos Petro-SIM. Este simulador, ampliamente utilizado en la simulación de procesos en refinerías de petróleo, tiene una interfaz completamente interactiva. Se puede manipular fácilmente las variables del proceso y topología de operación de la unidad. (KBC, 2005). Además, contiene el paquete termodinámico utilizado para este tipo de proceso el Peng-Robinson.

Para construir el modelo de simulación es necesario seguir los siguientes pasos:

Construcción del diagrama de flujo de información (DFI)

Todos los programas de simulación requieren convertir los datos del diagrama de flujo en un diagrama de flujo de información. El diagrama de flujo de información es una representación gráfica de los flujos de materia y de energía de un proceso, donde se representan las diferentes unidades de procesos u operaciones. Para su construcción, se transformó el diagrama de flujo del proceso, haciendo uso de símbolos establecidos para cada operación unitaria y se tuvo en cuenta la cantidad de módulos que representan a una operación o proceso. En el DFI se empleó el

nombre del modelo matemático que se usa para los cálculos, en lugar del nombre de la unidad de proceso.

- La información fluye de un módulo a otro a través de las corrientes de materia.
- Se descomponen las operaciones complejas en otras más simples.
- Se incluyen todas las operaciones de mezcla y de división de corrientes.
- Un equipo puede ser simulado por uno o varios módulos y varios equipos pueden ser simulados con un solo módulo.
- Finalmente se enumeran consecutivamente las operaciones y las corrientes del proceso.
- Los módulos que representan una misma operación deben tener igual nombre, sólo cambia la numeración.

Definir el orden de cálculo de los modelos del DFI

El objetivo de este paso es seleccionar el módulo por donde se comienza la simulación y el orden o secuencia que después le procederá. Se debe empezar por la unidad que tenga las corrientes de entradas definidas. La secuencia de cálculo para los módulos se determina con facilidad a partir del análisis del orden de precedencia dado que el flujo de información siempre avanza en una dirección. El orden de cálculo depende de la presencia o número de corrientes de recirculación en el DFI porque desde el punto de vista computacional la presencia de corrientes de recirculación es uno de los impedimentos para la resolución secuencial de un problema de simulación.

Definir las corrientes de entrada

En esta etapa se definen las propiedades y características de las corrientes de entrada (conocidas). Se utilizan las mezclas en estudio mostradas en la tabla 2.2 en sus respectivas proporciones.

Elementos que definen el balance de masa:

- Flujo de la corriente (másico, molar o volumétrico).
- Composición.
- Flujo por componente (másico, molar o volumétrico).

Elementos que definen el balance de energía

- Temperatura de la corriente.
- Presión de la corriente.
- Condición termodinámica de saturación.

Definir los módulos e implementarlos en el simulador

El proceso se puede representar como una colección de módulos en los que las ecuaciones que representan cada subsistema o equipo se reúnen y codifican de modo que el módulo pueda usarse aislado del resto del diagrama de flujo y por tanto pueda pasarse de un diagrama de flujo a otro o usarse más de una vez en un mismo diagrama. Un módulo es un modelo de un elemento individual del diagrama de flujo que se puede codificar, analizar, depurar e interpretar por sí solo. Cada módulo contiene el tamaño de los equipos, las relaciones de balance de materia y de energía, las velocidades de flujo de los componentes y las temperaturas, presiones y condiciones de fase de cada corriente que entra en el equipo físico que representa el módulo o que sale de él. Los valores de algunos de estos parámetros y variables determinan los costos de capital y de operación de las unidades.

3.2.2 Obtención de los resultados de la simulación

Para la obtención del modelo de simulación se siguió la secuencia descrita anteriormente donde se obtuvo en primer lugar el DFI que se muestra en la figura 3.2. Las características de las corrientes de entrada se introducen en el simulador como se muestra en el anexo 4, esta información es particular del Assay de cada crudo y las proporciones en que se mezclan cada crudo se introducen como se muestra en el anexo 5. Después de correr las diferentes mezclas en estudio es posible obtener como resultado las características principales de la fracción 120-260 °C, siendo este corte de destilación la alimentación a la planta de endulzamiento del combustible de aviación Jet A-1. La tabla 3.1 muestra su caracterización para cada una de las mezclas de crudo.

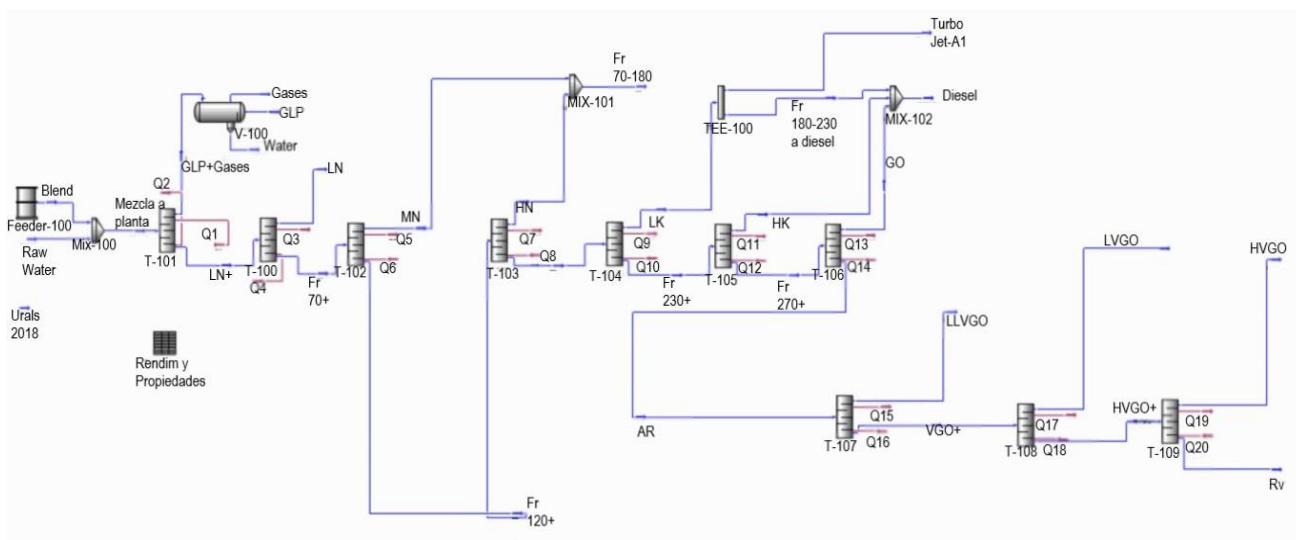


Figura 3.2. Diagrama de flujo de información del proceso. **Fuente:** (Elaboración en conjunto con el Departamento de Investigación y Desarrollo de la Refinería Camilo Cienfuegos)

Tabla 3.1. Resultados de la simulación para cada mezcla en estudio

Propiedades	M1	M2	M3	M4	M5	M6	M7
Densidad 15°C [kg/m ³]	809	800,8	803,9	810	814,3	804,2	804,5
Gravedad API (Dry)	43,07	44,84	44,16	42,84	41,92	44,1	44,04
Viscosidad (Cinemática) 100 °C [cSt]	0,68	0,64	0,64	0,695	0,70	0,685	0,68
Viscosidad (Cinemática) 150 °C [cSt]	0,437	0,41	0,41	0,45	0,45	0,44	0,43
Viscosidad Cinemática 350 °C [cSt]	0,175	0,17	0,168	0,17	0,179	0,18	0,17
Viscosidad (Dinámica) 60 °C [cP]	0,843	0,79	0,789	0,862	0,875	0,84	0,833

Factor de caracterización	11,8	11,92	11,88	11,79	11,72	11,87	11,87
Watson							
Contenido de mercaptanos [%wt]	0,0005	0,0002	0,0005	0	0,0008	0	0
Punto de congelación [°C]	-51,35	-49,25	-49,88	-51,25	-51,34	-51,1	-51,22
Acidez [mgKOH/g]	7,21E-02	2,07E-02	2,09E-02	7,38E-02	0,1033	3,38E-02	3,99E-02
Contenido de parafinas [%wt]	52,94	44,77	37,44	55,89	55,92	54,18	52,13
Contenido de naftenos [%wt]	21,17	38,29	38,71	15,19	10,86	21,07	24,77
Contenido de naftenos [%vol]	19,30	34,45	34,99	13,87	9,99	19,05	22,41
Contenido de aromáticos [%vol]	23,7111,9	17,84	24,91	25,92	28,06	23,04	21,82
Azufre [%wt]	0,0632	0,0237	0,0446	0,1041	0,0893	0,1241	0,0876

Con estos datos y los obtenidos en los análisis de laboratorio en cuanto a la concentración de la sosa cáustica se procede a la obtención de la cinética de las reacciones de neutralización que tienen lugar en la etapa de lavado cáustico.

3.3 Reacciones de neutralización

En el sistema en estudio el principal objetivo es disminuir el consumo de sosa cáustica y el costo total de producción unitario sin afectar la calidad del producto. El proceso está influenciado directamente con las reacciones de neutralización

representadas por las ecuaciones 1.3, 1.4, 1.5 y 1.6. En esta etapa la sosa (NaOH) reacciona con el sulfuro de hidrógeno (H₂S) que pudiera contener la fracción 120-260°C, ácidos nafténicos y mercaptanos livianos, son retenidos por la sosa y retirados de la fracción. Las tres reacciones químicas liberan agua, por lo tanto, la concentración de sosa se va reduciendo en el tiempo hasta alcanzar concentraciones ínfimas de sosa (0,1 % peso) considerándose agotada.

Debido a esto es necesario determinar las velocidades de reacción para cada una de las reacciones involucradas partiendo de la cinética, pues ellas rigen el proceso. En este caso se tienen como datos experimentales obtenidos de los análisis del Laboratorio Central de la empresa: las concentraciones iniciales de sosa cáustica, y el tiempo de agotamiento de esta, por lo que se puede obtener la velocidad de agotamiento experimental de la sosa. Con las velocidades de agotamiento, las concentraciones iniciales obtenidas en la simulación de H₂S, RSH y RCOOH, las expresiones generales de velocidad de reacción y la ecuación de Arrhenius es posible obtener un modelo matemático que defina la velocidad de reacción de la sosa con H₂S, RSH y RCOOH para este sistema y es posible determinar la cinética del proceso.

3.3.1 Obtención del modelo cinético

Aplicando el método diferencial el cual tiene como base las velocidades reales de las reacciones se selecciona un modelo cinético y la ecuación de velocidad correspondiente se ajusta directamente a los datos experimentales. Sin embargo, como la ecuación de velocidad es una expresión diferencial primeramente se deben evaluar las derivadas para luego aplicar el método.

En el sistema en estudio las reacciones son irreversibles bimoleculares con concentraciones iniciales de los reactantes diferentes por lo tanto para todos los casos la ecuación cinética será:

$$-\frac{dC_A}{dt} = k * C_A^a * C_B^b \quad (\text{Ec. 3.1})$$

Sustituyendo la ecuación 1.9 en 3.1 y aplicando logaritmos a ambos miembros de esta ecuación se tiene:

$$\log \left(-\frac{dC_A}{dt} \right) = \log k + a \log C_A + b \log C_B + \frac{E_a}{RT} \quad (\text{Ec. 3.2})$$

Esta ecuación tiene la forma:

$$y = a_0 + a_1x_1 + a_2x_2 + a_3x_3 \quad (\text{Ec. 3.3})$$

En este caso no es posible determinar el orden de la reacción y la constante cinética por el método gráfico pues la variable respuesta está influenciada por más de una variable, por lo que es necesario un análisis de regresión a partir de los datos iniciales de $\log\left(-\frac{dC_A}{dt}\right)$, $\log C_A$, $\log C_B$ y $\frac{1}{T}$ para obtener a_0 , a_1 , a_2 , a_3 respectivamente los cuales son las incógnitas para la obtención del modelo cinético.

3.3.1.1 Reacción con H₂S

La obtención de la ecuación cinética para la reacción de la sosa con H₂S es importante tener en cuenta que la etapa controlante de la reacción es la segunda pues esta está condicionada por la ocurrencia de la primera, por lo que la expresión de velocidad para esta reacción sería: (Cortés Martínez, 2019)

$$-r_{(NaOH)_1} = kC_{H_2S}^p C_{NaOH}^q \quad (\text{Ec. 3.4})$$

Donde $-r_{(NaOH)_1}$ es la velocidad de agotamiento de la sosa en la reacción con H₂S, k la constante de velocidad, C_{H_2S} y C_{NaOH} son las concentraciones de H₂S y NaOH respectivamente. Se aplica el mismo principio de la ecuación 3.2 particularizado a este caso:

$$\ln(-r_{(NaOH)_1}) = \ln k_0 + \ln(C_{H_2S}^p) + \ln(C_{NaOH}^q) + E_a/RT \quad (\text{Ec. 3.5})$$

Esta ecuación corresponde a la forma $y = a_0 + a_1x_1 + a_2x_2 + a_3x_3$

Tabla 3.2. Datos experimentales iniciales de la reacción con H₂S

$\ln(-r_{(NaOH)_1})$	$\ln C_{H_2S}$	$\ln C_{NaOH}$	$1/T$
-9,67	-4,20	-2,16	-1
-9,84	-3,69	-2,25	1
-9,31	-3,85	-2,09	-1
-9,83	-5,19	-2,11	1
-11,07	-4,56	-2,49	-1
-8,96	-3,53	-2,03	1

Nota: Se toman valores de 1 para altas temperaturas y -1 para bajas temperaturas
Con los datos iniciales y aplicando regresión polinomial se obtiene que:

$$a_0 = \ln k_0 = 1,17 \cdot 10^{-6}; a_1 = p = 0,33; a_2 = q = 3,82; a_3 = -E_a/R = 0,006$$

Quedando la expresión cinética como:

$$-r_{NaOH_1} = 1,0000018e^{0,006/T} C_{H_2S}^{0,33} C_{NaOH}^{3,82} \quad (\text{Ec. 3.6})$$

Para saber si el modelo es adecuado o no se calcula el % de desviación a través de la ecuación 3.7 mostrándose los resultados en la tabla 3.3

$$\%desviación = \left| \frac{\ln(-r_{NaOH_1})_{calculado} - \ln(-r_{NaOH_1})_{experimental}}{\ln(-r_{NaOH_1})_{experimental}} \right| * 100 \quad (\text{Ec. 3.7})$$

Tabla 3.3. Porcentaje de desviación para el modelo obtenido

$\ln(-r_{(NaOH)1})_{experimental}$	$\ln(-r_{(NaOH)1})_{calculado}$	% desviación
-9,677	-9,677	1,08E-04
-9,842	-9,842	6,60E-05
-9,317	-9,317	2,15E-04
-9,831	-9,831	1,00E-04
-11,070	-11,070	2,19E-04
-8,967	-8,967	1,69E-04

3.3.1.2 Reacción con RSH

Se aplica el mismo procedimiento para la reacción de RSH con NaOH, utilizando los datos que se muestran en la tabla 3.4

$$-r_{(NaOH)_2} = k C_{RSH}^p C_{NaOH}^q \quad (\text{Ec. 3.8})$$

Donde $-r_{(NaOH)_2}$ es la velocidad de agotamiento de la sosa en la reacción con RSH, k la constante de velocidad, C_{RSH} y C_{NaOH} son las concentraciones de RSH y NaOH respectivamente. Se aplica el mismo principio de la ecuación 3.2 particularizado a este caso:

$$\ln(-r_{(NaOH)_2}) = \ln k_0 + \ln(C_{R-SH}^p) + \ln(C_{NaOH}^q) + Ea/RT \quad (\text{Ec. 3.9})$$

Esta ecuación corresponde a la forma $y = a_0 + a_1x_1 + a_2x_2 + a_3x_3$

Tabla 3.4. Datos experimentales iniciales de la reacción con R-SH

$\ln(-r_{(NaOH)2})$	$\ln C_{RSH}$	$\ln C_{NaOH}$	1/T
-9,655	-9,639	-2,161	1
-9,898	-10,565	-2,118	-1
-10,971	-9,645	-2,494	-1

-9,322	-9,162	-2,097	1
--------	--------	--------	---

Nota: Se toman valores de 1 para altas temperaturas y -1 para bajas temperaturas

Con los datos iniciales y aplicando regresión polinomial se obtiene que:

$$a_0 = \ln k_0 = -5,35 \cdot 10^{-6}; a_1 = p = 0,238; a_2 = q = 3,44; a_3 = -E_a/R = 0,08$$

Quedando la expresión cinética como:

$$-r_{(NaOH)_2} = 0,99e^{0,08/T} C_{R-SH}^{0,238} C_{NaOH}^{3,44} \quad (\text{Ec. 3.10})$$

Para saber si el modelo es adecuado o no se calcula el % de desviación a través de la ecuación 3.11 mostrándose los resultados en la tabla 3.5

$$\% \text{desviación} = \left| \frac{\ln(-r_{(NaOH)_2})_{calculado} - \ln(-r_{(NaOH)_2})_{experimental}}{\ln(-r_{(NaOH)_2})_{experimental}} \right| * 100 \quad (\text{Ec. 3.11})$$

Tabla 3.5. Porcentaje de desviación para el modelo obtenido

$\ln(-r_{(NaOH)_2})_{experimental}$	$\ln(-r_{(NaOH)_2})_{calculado}$	% desviación
-9,655	-9,654	1,4E-03
-9,898	-9,898	2,7E-03
-10,971	-10,971	1,8E-03
-9,322	-9,322	0,5E-03

3.3.1.3 Reacción con RCOOH

Se aplica el mismo procedimiento para la reacción de RCOOH con NaOH, utilizando los datos que se muestran en la tabla 3.6

$$-r_{(NaOH)_3} = k C_{RCOOH}^p C_{NaOH}^q \quad (\text{Ec. 3.12})$$

Donde $-r_{(NaOH)_3}$ es la velocidad de agotamiento de la sosa en la reacción con RCOOH, k la constante de velocidad, C_{RSH} y C_{NaOH} son las concentraciones de RSH y NaOH respectivamente. Se aplica el mismo principio de la ecuación 3.2 particularizado a este caso:

$$\ln(-r_{(NaOH)_3}) = \ln k_0 + \ln(C_{RCOOH}^p) + \ln(C_{NaOH}^q) + E_a/RT \quad (\text{Ec. 3.14})$$

Esta ecuación corresponde a la forma $y = a_0 + a_1x_1 + a_2x_2 + a_3x_3$

Tabla 3.6. Datos experimentales iniciales de la reacción con RCOOH

$\ln(-r_{(NaOH)_2})$	$\ln C_{RCOOH}$	$\ln C_{NaOH}$	1/T
-9,926	-32,070	-2,161	-1

-9,708	-32,066	-2,252	1
-9,8366	-31,998	-2,097	-1
-9,580	-32,188	-2,118	1
-10,338	-32,188	-2,494	-1
-9,480	-32,158	-2,038	1

Nota: Se toman valores de 1 para altas temperaturas y -1 para bajas temperaturas

Con los datos iniciales y aplicando regresión polinomial se obtiene que:

$$a_0 = \ln k_0 = -7,09 * 10^{-8}; a_1 = p = 0,226; a_2 = q = 1,158; a_3 = -E_a/R = 0,16$$

Quedando la expresión cinética como:

$$-r_{(NaOH)_3} = 0,99e^{0,16/T} C_{RCOOH}^{0,226} C_{NaOH}^{1,158} \quad (Ec. 3.15)$$

Para saber si el modelo es adecuado o no se calcula el % de desviación a través de la ecuación 3.16 mostrándose los resultados en la tabla 3.7

$$\%desviación = \left| \frac{\ln(-r_{(NaOH)_3})_{calculado} - \ln(-r_{(NaOH)_3})_{experimental}}{\ln(-r_{(NaOH)_3})_{experimental}} \right| * 100 \quad (Ec. 3.16)$$

Tabla 3.7. Por ciento de desviación para el modelo obtenido

Ln(-r(NaOH)₃)_{experimental}	Ln(-r(NaOH)₃)_{calculado}	% desviación
-9,926	-9,926	1,35E-06
-9,708	-9,708	2,34E-05
-9,836	-9,836	1,18E-05
-9,580	-9,580	1,31E-05
-10,338	-10,338	9,93E-06
-9,480	-9,480	1,06E-05

Una vez obtenido el modelo cinético de las reacciones que intervienen y siguiendo la metodología planteada se procede al desarrollo de modelos para la optimización del proceso.

3.4 Definición de las funciones objetivos

En el proceso objeto de estudio, las variables a optimizar serán la reducción de ácidos nafténicos y azufres totales del combustible de aviación Jet-A1, el consumo de sosa cáustica y los costos unitarios de producción. Se define del modo siguiente el orden de prioridad de estas variables:

- Acidez final en el Jet-A1
- Azufre total en el Jet-A1
- Consumo de sosa
- Costo total de producción unitario

Tanto el contenido de acidez como los azufres totales del producto final Jet-A1 son parámetros de calidad que hay que tenerlos en cuenta debido a los efectos negativos que causan concentraciones no permitidas de estas impurezas, por lo que cualquier cambio que se haga en el proceso no pueden afectar negativamente la calidad del producto, es por ello que estas variables son el objetivo fundamental a cumplir.

La solución de sosa cáustica es utilizada para neutralizar los ácidos nafténicos y compuestos sulfurosos presentes en la fracción turbo destinada para el proceso, sin embargo, es un producto costoso y genera grandes cantidades de aguas sulfurosas alcalinas las cuales no son tratadas correctamente en la actualidad por lo que es imprescindible disminuir su consumo. (Seyedin, 2018)

Todos los procesos industriales llevan consigo costos de operación los que siempre que sea posible han de ser disminuidos. Estos costos de producción están inducidos principalmente por el consumo de materiales e insumos siendo los principales en este caso el agua utilizada en la preparación de la solución alcalina y la sosa cáustica.

Definido el orden de prioridad o jerarquía se procede a obtener las funciones objetivos y sus restricciones.

3.4.1 Acidez final en el Jet A-1

La acidez del combustible de aviación es el principal parámetro de calidad a cumplir pues la presencia de ácidos nafténicos favorece la formación de emulsiones coloidales, ocasionando problemas en los filtros y deteriorando la calidad del producto. Cumpliendo las normas establecidas el Jet A-1 debe tener una acidez final de 0,011 mgKOH/g, teniendo un promedio de 0,03 mgKOH/g la materia prima que entra en la planta de endulzamiento por lo que es necesario disminuir la acidez hasta los valores requeridos. La función definida para la reducción del contenido de ácidos nafténicos los cuales son los portadores de la acidez es la siguiente:

$$Acidez\ Final = [(C_{RCOOH_0} - t * C_{ROOH_{reacción}})] \quad (Ec. 3.17)$$

Sustituyendo la ecuación 3.15 en $C_{ROOH_{reacción}}$ se tiene que:

$$Acidez\ Final = [(C_{RCOOH_0} - t * 0,99e^{0,16/T} C_{RCOOH}^{0,226} C_{NaOH}^{1,158})] \quad (Ec. 3.18)$$

Donde:

C_{RCOOH_0} : Concentración inicial de RCOOH (mol * L⁻¹)

$C_{ROOH_{reacción}}$: Concentración de RCOOH que reacciona con la sosa cáustica (mol * L⁻¹ * min⁻¹)

Restricciones:

$$Acidez\ Final < 0,011\ mgKOH * g_{jet-A1}^{-1}$$

Como los ácidos nafténicos son los portadores de la acidez del combustible y según la norma establecida la concentración de estos ácidos será

$$C_{RCOOH} < 1,02 * 10^{-14} mol * L^{-1}$$

3.4.2 Azufres totales en el Jet A-1

El contenido de azufres totales no debe exceder los límites especificados en la normatividad legal (máximo 0,3 % peso de azufre total), ya que este compuesto afecta las cámaras de combustión por su alta corrosividad. Además, varios compuestos de azufres (mercaptanos, tioles, carbonilos) tienen un efecto adverso sobre ciertos elastómeros de la nave. Es por ello que se hace necesario eliminar la mayor cantidad de compuestos sulfurosos en esta etapa. La función definida para la reducción de azufres totales es la siguiente:

$$Az.\ total = \frac{10^6}{m_{jet-A1}} * [V_{fracción\ turbo} ((C_{H_2S_0} - tC_{H_2S_{reacción}}) + (C_{R-SH_0} - tC_{R-SH_{reacción}}))] \quad (Ec. 3.19)$$

Donde:

$V_{fracción\ turbo}$: Volumen de la fracción turbo utilizada en el proceso (m³)

m_{jet-A1} : Masa del producto final Jet-A1 (kg)

$C_{H_2S_0}$: Concentración inicial del H₂S (kg/m³)

$tC_{H_2S_{reacción}}$: Concentración del H₂S que reacciona con la sosa cáustica (g * L⁻¹ * min⁻¹)

C_{R-SH_0} : Concentración inicial de RSH (kg/m³)

$tC_{R-SH_{reacción}}$: Concentración del RSH que reacciona con la sosa cáustica ($\text{mol} * \text{L}^{-1} * \text{min}^{-1}$)

$$C_{H_2S_{reacción}} = 34,1 * e^{0,006/T} C_{H_2S}^{0,33} C_{NaOH}^{3,82} \quad (g * L^{-1})$$

(Ec. 3.20)

$$C_{R-SH_{reacción}} = 61,38 * e^{0,08/T} C_{R-SH}^{0,238} C_{NaOH}^{3,44} \quad (g * L^{-1}) \quad (\text{Ec. 3.21})$$

$$\text{Az. total.} = \frac{10^6}{m_{\text{Jet-A1}}} * \left[V_{\text{fracción turbo}} ((C_{H_2S_0} - t * 34,1 * e^{0,006/T} C_{H_2S}^{0,33} C_{NaOH}^{3,82}) + (C_{R-SH_0} - t * 61,38 * e^{0,08/T} C_{R-SH}^{0,238} C_{NaOH}^{3,44})) \right] \quad (\text{Ec. 3.22})$$

Restricciones:

$$\text{Azufre}_{\text{final}} \leq 0,3 \text{ ppm}$$

3.4.3 Consumo de sosa

El tratamiento cáustico simple es un proceso de extracción (desulfuración), donde compuestos de azufre y fenoles son retirados de la nafta y se quedan en la sosa cáustica, disminuyendo su concentración, siendo posteriormente necesario su cambio. Debido a esto es necesario conocer la concentración óptima de sosa que permita una correcta desulfuración y que a su vez disminuya la frecuencia de cambio. Según Ludwig (1999), los volúmenes de los tambores se dimensionan frecuentemente para proporcionar un tiempo de espera de 30 minutos a 1 hora (ver tabla 3.8). Para el lavado de nafta el tiempo típico de residencia es de 15-30 minutos

Tabla 3.8. Criterios de diseño típicos

	Lavado de propano	Lavado de nafta	Lavado viscoso
Tiempo típico de residencia de hidrocarburos (minutos)	5-10	15-30	20-60
Circulación acuosa/relación de alimentación de hidrocarburos	0,15-0,25	0,20-0,30	0,25-0,45

Fuente. (Ludwig, 1999)

Por lo tanto, la función objetivo definida para el consumo de sosa cáustica es la siguiente

$$\text{Consumo de sosa} = 40t[(-r_{NaOH_1}) + (-r_{NaOH_2}) + (-r_{NaOH_3})] \quad (\text{Ec. 3.23})$$

$$\text{Cons.} = 100t \left[e^{0,006/T} C_{H_2S}^{0,33} C_{NaOH}^{3,82} + 0,99e^{0,08/T} C_{R-SH}^{0,238} C_{NaOH}^{3,44} + 0,99e^{0,16/T} C_{RCOOH}^{0,226} C_{NaOH}^{1,158} \right] \quad (\text{Ec.3.24})$$

Restricciones:

$$0,024 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \leq C_{NaOH} \leq 0,20 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}; 15 \text{ min} \leq t \leq 30 \text{ min}$$

3.4.4 Costo total de producción

Los costos operacionales pueden determinarse con ayuda de las estimaciones de Peters & Timmerhaus (1991). Según los datos disponibles en la empresa no fue necesario estimar todos los componentes y se llegó a una estimación directa del capital fijo invertido de CFI=24493024,8 CUP y del capital total invertido de CTI=26942325,6 CUP. Para estimar el modelo de los costos totales de producción se procede a utilizar la tabla 27 de la propia literatura la cual es mostrada en la tabla 3.9, donde algunos valores pueden ser determinados directamente de los controles del proceso tecnológico y otros estimados.

Siendo el precio de:

Agua: 37,2 CUP/m³ (Lobelles, 2016)

Sosa cáustica: 19,1 CUP/kg (CUPET, 2013)

Tabla 3.9. Estimación de los costos de producción

Costos Directos			
Componentes		Composición	Costo (CUP)
Materia prima		20 % del CTP	
Mano de obra		10 % del CTP	
Supervisión		15 % del CTP	
Requerimientos		1 % del CTP	
Mantenimiento y reparación		20 % del CFI	35269955,02
Suministro	Agua	37,2V(H ₂ O)	37,2 CUP/m ³
	NaOH	19,1m(NaOH)	19,1 CUP/kg
	Electricidad	10 % del CTP	
Gastos de laboratorio		1 % del CTP	
CD = 0,57 CTP + 35269955,02 + 37,2V(H ₂ O) + 19,1m(NaOH)			
Cargos Fijos			

Componentes	%	Costo (CUP)
Depreciación	10 % del CFI	2449302,43
Impuestos (1 % CFI)	1 % del CFI	244930,24
Seguros (0,4 % CFI)	0,4 % del CFI	97972,10
CF = 2694232,68		
Costos Indirectos		
Otros costos (5 % CTP)	0,05	
CI = 0,05 CTP		

Según Peters y Timmerhaus (1991) el costo de fabricación (Cf) se determina como sigue:

$$Cf = \text{Costos Directos (CD)} + \text{Cargos Fijos (CF)} + \text{Costos Indirectos (CI)}$$

$$Cf = 0,62CTP + 37964187,7 + 37,2 * V(\text{Agua}) + 19,1 * m(\text{NaOH}) \quad (\text{Ec. 3.25})$$

Según Peters y Timmerhaus (1991) el costo total de producción se determina por la ecuación siguiente:

$$CTP = \text{Costo de fabricación (Cf)} + \text{Gastos Generales (GG)} \quad (\text{Ec. 3.26})$$

Para el cálculo de los gastos generales (GG) se tuvo en cuenta solo los gastos administrativos de los aspectos propuestos por Peters (1991) pues en el caso de estudio no tienen incidencia los aspectos restantes:

$$GG = \text{Distribución y venta (D)} + \text{Admón(A)} + \text{Investigación y desarrollo (ID)}$$

$$GG = 0,04CTP$$

Sustituyendo las ecuaciones se obtiene el costo anual

$$CTP(\text{anual}) = 109,41 * V(\text{Agua}) + 56,18 * m(\text{NaOH}) + 111659375,58 \quad (\text{Ec. 3.27})$$

$$V(\text{Agua}) = 11880000 * t \left[1,0000018e^{0,006/T} C_{H_2S}^{0,33} C_{NaOH}^{2,82} + 0,99e^{0,08/T} C_{R-SH}^{0,238} C_{NaOH}^{2,44} + 0,99e^{0,16/T} C_{RCOOH}^{0,226} C_{NaOH}^{0,158} \right] \quad (\text{Ec. 3.28})$$

$$m_{NaOH} = 19008000 * t \left[1,0000018e^{0,006/T} C_{H_2S}^{0,33} C_{NaOH}^{3,82} + 0,99e^{0,08/T} C_{R-SH}^{0,238} C_{NaOH}^{3,44} + 0,99e^{0,16/T} C_{RCOOH}^{0,226} C_{NaOH}^{1,158} \right] \quad (\text{Ec. 3.29})$$

Por definición el costo de producción unitario (CTP_u) es el costo de producción anual entre el volumen de producción y el valor de la producción anual dependerá de

variables que deciden el proceso y su productividad como son: el tiempo de reacción y concentración lo que nos permite obtener una expresión de la forma siguiente:

$$CTP_U = \frac{\text{Costo anual}}{\text{Volumen de producción}} \quad (\text{Ec. 3.30})$$

$$\text{Volumen de producción} = \frac{V_{\text{Jet-A1}}}{t} = \frac{396000}{t} \quad (\text{Ec. 3.31})$$

Donde $V_{\text{Jet-A1}}$ es el volumen de producción promedio del combustible de aviación Jet-A1

Luego:

$$CTP_U = 328,24 * t * V(\text{Agua}) + 2696,47 * t * m(\text{NaOH})t + 281,97t \quad (\text{Ec. 3.32})$$

3.5 Aplicación del método de optimización y análisis de los resultados

Para la optimización del proceso se utilizó el software MATLAB®, el cual contiene un conjunto de herramientas que permiten optimizar todo tipo de ecuaciones. El Toolbox de Optimización es una colección de funciones que amplía la capacidad de computación numérica del programa MATLAB®. Este conjunto de funciones logra minimizar o maximizar funciones no lineales generales. Es decir, al usar la palabra “optimización” en MATLAB® significa la búsqueda del mínimo o máximo de una función, denominada comúnmente “función objetivo” en las funciones de optimización que incluye el Toolbox de Optimización de MATLAB®. Cada una de las funciones que contiene el Toolbox resuelve un tipo distinto de optimización por lo que se pueden encontrar funciones para resolver problemas como:

- Minimización no lineal sin restricciones.
- Minimización no lineal con restricciones, incluyendo situaciones de mínimos-máximos, minimización semidefinida, alcanzar determinadas especificaciones.
- Mínimos cuadrados lineales con restricciones.

En la tabla 3.10 se muestra cada una de las funciones disponibles en el toolbox para la optimización.

Tabla 3.10. Funciones de minimización en MATLAB®

Tipo	Descripción	Función
------	-------------	---------

Minimización escalar	Encuentra el mínimo de una función de una variable	fminbond
Minimización sin restricciones	Encuentra el mínimo de una función no lineal de varias variables sin restricciones	fminnunc fminsearch
Minimización con restricciones	Encuentra el mínimo de una función no lineal de varias variables sin restricciones	fmincon
Problema de máximo y mínimo	Resuelve un problema de máximo y mínimo	fminimax
Minimización semi-infinita	Encuentra el mínimo de una función de varias variables con restricciones semi-infinitas	fseminf

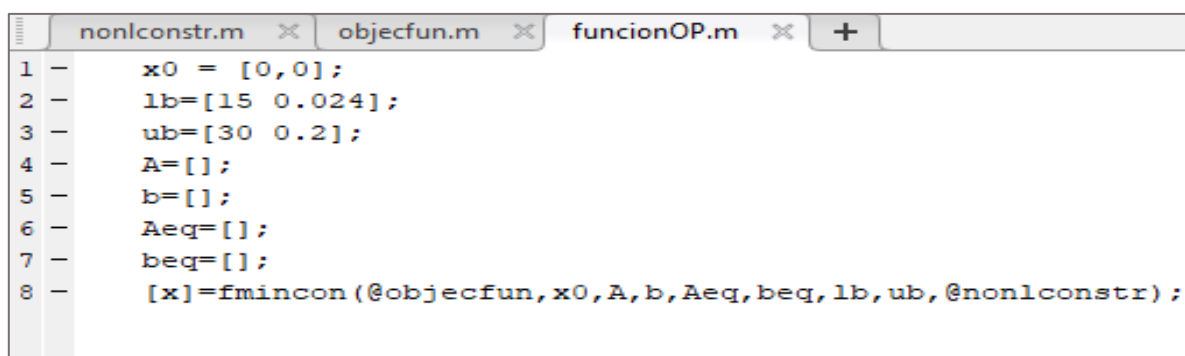
Fuente. (Mathworks, 2015)

Se utiliza la función *fmincon* pues las funciones objetivos determinadas son funciones no lineales y el sistema tiene restricciones de igualdad y desigualdad. Esta función utiliza el método numérico cuasi-Newton. Los métodos cuasi-Newton, o métodos de métrica variable, buscan estimar el camino directo hacia el óptimo en forma similar al método de Newton. Sin embargo, la matriz Hessiana se compone de las segundas derivadas de la función que varían en cada paso. Los métodos cuasi-Newton intentan evitar estas dificultades al aproximar la matriz Hessiana con otra matriz A, sólo las primeras derivadas parciales de la función. El procedimiento consiste en comenzar con una aproximación inicial de H^{-1} y actualizarla y mejorarla en cada iteración. Estos métodos se llaman cuasi-Newton pues no usan el hessiano verdadero, sino más bien una aproximación. Así, se tienen dos aproximaciones

simultáneas: la aproximación original de la serie de Taylor y la aproximación del hessiano. (Chapra, 2011)

Para obtener los puntos óptimos con la función *fmincon* fue necesario crear tres ficheros .m, uno para las restricciones no lineales, otro para la función objetivo y otro para el código de programación necesario. El fichero utilizado en las restricciones se nombró *nonlconstr* y el de función objetivo *objecfun*, luego en el fichero utilizado para la implementación del código de programación es posible llamar a estos dos utilizando @.

En la figura 3.3 se muestra el código de programación utilizado para obtener los puntos óptimos de cada mezcla



```

1 - x0 = [0,0];
2 - lb=[15 0.024];
3 - ub=[30 0.2];
4 - A=[];
5 - b=[];
6 - Aeq=[];
7 - beq=[];
8 - [x]=fmincon(@objecfun,x0,A,b,Aeq,beq,lb,ub,@nonlconstr);

```

Figura 3.3. Código implementado en MATLAB® para determinar los puntos óptimos de cada mezcla

En la tabla 3.11 se muestran los resultados obtenidos para cada mezcla donde las concentraciones son expresadas en mol/L y el tiempo en minutos

Tabla 3.11. Resultados obtenidos en la optimización para cada mezcla en estudio

Mezcla	c(H ₂ S) inicial	c(RSH) inicial	c(RCOOH) inicial	c(NaOH) inicial	tiempo de residencia
M1	0,0149	6,51E-05	1,18E-14	0,17	15
M2	0,0055	2,58E-05	1,04E-14	0,15	15
M3	0,0104	6,47E-05	1,04E-14	0,1726	15
M4	0,0247	0,00E+00	1,18E-14	0,196	30
M5	0,0211	1,05E-04	1,26E-14	0,19	15,22
M6	0,0293	0,00E+00	1,08E-14	0,2	30
M7	0,0207	0,00E+00	1,09E-14	0,2	30

Los resultados de la evaluación de los puntos óptimos de la optimización en las ecuaciones de acidez y azufres totales se muestran en las tablas 3.12 y 3.13 respectivamente.

Tabla 3.12. Resultados de la evaluación de la acidez final del producto

Mezcla	C(H ₂ S) inicial	C(RSH) inicial	C(NaOH) inicial	tiempo de residencia	Contenido de azufre final (ppm)
M1	0,0149	6,51E-05	0,17	15	0,19
M2	0,0055	2,58E-05	0,15	15	0,018
M3	0,0104	6,47E-05	0,1726	15	1,24E-05
M4	0,0247	0,00E+00	0,196	30	0,30
M5	0,0211	1,05E-04	0,19	15,22	0,15
M6	0,0293	0,00E+00	0,2	30	0,304
M7	0,0207	0,00E+00	0,2	30	0,119

Tabla 3.13. Resultados de la evaluación de los azufres totales

Mezcla	c(RCOOH) inicial	c(NaOH) inicial	tiempo de residencia	Acidez final
M1	1,18E-14	0,17	15	3,11E-15
M2	1,04E-14	0,15	15	3,83E-15
M3	1,04E-14	0,1726	15	2,65E-15
M4	1,18E-14	0,196	30	8,73E-15
M5	1,26E-14	0,19	15,22	1,88E-15
M6	1,08E-14	0,2	30	8,35E-15
M7	1,09E-14	0,2	30	8,48E-15

Como se puede observar para la concentración mínima de sosa obtenida se cumplen los parámetros establecidos como norma de calidad del producto final que es lo primero que hay que tener en cuenta a la hora de tomar decisiones. A partir de estas concentraciones de sosa se puede determinar la cantidad de este producto que se consumirá y pronosticar cada cuantas horas se debe cambiar. Los resultados se muestran en la tabla 3.14.

Tabla 3.14. Consumo de sosa

Mezcla	Sosa Consumida (kg)	Frecuencia de cambio (horas)	Cambios anuales
M1	7,67	6	2199
M2	3,68	10	1205
M3	7,59	6	2099
M4	17,51	6	2628
M5	13,11	4	3237
M6	19,99	5	2919
M7	17,82	6	2602

Analizando la tabla anterior se observa que aun disminuyendo la concentración de sosa para el tratamiento cáustico se mantiene la frecuencia de cambio de esta con un promedio de 6 horas.

Al evaluar los resultados obtenidos en la optimización en la función de costo se puede conocer, aproximadamente, cuánto costará producir un m³ de combustible.

Tabla 3.15. Costo total de producción unitario

Mezcla	CTPu (CUP)
M1	299
M2	291
M3	298
M4	303
M5	307
M6	305
M7	302

La tabla 3.15 evidencia que el mayor costo de producción unitario está influenciado por las mezclas que mayor contenido de impurezas presenta (M4, M5, M6, M7)

Conclusiones

1. Existe una marcada incertidumbre en el proceso de endulzamiento dado fundamentalmente por la variedad de crudos que se procesan en la unidad de destilación los que constituyen la materia prima fundamental en el proceso de obtención de combustible de aviación Jet A-1.
2. Con la aplicación del ACV se pudo comprobar que el consumo de sosa en la etapa de lavado cáustico es el que reporta los mayores perjuicios ambientales en todas las categorías de impacto ambientales evaluadas siendo el calentamiento global, las radiaciones ionizantes, toxicidad cancerígena no humana, ecotoxicidad terrestre y marina las más significativas.
3. Se pudo obtener un modelo cinético de las reacciones de neutralización que intervienen en la etapa de lavado cáustico generalizado para las mezclas estudiadas donde para la reacción de la sosa con H_2S la constante cinética expresada por la ecuación de Arrhenius es $1,0000018e^{0,006/T}$ y los órdenes de reacción para H_2S y sosa son 0,33 y 3,82 respectivamente y para la reacción de la sosa con RSH la constante cinética igualmente expresada es $0,99e^{0,08/T}$ y los órdenes de reacción para RSH y sosa son 0,238 y 3,44. De igual forma para la reacción de sosa con RCOOH la constante cinética es en función de la ecuación de Arrhenius $0,99e^{0,16/T}$ y los órdenes de reacción de RCOOH y sosa son 0,226 y 1,258 respectivamente.
4. El porcentaje de desviación para cada expresión cinética menor a 0,1 % demuestra la validez de los modelos obtenidos.
5. Se logra obtener con el uso del software MATLAB® la concentración óptima de sosa en cada mezcla estudiada que está en un rango de 0,15-0,2 mol/L, siendo las mezclas M4, M5, M6, y M7 las que mayor contenido de estas impurezas presentan y por lo tanto las que mayor sosa requieren.
6. Con la disminución de la concentración de sosa cáustica es posible obtener un producto que cumpla con las especificaciones del mercado y por otro lado le brinda a la refinería un mayor aprovechamiento de ésta disminuyendo su deposición al mar minimizando así los impactos ambientales ocasionados y los costos totales de producción unitario.

Recomendaciones

1. Utilizar la metodología propuesta para determinar la concentración de sosa óptima para otras mezclas que puedan ser trabajadas en la refinería.
2. Aplicación por la empresa de los resultados obtenidos para que puedan ser disminuidos los impactos ambientales provocados por el consumo de sosa y los costos de producción unitarios.

Bibliografía

- (ISO), I. S. O. 2010. ISO-14025: Etiquetas y declaraciones ambientales — Declaraciones ambientales tipo III — Principios y procedimientos. Geneva, Switzerland.
- (ISO), I. S. O. 2016a. ISO-14040: Environmental Management-Life Cycle Assessment-Principles and Frame Work. Geneva, Switzerland.
- (ISO), I. S. O. 2016b. ISO-14044: Environmental management -- Life cycle assessment -- Requirements and guidelines. Geneva, Switzerland.
- ACHTEN, W. M., VERCHOT, L., FRANKEN, Y. J., MATHIJS, E., SINGH, V. P., AERTS, R. & MUYS, B. 2008. Jatropha bio-diesel production and use. *Biomass and bioenergy*, 32, 1063-1084.
- ADOLFSSON, M. & RASHID, S. 2016. Life Cycle Assessment and Life Cycle Cost of Heat Exchangers A Case for Inter Terminals Sweden AB Located in Port of Gothenburg. Master's thesis in Industrial Ecology. Chalmers University of Technology. Göteborg, Sweden. .
- ALLEN, D. T. & SHONNARD, D. R. 2001. Green engineering: environmentally conscious design of chemical processes and products. *American Institute of Chemical Engineers. AIChE Journal*, 47, 1906.
- ARELLANO, C. 2012. *Tecnología de la refinación de petróleo.*, Tecnología. p. 68.
- AZAPAGIC, A. 2018. Environmental Systems Analysis en Handbook of Environmental Engineering. John Wiley & Sons, Inc. .
- BEAVER, A., GONZÁLEZ-CASTAÑO, F. A. & DIAZ, M. S. 2016. Life Cycle Analysis of Jatropha Curcas as a Sustainable Biodiésel Feedstock in Argentina. *Chemical Engineering Transactions*. 50, 433-438 ISSN 2283-9216 DOI: 10.3303/CET1650073
- BERNÉ, F. & CORDONNIER, J. 2002. Chapter 8. Industrial Water Treatment. *Petroleum Refining*. Paris. France: TECHNIP. ISBN 2-7108-0779-4. Series ISBN 2-7108- 0686-X.
- BURGESS, A. A. & BRENNAN, D. J. 2001. Application of life cycle assessment to chemical processes. *Chemical Engineering Science*, 56, 2589-2604.
- CABEZAS ORUNA, J. 2012. La industria de refinación de petróleo en el Perú. *Paradigmas*, 4.
- CALDERÓN ARCE, C. A. M., P 2016. Optimización multiobjetivo con funciones de alto costo computacional. Revisión del estado del arte. Tecnología en Marcha. Edición especial. Matemática Aplicada, mayo 2016., 16-24. <https://www.researchgate.net/publication/303922517>.
- CAMIZÁN VIGO, A. J. 2015. *Estudio del tratamiento de emisiones gaseosas de sulfuro de hidrógeno a nivel piloto e industria*. Para optar el Título Profesional de Ingeniería Química, E.A.P. de Ingeniería Química, Facultad de Química e Ingeniería Química, Universidad Nacional Mayor de San Marcos. .
- CAMPBELL, J. 2001. *Gas Conditioning and Processing. The Basic Principles.*, USA, Campbell Petroleum.
- CASTELLANOS GONZÁLEZ, R. 2019. *Estrategia de producción más limpia para reducir azufre en el GLP de la Refinería de Cienfuegos S.A.* Tesis en opción al nivel académico de Master en Producción más Limpia., Universidad de Cienfuegos "Carlos Rafael Rodríguez".

- CEDRÓN MOLA, M. H. E. A. 2010. *Química General*, La Habana, Cuba, Editorial Félix Varela.
- CHAPRA, S. C. & CANALE, R. P. 2011. *Métodos numéricos para ingenieros. Sexta edición*, México, Mc. Graw-Hill.
- CIATERA DÍAZ, D. 2015. *Modelo de optimización multiobjetivo para la evaluación de eficiencia en una empresa de servicios eléctricos*. Tesis para optar al título de Ingeniero Civil Industrial, Universidad Católica de la Santísima Concepción.
- COELLO, C. 2005. Introducción a la Optimización Multiobjetivo usando Metaheurísticas. Sección Computación.
- CORTÉS MARTÍNEZ, R. 2019. *Intensificación de la neutralización en la unidad de fraccionamiento de gases en refinerías de petróleo*. Tesis en opción al título de Máster en Ingeniería Química, Universidad Central "Marta Abreu" de Las Villas.
- CUPET 2013. *Precios de insumos y reactivos para la organización del petróleo La Habana, Cuba: CUPET*.
- DECOOPMAN, F. 2002. *Petroleum Conversion Processes*., Paris. France., Institut Francais du Pétrole Publications. Chapter 19, pag. 639-643. ISBN 2-7108-0779-03 Series ISBN 2-7108-0686-X.
- DÍAZ BRAVO, P. B. 2014. *Cinética de las reacciones químicas*, Callao, Universidad Nacional de Callao.
- FIERRO FRANCO, A., LEÓN FLOREZ, J. G., RODRÍGUEZ GONZÁLEZ, J. & CONDE COTES, A. 2007. Tratamiento de sodas gastadas sulfhídricas. *Ingeniería e Investigación*. Madrid: Universidad Nacional.
- FORERO, G. J. 2006. Aplicación de procesos de oxidación avanzada como tratamiento de fenol en aguas residuales industriales de refinería.
- FRANKLIN ASSOCIATES LTD. 2011. Life Cycle Inventory of Foam Polystyrene, Paper-Based, and PLA Foodservice Products. Franklin Associates: Prairie Village, KS.
- GARCÍA, F. & GARCÉS, P. 2013. La industrialización del petróleo en América Latina y el Caribe. *Quito Ecuador*.
- GARY, J. H., HANDWERK, G. E. & KAISER, M. J. 2007. *Petroleum refining: technology and economics*, CRC press.
- GILLANI, S. T., BELAUD, J.-P., SABLAYROLLES, C., VIGNOLES, M. & LE LANN, J.-M. 2010. Review of life cycle assessment in agro-chemical processes. *Chemical Product and Process Modeling*, 5.
- GOEDKOOP, M. J., HEIJUNGS, R., HUIJBREGTS, M., DE SCHRYVER, A., STRUIJS, J., VAN ZELM, R., 2008. ReCiPe 2008, A life cycle impact assessment method which comprises harmonized category indicators at the midpoint and the endpoint level; First edition Report I: Characterization; 6 January 2009, <http://www.lcia-recipe.net>
- GONZALEZ CASTAÑO, A. 2019. *Análisis de ciclo de vida y optimización matemática como herramienta para la producción sustentable de energía y productos químicos*. Tesis de doctor en control de sistemas, Universidad Nacional del Sur.

- GONZALEZ CASTAÑO, A., BANDONI, A. & DIAZ, M. S. 2015. Life cycle optimization for sustainable operations in a petrochemical complex. *Chem. Eng. Trans.* 43, 1441–1446.
- GONZÁLEZ CASTAÑO, A., BANDONI, A. & DIAZ, M. S. 2018. Toward Economically and Environmentally Optimal Operations in Natural Gas Based Petrochemical Sites. *Ind. Eng. Chem. Res.* 57, 5999–6012.
- GONZÁLEZ CASTAÑO, A., BANDONI, A. V. & DIAZ, M. S. 2016b. Multi-Objective Optimization in a Petrochemical Complex with LCA considerations. *Comput.-Aided Chem. Eng.* 38, 1497–1502. .
- GONZÁLEZ CASTAÑO, A., BEAVER, A. & DIAZ, M. S. 2016c. Life Cycle Analysis and Optimization of Jatropha Curcas as a Sustainable Biodiésel Feedstock in Argentina. 2nd RCN Conference on Pan American Biofuels & Bioenergy Sustainability. Septiembre 2016, Buenos Aires, Argentina. (ISBN: 978-1-5108-1574-2). .
- GPSA 2004. Engineering data book. *Gas Processors Suppliers Association*, 2, 16-24.
- GROSSMANN, I. E. 2004. Challenges in the new millennium: product Discovery and design, enterprise and supply chain optimization, global life cycle assessment. *Computers & Chemical Engineering*, 29, 29-39.
- GROSSMANN, I. E. & WESTERBERG, A. W. 2000. Research challenges in process systems engineering. *AIChE Journal*, 46, 1700-1703.
- GUINÉE, J. B., GORRÉE, M., HEIJUNGS, R., HUPPES, G., KLEIJN, R., KONING, A., VAN DE OERS, L., WEGENER, A., SUH, S., UDO DE HAES, H. A., DE BRUIJN, H., VAN DUIN, R., HUIJBREGTS, M. A. J., 2002. Handbook on life cycle assessment. Operational guide to the ISO standards. I: LCA in perspective. IIa: Guide. IIb: operational annex. III: Scientific background. Kluwer Academic Publishers. Dordrecht, Netherland.
- HELLING, R. K., GIROTTI, C. & VAIRO, G., ZHANG, H. 2014. It's the End that Matters: A Case Study of New Foam Blowing Technology. *In Life Cycle Assessment XIV: Proceedings, San Francisco, American Center for Life Cycle Assessment. Vashon, WA.*
- HELLING, R. K. & PARENTI, V. 2013. Life Cycle Assessment: ENERG-ICE, a New Polyurethane Foam Technology for the Cold Appliance Industry; ISO 14044 Public Report; The Dow Chemical Company: Midland, MI.
- HUIJBREGTS, M. A. J., STEINMANN Z. J. N., ELSHOUT, P. M. F., STAM, G., VERONES, F., VIEIRA, M. D. M., HOLLANDER, A., VAN ZELM, R., 2017. ReCiPe2016: A harmonized life cycle impact assessment method at midpoint and endpoint level. RIVM Report 2016-0104a. Bilthoven, The Netherlands.
- KBC, A. T. 2005. Petro-SIM. User Guide. KBC Process Technology Plc. Recuperado de: www.kbc.com.
- LAGUNAS JIMÉNEZ, R., MOO YAM, V. & ORTIZ MOCTEZUMA, B. 2013. Optimización Multiobjetivo mediante Algoritmos Genéticos: Aplicación a Controladores PID Robustos. *Programación Matemática y Software*, 5, 32-45.
- LANDA BECERRA, R. 2002. *Algoritmos Culturales Aplicados a Optimización con Restricciones y Optimización Multiobjetivo*. Tesis en opción al grado de

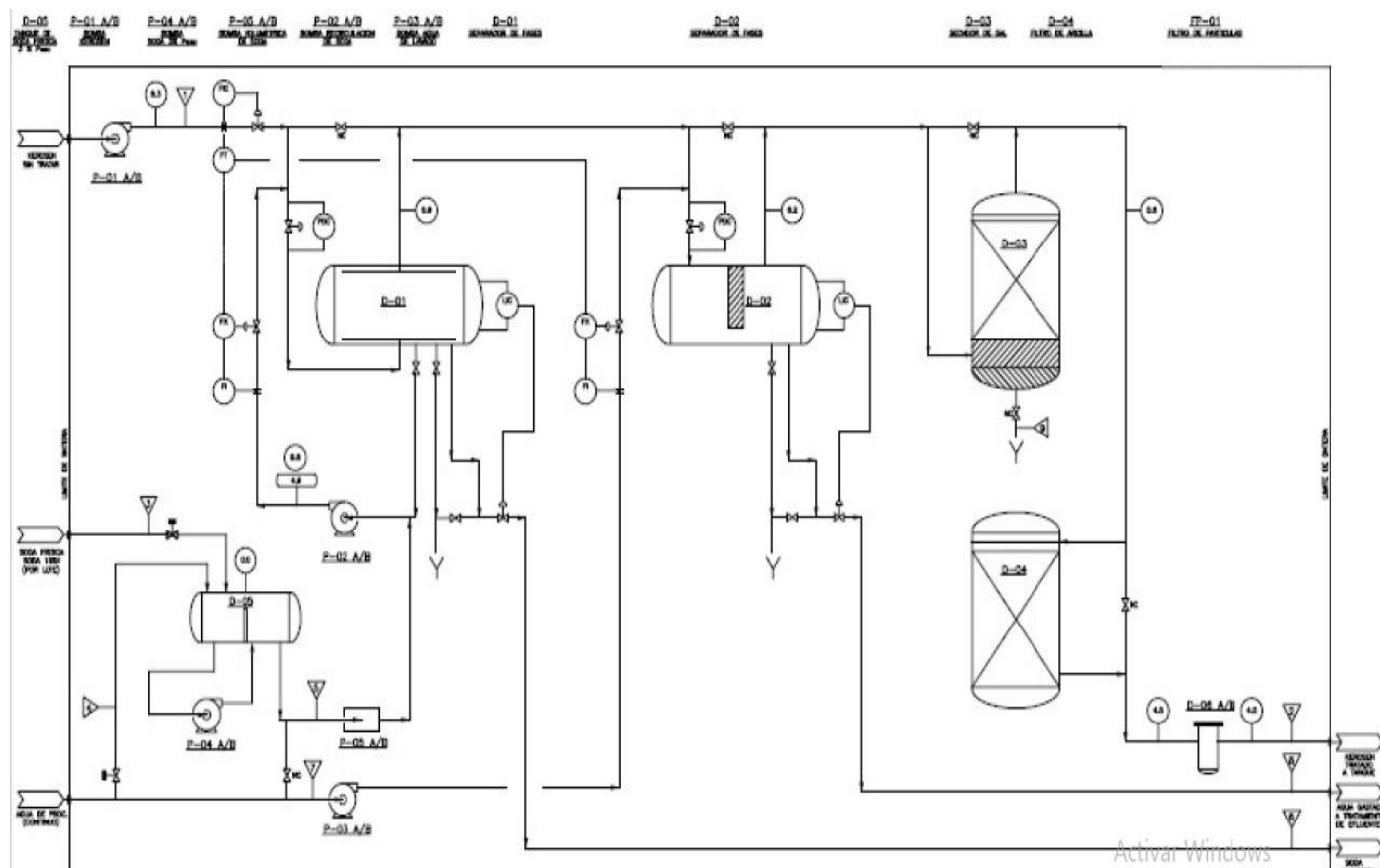
- Máster en Ingeniería Eléctrica opción Computación, Centro de Investigación y de Estudios Avanzados del Instituto Politécnico Nacional.
- LEGRÁ LOBAINA, A. A. 2011. Modelación Matemática y Simulación de Sistemas de Ingeniería.
- LEVESPIEL, O. 1999. *Chemical Reaction Engineering*. , New York, USA, John Wiley and Sons.
- LLUCH URPI, J. 2008. Tecnología y margen de refino de petróleo.
- LOBELLES, G. O. 2016. Metodología para la gestión tecnológica integral de aguas sulfurosas en la refinería de Cienfuegos con enfoque de economía ecológica. Tesis presentada en opción al grado científico de Doctor en Ciencias Técnicas, Universidad Central “Marta Abreu” de las Villas.
- LUDWIG, E. E. 1999. Chapter 4: Mechanical Separations. Liquid/liquid, liquid/solid gravity separations, decanters and sedimentation equipment. *Applied process design for chemical and petrochemical plants*. Third ed. Houston, Texas: Gulf Professional Publishing.
- LUIS, P., DAURIAT, A. & GNANSOUNOU, E. 2009. Life Cycle Assessment of Soybean-Based Biodiesel in Argentina for Export. *Int. J. Life Cycle Assess.* 14, 144–159.
- LUQUE RODRÍGUEZ, S. & VEGA GRANDA, A. B. 2005. *Simulación y optimización avanzadas en la industria química y de procesos: HYSYS*, Universidad de Oviedo, España.
- MARLER, R. T. & ARORA, J. S. 2004. *Survey of multi-objective optimization methods for engineering. Structural and Multidisciplinary Optimization*.
- MATHWORKS, I. 2015. MATLAB. Help. Optimization Toolbox (Version a). Rice University.
- MATOS TAMAYO, R. H. C., R. 1986. *Aspectos Fundamentales de la química física*, Ciudad de La Habana, Cuba, Editorial Pueblo y Educación.
- MAYERS, R. A. 2003. *Handbook of Petroleum Refining Processes*, New York, McGraw-Hill. page. 310.
- MAYO, O. 2005. *Técnicas Básicas de Optimización*, La Habana, Editorial Pueblo y Educación. ISBN 959-258-660-8.
- MAZOR, M. H., MUTTON, J. D., RUSSELL, D. A. & KEOLEIAN, G. A. 2011. Life cycle greenhouse gas emissions reduction from rigid thermal insulation use in buildings. *Journal of Industrial Ecology*, 15, 284-299.
- MIETTINEN, K. 1998. *Nonlinear Multiobjective Optimization*, Estados Unidos, Kluwer Academic Publishers.
- ONG, Y., NAIR, P. & KEANE, A. 2003. Evolutionary Optimization of Computationally Expensive Problems via Surrogate Modeling. *AIAA Journal*, 41(4), 687-696.
- ONU-PARÍS 2015. *Conferencia de la ONU sobre Cambio Climático*. París, Francia: Naciones Unidas.
- ONU-RÍO+20 2012. Tema 10: El futuro que queremos. *Conferencia de la ONU sobre Desarrollo Sostenible*. Rio de Janeiro. Brasil: Naciones Unidas.
- PENNINGTON, D. W., POTTING, J., FINNVEDEN, G., LINDEIJER, E., JOLLIET, O., RYDBERG, T., REBITZER, G. 2004. Life cycle assessment Part 2: Current impact assessment practice. *Environment international*. 30(5), 721-739.

- PEREIRA, R., ALVARADO, P. & KRAWTSCHNEIDER, H. 2007. Design of a MCML Gate Library Applying Multiobjective Optimization. *IEEE Computer Society Symposium. VLSI*.
- PÉREZ LÓPEZ, C. 2002. *MATLAB y sus aplicaciones a la ciencia y la ingeniería*, PEARSON EDUCACIÓN, S. A., Madrid
- PERRY, R. 1989. *Chemical Engineers Handbook*, New York: McGraw Hill.
- PETERS, M. S. & TIMMERHAUS, K. D. 1991. *Plant design and economics for chemical engineers*, United States, Advisory Board.
- PIÑÓN, F. 2019. Destilación Atmosférica Refinería de Cienfuegos. *Petro-SIM*
- PLAZA GÁLVEZ, L. F. 2017. Modelación matemática en ingeniería. *IE Revista de Investigación Educativa de la Rediech*, 7, 47-57.
- QUINLAN, M. 2004. KBR refinery sulfur management. . In: MEYERS, R. A. (ed.) *Handbook of Petroleum Refining Processes*. USA: Mc. Graw Hill.
- RAMOS, A. & VITORIANO, B. 2017. Modelos matemáticos de optimización. Madrid: Universidad Pontificia Comillas, Escuela Técnica Superior de Ingeniería.
- REBITZER, G., EKVALL, T., FRISCHKNECHT, R., HUNKELER, D., NORRIS, G., RYDBERG, T., SCHMIDT, W. P., SUH, S., WEIDEMA, B. P. & PENNINGTON, D. W. 2004. Life cycle assessment: Part 1: Framework, goal and scope definition, inventory analysis, and applications. *Environment international*. 30(5), 701-720.
- RODRÍGUEZ CABRERA, H. 2018. *Propuesta de una variante de operación en la planta de fraccionamiento de gases y en la planta de tratamiento cáustico para la disminución de la producción de sulfurosos alcalinos*. Trabajo final en opción al Título Académico de Especialista en Tecnologías de refinación de petróleo., Departamento de Química e Ingeniería Química, Facultad de Ciencias Técnicas, Universidad de Matanzas.
- ROMO, D. 2016. Refinación de petróleo en México y perspectiva de la reforma energética. *Problemas del desarrollo*, 47, 139-164.
- RUDD, D. F. & WATSON, C. C. 1980. *Strategy of Process Engineering*, La Habana.
- SALAS BACALLA, J., LEYVA CABALLERO, M. & CALENZANI FIESTAS, A. 2014. Modelo del proceso jerárquico analítico para optimizar la localización de una planta industrial. *Revista de la Facultad de Ingeniería Industrial*, 17, 112-119.
- SCHWEICKARDT, G. 2009. Metaheurística FPSO-X multiobjetivo. Una aplicación para la planificación de la expansión de mediano/largo plazo de un sistema de distribución eléctrica. *Energética*, (42), 73-88.
- SEPULVEDA, F. 2013. *Cinética química. Velocidad de reacción*. Recuperado de: <https://es.slideshare.net/FelipeSepulveda2/cintica-qumica-velocidad-de-reaccin> [Online]. [Accessed].
- SEYEDIN, S. & HASSANZADEGANROUDSARI, M. 2018. Evaluation of the Different Methods of Spent Caustic Treatment. *International Journal of Advanced Research in Science, Engineering and Technology*, 5, 5275-5283.
- SPEIGHT, G. 2006. *The Chemistry and technology of petroleum.*, Washington, McGraw-Hill. p.542.
- UGAL DE SALAS, P. A. 2017. *Estudio de problemas de optimización para la reducción de emisiones de dióxido de carbono en refinerías de petróleo*. Tesis en opción al título de Ingeniero Civil Matemático, Facultad de Ciencias Físicas y Matemáticas, Universidad de Chile.

- US-EPA 2010. 40 CFR Part 60 Standard of Performance for New Stationary Sources. Federal Regulations. Rule 62-204.800, 2010. F.A.C. Subpart Ja- Standards of Performance for Petroleum Refineries for Which Construction, Reconstruction, or Modification Commenced After 2007.
- VAN DER HARST, E. & POTTING, J. 2013. A Critical Comparison of Ten Disposable Cup LCAs. *Environ. Imp. Assess. Rev.* 43, 86–96.
- VELÁSQUEZ, O. 2008. *Endulzamiento de Gas Natural, Eliminación de Contaminantes o Proceso de Endulzado*. Tesis Facultad de Ciencias Naturales. Ing. En Perforaciones. Universidad Nacional de Salta.
- VIDAL HOLGUÍN, C. J. 2011. Introducción a la modelación matemática y optimización. *Programación lineal, Programación No Lineal y Teoría de Redes: Formulación y solución de modelos, teoría de dualidad, análisis de sensibilidad, problema del transporte y problemas seleccionados de redes*. Cali: Universidad del Valle, Escuela de Ingeniería Industrial y Estadística.
- VIERA BELTRÁN, R., LÓPEZ MENÉNDEZ, S. & NOEMÍ LEVI, M. 1988. *Modelación Matemática para Ingenieros Químicos*, La Habana, Cuba, Editorial Pueblo y Educación.
- ZHANG, Q. & LI, H. 2007. MOEA/D: A Multiobjective Evolutionary Algorithm Based on Decomposition. *IEEE Transactions on Evolutionary Computation*, 11(6), 712-731.
- ZHANG, Q., LIU, W., TSANG, E. & VIRGINIAS, B. 2009. Expensive Multiobjective Optimization by MOEA/D with Gaussian Process Model. *Technical Report CES-489*.: School of Computer Science & Electronic Engineering, University of Essex.
- ZITZLER, E., LAUMMANS, M. & THIELE, L. 2001. SPEA2: Improving the Strength Pareto Evolutionary Algorithm. *Computer Engineering and Networks Laboratory (TIK) Report*.
- ZITZLER, E., THIELE, L., LAUMANN, M., FONSECA, C. & GRUNERT DA FONSECA, V. 2003. Performance Assessment of Multiobjective Optimizers: An Analysis and Review. *IEEE Transactions on Evolutionary Computation*, 7(2).

Anexos

Anexo 1: Diagrama de flujo del proceso de endulzamiento para obtener combustible de aviación Jet A1 en la refinería Camilo Cienfuegos S.A.



Anexo 2. Assay de los crudos utilizados en la refinería

Saharan Blend

SOURCE OF SAMPLE		CRUDE DATA		ASSAY SUMMARY/TBP DATA	
Reference	34/RAF/10	Gravity	44.6	Yield on Crude	%wt
Field	SAHARAN BLEND	Light Hydrocarbon Analysis		Gas to C ₅	3.4
				Light Naphta to 65°C	4.27
				Heavy Naphta 65 -150 °C	20.67
				Kerosine 150 - 250°C	24.33
		Methane %wt	-	Gasoil 250 - 375°C	25.54
		Ethane %wt	-	Residue above 375°C	21.79
		Propane %wt	0.2		
		Isobutane %wt	1.13		
		n-Butane %wt	0.74		
		Total C ₁ - C ₄	2.07		
SKIKDA	SKIKDA	Isopentane %wt	1.19	Total to 100°C	15.92
Terminal		n-Pentane %wt	0.14	125°C	22.46
				145°C	27.42
		Total	3.4	165°C	32.67
				185°C	36.9
				210°C	42.6
				230°C	48.54
				260°C	54.93
				300°C	62.8
				340°C	69.94
				375°C	78.21
Sample Date	2-jul-09			400°C	80.03
				500°C	89.83
				580°C	95.77

DISTILLATES						
		Light Naphta	Heavy Naphta	Keroséne	Gasoil	Residu
TBP cut point °C	Total Crude	C ₅ -65	65-150	150-250	250 - 375	375+
Yield on Crude %wt	100.0	4.27	20.67	24.33	25.54	21.79
Yield on Crude %vol	100.0	5.26	22.52	24.55	24.07	19.0
Density at 15°C kg/litre	0.8026	0.6509	0.7310	0.7972	0.8506	0.9185
Gravity	44.6	85.7	61.9	45.8	34.7	22.4
Sulphur ppm	861	-	-	60	1100	2393
Viscosity at cSt						
37,8°C	2.060	-	-	1.40	-	-
50°C	1.190	-	-	1.18	4.17	-
100°C	-	-	-	-	1.72	18.02
Pour point °C	<-42	-	-	-	-6	+18
Cloud Point °C	-	-	-	-	-2	-
Aniline Point °C	-	-	-	-	78.9	-
Reid Vapor Pressure at 37,8°C Psi	9.3	14.8	2.4	-	-	-
Color Saybolt	-	-	+30	-	-	-
Carbon residue %wt	-	-	-	-	-	-
Asphaltenes %wt	-	-	-	-	-	-
Vanadium ppm wt	-	-	-	-	-	0.3
Nickel ppm wt	-	-	-	-	-	0
Iron ppm wt	-	-	-	-	-	-
Sodium ppm wt	-	-	-	-	-	0.5
Silicium ppm wt	-	-	-	-	-	-
Copper ppm wt	-	-	-	-	-	-
Lead ppm wt	-	-	-	-	-	-
Aluminium ppm wt	-	-	-	-	-	-
Mercury ppb wt	-	1.4	6.9	-	-	-

Aromatics %vol	-	-	-	-	-	-
Smoke point mm	-	-	-	-	-	-
Freezing point C	<-45	-	-	<-42	-	-
Cetane Index measured	-	-	-	-	55	-
Cetane Number	-	-	-	-	-	-
Octane Index	-	-	<74	-	-	-
Diesel Index	-	-	-	-	59	-
Refractive index at 20°C	-	1.3752	1.4075	1.4445	1.473	-
Flash point (abel) °C	-	-	-	59.0	136	233
Carbon (C):						
Paraffins %vol.	-	95.19	66.37	43.37	66.58	-
Naphthenes %vol.	-	3.86	27.84	7.76	20.06	-
Aromatics %vol.	-	0.95	5.39	18.79	13.36	-
n-Paraffins %vol.	-	57.11	30.76	22.63	-	-
Water %vol	-	-	-	-	-	-
Conductibility pS/m	-	-	-	0.00	-	-
Acidity Index mg KOH/g	-	-	-	0.0445	-	-



Merey 16[illegible]

UOP K CHARACTERIZATION FACTOR	Adim	11.4														
YIELD ON CRUDE OIL	%Wt		0.6 3 1.0	1.26	2.62	3.14	5.32	7.18	6.37	11.10	9.76	7.47	73.48	62.47	52.71	45.24
YIELD ON CRUDE OIL CUMULATIVE ON	% Vol		0	1.56	3.29	3.75	6.03	7.88	6.78	11.37	9.87	7.44	69.72	58.35	48.48	41.04
CRUDE	%Wt		0.6 3	1.89	4.51	7.65	12.97	20.15	26.52	37.62	47.38	54.85	100.0 0	100.0 9	100.0 90.33	100.0 9
CUMULATIVE ON CRUDE	% Vol		1.0 0	2.56	5.85	9.60	15.63	23.51	30.29	41.66	51.53	58.97	100.0 1	100.0 1	100.0 90.14	100.0 1
CUMULATIVE MEAN YIELD	% Vol		0.5 0	1.78	4.21	7.73	12.62	19.57	26.90	35.98	46.60	55.25				
MID BOILING POINT	°C															
EXPECIFIC GRAVITY 60/60 ° F	Adim	0.9600		0.709 6	0.766 5	0.806 3	0.848 8	0.876 2	0.904 2	0.931 5	0.950 9	0.9646	1.013 6	1.022 4	1.033 6	1.049 9
API GRAVITY AT 60 °F	°API	15.9		67.9	53.1	44.0	35.2	30.0	25.0	20.4	17.3	15.2	8.1	6.9	5.4	3.3
ASTM DISTILLATION, IBP		D 5307		D 86	D 86	D 86	D 86	D 86	D 86	D 1160	D 1160	D 2887	D 1160	D 1160	D 1160	D 5307
* 5% VOL RECOVERED	° C			40.0	101.9	143.1	213.9	259.6	310.2	360.7	397.3	289.1	357.5	391.5	445.5	485.3
* 10% VOL RECOVERED	° C			48.0	113.9	155.1	220.9	268.3	315.7	369.8	409.1	423.2	386.0	432.5	493.5	527.1
* 20% VOL RECOVERED	° C			56.0	117.2	160.1	224.0	270.1	316.9	373.9	418.5	441.4	397.3	452.0	513.5	551.6
* 30% VOL RECOVERED	° C			64.0	120.6	165.5	225.5	272.2	317.7	378.0	427.2	458.7	427.5	491.5		593.2
* 40% VOL RECOVERED	° C			71.0	123.6	170.9	227.1	273.6	318.1	378.0	430.4	470.3	466.0			
* 50% VOL RECOVERED	° C			77.0	126.7	174.4	229.2	275.3	318.5	378.4	426.3	479.6	510.0			
* 60% VOL RECOVERED	° C			81.0	129.8	178.8	231.1	277.2	319.4	384.0	435.6	488.1				
* 70% VOL RECOVERED	° C			86.0	132.9	182.6	233.4	273.4	321.3	390.3	445.2	496.3				
* 80% VOL RECOVERED	° C			92.0	136.5	186.0	235.9	282.0	323.7	396.9	451.4	504.7				
* 90% VOL RECOVERED	° C			96.0	140.7	191.6	239.4	285.1	325.9	406.5	459.3	514.9				
* 95% VOL RECOVERED	° C			101.0	147.2	199.3	244.6	289.9	330.6	415.7	470.3	531.0				

END POINT	° C			118.0	163.6	218.2	253.6	298.0	339.3	425.8	477.7	601.9	524.0	526.5	514.5	604.2
KINEMATIC VISCOSITY AT 70°F	cSt	3494														
KINEMATIC VISCOSITY AT 100°F	cSt	791.9				1.06	2.10	4.22	9.97							
KINEMATIC VISCOSITY AT 122°F	cSt	329.8				0.91	1.68			23.99	106.6	427.5				
KINEMATIC VISCOSITY AT 140°F	cSt	179.6				0.81	1.44	2.58	5.11	15.93	59.80	205.1				
KINEMATIC VISCOSITY AT 180°F	cSt	0.00											1780	1175	####	N/A
KINEMATIC VISCOSITY AT 210°F	cSt	0.00												0	#	#
KINEMATIC VISCOSITY AT 275°F	cSt					0.56	0.89	1.40	2.34	5.05	12.26	28.60	574.7	2912	3398	####
ABSOLUTE VISCOSITY AT 60 ° C	Poise												98.33	302.9	1761	4304
MERCAPTANOS (AS S)	mg/Kg	46.47		2.58	19.91	35.67	9.42	17.59	25.46							
SULPHUR	% Wt	2.71		0.005												
CORROSION COPPER STRIP	50°C/3h			4	0.015	0.112	0.421	1.10	1.83	2.31	2.27	2.43	3.01	3.49	3.79	3.85
POUR POINT	° C	-15		1a	3b	3b+	3a	-36	-24	9	15	33	36	57	69	90
CLOUD POINT	° C					<-50	<-50	-21	-6	18						
FLASH POINT	° C	12				32	82	117	160	180	223	250	239	303	330	339
REID VAPOUR PRESSURE	psi	2.06		9.09	2.80	1.31										
INORGANIC CHORIDES	mg/Kg	35														
ORGANIC CHORIDES	mg/Kg			<12	<12	<12	<12									
TOTAL CHORIDES	mg/Kg															
TOTAL ACID NUMBER	mgKOH/g	1.22				0.079	0.18	0.64	1.08	1.50	2.02	2.14	1.43	1.24	0.98	0.71
ASPHALTENES	% Wt	8.2											11.8	13.7	16.7	18.2
RON, CLEAR	Octane			70	59	50										
MON, CLEAR	Octane			69	58	50										
RON + 3cc	Octane															
MON + 3cc	Octane															
RON, CLEAR (from PNA)	Octane															
MON, CLEAR (from PNA)	Octane															
AROMATICS (HPLC)	%Wt						23.41	33.91	44.28	52.51	54.60	58.50				
SATURATES (HPLC)	%Wt						76.56	65.77	54.82	44.67	39.64	31.01				
RESINS (HPLC)	% wt						0.04	0.33	0.91	2.82	5.76	10.49				

AROMÁTICS - FIA	%vol				17.3	17.4	18.9	31.1							
SATURATES - FIA	% vol				82.7	82.6	81.1	68.9							
OLEFINS - FIA	% vol														
PARAFINS - PNA	% wt				26.07	14.73	12.08								
PARAFINS - PNA	% vol				28.52	16.04	13.28								
P3-5	%Wt				9.00	0.36	0.07								
P3-5	%vol				10.45	0.46	0.09								
P6	%Wt				9.12	0.43	0.04								
P6	%vol				9.74	0.50	0.04								
P7	%Wt				7.52	1.96	0.17								
P7	%vol				7.74	2.19	0.20								
P8	%Wt				0.27	6.89	0.66								
P8	%vol				0.27	7.47	0.75								
P9+	%Wt				0.00	5.09	11.15								
P9+	%vol				0.00	5.42	12.19								
ISO-PARAFINS - PNA	% wt				31.79	29.21	22.51								
ISO-PARAFINS - PNA	% vol				33.68	31.21	24.50								
I-P3-5	% wt				5.12	0.22	0.05								
I-P3-5	% vol				5.81	0.28	0.07								
I-P6	% wt				12.57	0.48	0.05								
I-P6	% vol				13.45	0.56	0.06								
I-P7	% wt				16.13	1.63	0.13								
I-P7	% vol				14.19	1.82	0.15								
I-P8	% wt				2.61	10.81	0.90								
I-P8	% vol				2.42	11.74	1.03								
I-P9+	% wt				0.00	16.07	21.39								
I-P9+	% vol				0.00	16.81	23.19								
NAPHTENES - PNA	%Wt				31.72	33.32	20.14								
NAPHTENES - PNA	% vol				29.38	32.69	19.71								
N5	%Wt				1.24	0.06	0.01								
N5	% vol				1.17	0.06	0.01								
N6	%Wt				11.75	1.40	0.12								
N6	% vol				10.86	1.40	0.12								
N7	%Wt				16.13	6.28	0.71								
N7	% vol				14.93	6.28	0.75								
N8	%Wt				2.61	10.14	1.33								
N8	% vol				2.42	10.07	1.39								
N9+	%Wt				0.00	15.44	17.97								
N9+	% vol				0.00	14.88	17.44								
AROMÁTICS - PNA	% wt				10.40	22.43	36.17								
AROMÁTICS - PNA	% vol				8.41	19.77	33.05								

A6	%Wt				4.48	0.63										
A6	% vol				3.59	0.54										
A7	%Wt				5.74	5.10	0.65									
A7	% vol				4.67	4.50	0.6									
A8	%Wt				0.19	11.59	3.14									
A8	%vol				0.15	10.22	2.91									
A9/A9+	%Wt				0.00	5.12	7.29									
A9/A9+	%vol				0.00	4.51	6.73									
A10+	%Wt						25.04									
A10+	%vol						22.76									
OLEFINS-PNA	% wt															
OLEFINS-PNA	% vol															
O4	% wt															
O4	% vol															
O5	% wt															
O5	% vol															
N + A	%Wt				42.13	55.76	56.32									
N + A	% vol				37.79	52.46	52.76									
SMOKE POINT	mm					23.5	20.5	15.5								
FREEZING POINT	° C					<-75	-53,0	-24,0								
CALCULATED																
LUMINOMETER	Adim					52.9	45,5	31.8								
NAPHTALENES	% Peso					0.38	2.57	5.99								
REFRACTIVE INDEX AT 20°C	Adim					1.446	1.464	1.481	1.498							
REFRACTIVE INDEX AT 67°C	Adim					0	0	0	0	1,515	1,509	1,5175				
CARBON	%Wt									5	0					
HYDROGEN	%Wt															
C/H RATIO	Adim			5.73	6.16	6.32	6.67	6.97	7.27	7.44	7.59	7.60				
TOTAL NITROGEN	mg/Kg	3657						55	252	994	1769	2608	5582	6193	6975	7134
BROMINE NUMBER	Adim															
BASIC NITROGEN	mg/Kg								183	443	559.5	816.3	1446			
SAYBOLT COLOR	Adim			30	+30	+19	+16	+9								
ASTM COLOR	Adim								L1,0	L1,5	L3,0	L6,5				
COLOR STABILITY (before/after)	Adim (48h)															
ANILINE POINT	° C					+6	+1	-14								
CETANE NUMBER	Adim					49.65	57.50	58.25	58.80	62.50	66.75	69.55				
CALCULATED CETANE INDEX (ASTM)	Adim					34.4	37.4	41.8	43.80	48.70						
MICRO CARBON RESIDUE	%Wt	11.3							<0,1	<0,1	0.1	0.85	15.3	18.1	22.8	26.2
ASH	%Wt	0.052										0.008	0.071	0.09	0.111	0.122
VANADIUM	mg/Kg	262										<0,50	344	412	474	568
NICKEL	mg/Kg	66										<0,50	84	99	115	136
SODIUM	mg/Kg	5.83										<0,50	9.4	11	14.0	16.0
IRON	mg/Kg	6.46											10.6	11.5	14.00	16.2
ALUMINIUM	mg/Kg	<5														
PENETRATION AT 25 ° C, 100 g, 5 s	1/10 mm ° C												277	104	15	7
SOFTENING POINT	° C												N/A	42.7	66	74.5

Ural

Property	Unit	WC	GAS	NAP1	NAP2	KERO	LDIST	HDIST	LVGO	ARES	HVGO	VRES
Initial Boiling Pt	deg C	--	-9999	15	85	175	250	300	360	360	450	565
End Boiling Pt	deg C	--	15	85	175	250	300	360	450	9999	565	9999
Cut Yield (Vol%)	LV%	100	1.9201 43	6.6687 97	13.695 75	12.397 99	9.0066 45	10.749 9	14.613 15	45.560 78	13.862 65	17.084 98
Cut Yield (Wgt%)	WT%	100	1.2423 61	5.1197 74	11.938 57	11.611 99	8.8017 38	10.853 1	15.372 05	50.432 47	15.064 19	19.996 23
API Gravity	API	30.92	120.86 24	81.184 42	55.814 96	42.834 55	35.583 48	30.229 64	23.721 2	16.009 47	18.758 69	8.0099 98
Specific Gravity (@60F)	--	0.8711 98	0.5607 01	0.6653 05	0.7554 12	0.8116 58	0.8468 82	0.8749 17	0.9116 02	0.9592 6	0.9417 09	1.0142 64
Density @15 deg C	KG/L	0.8707 27	0.5607 35	0.6651 81	0.7551 65	0.8112 63	0.8464 38	0.8744 41	0.9110 86	0.9586 91	0.9411 59	1.0136 35
K-Factor	--	12.125 04	13.905 96	12.636 28	11.869 27	11.737 28	11.702 36	11.677 13	11.634 03	11.768 79	11.759	11.750 28
Molecular Weight	--	265.55 63	83.090 52	108.16 66	142.63 92	193.49 8	241.19 35	290.19 48	361.33 99	521.62 5	488.36 05	858.38 7
Hydrogen	WT%	--	18.105 3	16.049 34	14.497 98	13.698 4	13.223 76	12.847 51	12.349 95	11.756 94	12.036 68	11.090 31
Sulfur	WT%	1.42	0.0022 96	0.0104 56	0.0406 12	0.2263 55	0.6812 64	1.2145 55	1.6647 79	2.3441 92	2.0672 08	3.0751 55
Mercaptan Sulfur	ppm	60.446 25	6.3135 2	58.915 44	94.016 91	110.17 25	112.55 14	111.09 97	94.724 62	44.594 51	50.915 13	1.2954 36
Nitrogen	ppm	2051.0 08	0	0	0.0415 93	2.0946 87	21.762 13	173.16 59	975.80 58	4026.9 6	2457.8 96	7554.5 85
Basic Nitrogen	ppm	528.69 23	0	0	0	1.6821 3	12.069 08	87.957 41	305.45 67	1027.6 67	668.44 69	1853.4 83
Research Octane clear	--	--	97.402 54	66.212 31	47.052 68	10.501 13	--	--	--	--	--	--
Motor Octane clear	--	--	91.064 8	64.975 06	46.133 93	10.987 25	--	--	--	--	--	--
Flash Point (API)	deg C	--	--	--	3.4917 35	65.227 55	105.11 52	127.90 06	149.18 72	155.38 83	166.01 19	171.50 39

Reid Vapor Pressure	kPa	47.867 55	700.48 76	77.724 94	6.9255 86	0.2098 48	0.1378 95	--	--	--	--	--
Paraffins (Total) Vol	LV%	--	99.992 79	84.653 7	58.649 13	75.811 97	71.133 87	65.810 33	58.995 89	54.862 24	56.593 03	--
iso-Paraffins Vol	LV%	--	26.807 57	39.061 84	34.026 28	31.195 29	--	--	--	--	--	--
n-Paraffins Vol	LV%	--	73.185 23	45.591 86	24.622 84	44.616 67	--	--	--	--	--	--
Naphthenes Vol	LV%	--	0.0072	14.471 98	32.182 92	19.227 84	19.180 52	19.468 18	19.350 33	16.252 45	16.528 48	--
Aromatics Vol	LV%	--	0	0.8743 15	9.1679 48	4.9601 93	9.6856 15	14.721 49	21.653 78	28.885 31	26.878 49	--
N + 2A	LV%	--	0.0072	16.220 62	50.518 82	29.148 22	38.551 74	48.911 16	62.657 89	74.023 07	70.285 45	--
Freeze Point	deg C	--	- 115.90 3	- 95.484 2	- 73.928 5	- 47.121 4	- 22.252 3	4.9787 42	28.795 48	--	--	--
Cloud Point	deg C	--	- 118.45 8	- 98.038 3	- 76.279 2	- 46.273 5	- 23.903 1	- 0.7106 4	25.462 14	43.444 43	44.541 74	56.006 45
Pour Point	deg C	-3	- 119.74 2	- 99.323 2	- 77.549 5	- 54.143 7	- 24.432 7	1.9170 68	24.588 34	30.825 49	43.291 8	54.726 21
Naphthalenes	WT%	--	0	0	0.0086 87	1.4161 35	6.1830 41	--	--	--	--	--
Smoke Point (ASTM)	mm	--	--	--	34.230 09	21.415 88	15.371 88	11.622 27	7.5043 88	0.5213 19	5.2032 68	0.2063 82
Aniline Point	deg C	--	--	45.779 66	51.740 94	60.947 9	67.415 32	72.286 67	77.567 68	89.706 69	88.771 26	100.08 07
Neut or TAN No.	mgKOH /g	0.05	6.4E- 05	0.0015 25	0.0100 6	0.0240 13	0.0357 95	0.0480 11	0.0635 55	0.0588 58	0.0722 5	0.0451 59
Cetane Index	--	--	0.0265 06	10.266 57	33.711 56	45.917 08	50.646 17	52.548 83	47.592 52	23.344 86	26.058 98	0.4031 75
Cetane Index (D4737)	--	--	137.14 02	51.228 47	35.382 09	44.226 18	50.907 69	54.901 5	56.078 06	--	--	--
Cetane Index (D4737-B)	--	--	82.292 88	60.220 76	44.944 32	46.039 47	49.871 62	53.869 23	59.803 32	--	--	--

Refractive Index @ 20deg C	--	--	1.3238 81	1.3751 02	1.4224 68	1.4447 28	1.4562 9	1.4691 62	1.4853 9	1.5239 07	1.5004 22	1.5759 07
Refractive Index @ 70deg C	--	--	1.2989 52	1.3511 2	1.3995 2	1.4231 19	1.4358 1	1.4496 93	1.4667 59	1.4998 59	1.4827 39	1.5420 61
Viscosity @ 68 F (20 C)	cSt	16.502 99	0.3293 47	0.4717 65	0.8116 73	1.7318 12	3.4794 83	7.4609 67	27.132 75	8194.5 44	264.06 57	1.5E+2 0
Viscosity @104 F (40 C)	cSt	8.2304 8	0.3171 19	0.4101 05	0.6880 95	1.4236 36	3.1029 05	7.0757 82	25.558 38	427.93 14	241.45 59	58477. 01
Viscosity @122 F (50 C)	cSt	6.2079 19	0.3167 82	0.3971 98	0.6597 17	1.3457 18	2.7243 08	5.6706 17	18.533 01	353.36 68	146.19 25	104782 .1
Viscosity @212 F (100 C)	cSt	2.2798 33	0.3162 28	0.3168 69	0.3866 14	0.6843 34	1.1610 42	1.9772 82	4.7239 87	41.691 07	18.838 73	2989.0 14
Viscosity @275 F (135 C)	cSt	1.4435 16	0.3161 64	0.3160 64	0.3331 75	0.5308 31	0.8588 9	1.3901 16	2.3148 23	13.465 52	7.0242 52	351.70 21
MCRT carbon number	WT%	4.0336 09	0	0	0	0	0	0	0.0087 07	7.9948 96	0.8751 53	19.497 93
Vanadium	ppm	42.573 01	0	0	0	0	0	0	0	84.514 43	0.4034 53	212.84 98
Nickel	ppm	13.385 29	0	0	0	0	0	0	0	26.584 42	0.0531 14	67.008 52
Vanadium + Nickel Total	ppm	55.958 3	0	0	0	0	0	0	0	111.09 88	0.4565 67	279.85 83
Wax	WT%	4.2440 62	0	0	0	0	0	8.3529 56	10.873 87	8.3882 66	9.3636 23	5.7426 77
Asphaltenes	WT%	1.7598 94	0	0	0	0	0	0	0	3.4852 75	0.0129 44	8.7804 57

CARACTERÍSTICAS DEL CRUDO			HIDROCARBUROS LIVIANOS					INFORMACIÓN GENERAL									
GRAVEDAD API 60 ° F	*API	31.7	CROMATOGRAMA DE GASES					LOS DATOS ANALÍTICOS EN ESTA HOJA REPRESENTAN LOS RESULTADOS DE UNA EVALUACIÓN COMPLETA REALIZADA EN INTEVEP - AGOSTO 2010									
GRAVEDAD ESPECÍFICA 60/60 ° F	Adm	0.8670	BSP-20 20-80 80-145														
VISCOSIDAD CINEMÁTICA A 37.8°C	cSt	9.27	% VOL	3.24	5.07	9.62											
VISCOSIDAD CINEMÁTICA A 50°C	cSt	7.810	C2	0.002	0.000	0.000											
FACTOR DE CARACTERIZACIÓN K (UOP)	cSt	12.1	C3	0.248	0.005	0.000											
PUNTO DE INFLAMACIÓN	* C	<1	ISO C4	0.432	0.008	0.000											
AZUFRE	% Peso	1.37	%C4	1.757	0.067	0.009											
MERCAPTANOS (UOP 163)	ppm P&P	20	ISO-C5	0.605	0.890	0.036											
PUNTO DE FLUDEZ	* C	-18	%C5	0.211	1.238	0.099											
SAL POR CONDUCTIVIDAD	lt/1000bbl	8	ISO-C6	0.007													
NITRÓGENO TOTAL	ppm P&P	1517	CB+	0.020													
PRESIÓN DE VAPOR REID	100°F, psi	3.83															
CLORUROS INORGÁNICOS	ppm P&P	19.7															
DESTILACIÓN																	
FRACCIONES	* C	CRUDO	PRE-20	20-80	80-145	145-185	185-240	240-290	290-367	367-398	398-438	438-495	495-527	527+	527+		
FACTOR DE CARACTERIZACIÓN K (UOP)	Adm	12.1															
RENDIMIENTO EN EL CRUDO	% Peso		2.21	3.92	8.23	6.88	8.03	8.11	13.62	3.68	7.33	8.36	4.74	49.00	24.89		
RENDIMIENTO EN EL CRUDO	% Vol		3.24	5.07	9.62	7.62	8.36	8.33	13.52	3.55	6.96	7.82	4.36	46.04	21.33		
RENDIMIENTO ACUMULADO	% Peso		2.21	6.13	14.36	21.24	29.27	37.38	51.00	54.68	62.01	70.37	75.11	100.00	100.00		
RENDIMIENTO ACUMULADO	% Vol		3.24	8.31	17.93	25.55	34.11	42.44	55.96	59.51	66.49	74.31	78.67	100.00	100.00		
RENDIMIENTO PROMEDIO ACUMULADO	% Vol		1.62	5.78	13.12	21.74	29.83	38.28	49.20	57.74	63.00	70.40	76.49				
GRAVEDAD ESPECÍFICA 60/60 ° F	Adm	0.8670		0.8664	0.7353	0.7759	0.8064	0.8368	0.8661	0.8922	0.9025	0.9194	0.9358	0.9572	1.0029		
GRAVEDAD API A 60 F	*API	31.7		81.4	80.9	50.8	44.0	37.8	31.8	27.1	25.2	22.4	19.7	16.3	9.5		
		D 7169		D86	D86	D86	D86	D86	D86	D1160	D1160	D1160	D1160	D1160	D 7169		
RE [%VOL D1160 D86 %OFF D7169]	* C	36.6		41.6	78.9	140.1	194.3	242.6	289.9	360	370	389	463	361.1	495.6		
% 5 [%VOL D1160 D86 %OFF D7169]	* C	85.2		48.2	90.2	144.8	200.7	249.9	310.5	386	400	445	493	381.6	530.5		
% 10 [%VOL D1160 D86 %OFF D7169]	* C	132.5		49.8	94.1	146.8	203.8	253.3	311.8	389	404	449	497	397.0	549.2		
% 20 [%VOL D1160 D86 %OFF D7169]	* C	196.7		51.6	98.3	149.9	205.3	254.8	312.1	393	406	458	504	426.3	578.8		
% 30 [%VOL D1160 D86 %OFF D7169]	* C	256.1		53.6	101.9	152.0	207.0	256.0	313.8	394	411	459	507	457.0	607.1		
% 40 [%VOL D1160 D86 %OFF D7169]	* C	311.4		55.9	105.4	154.5	208.8	257.4	315.8	395	414	461	510	489.5	636.2		
% 50 [%VOL D1160 D86 %OFF D7169]	* C	367.3		58.7	109.3	157.0	210.9	259.2	318.5	396	418	465	515	524.5	665.3		
% 60 [%VOL D1160 D86 %OFF D7169]	* C	427.1		61.8	113.2	159.6	213.2	261.3	321.6	397	426	471	521	565.9	699.2		
% 70 [%VOL D1160 D86 %OFF D7169]	* C	492.1		65.6	117.7	162.4	216.5	263.7	325.7	401	435	477	526	610.9			
% 80 [%VOL D1160 D86 %OFF D7169]	* C	569.6		70.1	122.7	165.7	220.2	266.6	330.6	404	441	489	532	659.2			
% 90 [%VOL D1160 D86 %OFF D7169]	* C	656.0		76.3	129.0	169.9	225.9	271.1	337.5	412	454	503	543				
% 95 [%VOL D1160 D86 %OFF D7169]	* C			82.7	133.3	173.1	230.5	274.9	342.9	417	470	518	552				
RE [%VOL D1160 D86 %OFF D7169]	* C			103.2	144.9	183.7	236.8	278.3	345.6	430	480	527	562				
VISCOSIDAD CINEMÁTICA A 37.8°C	cSt	9.265					1.505	3.107	7.014								
VISCOSIDAD CINEMÁTICA A 50°C	cSt	7.810					1.236	2.197	4.946								
VISCOSIDAD CINEMÁTICA A 60°C	cSt	5.781					1.067	1.824	3.904								
VISCOSIDAD CINEMÁTICA A 82.2°C	cSt									10.06	17.45	39.40	106.1				
VISCOSIDAD CINEMÁTICA A 98.9°C	cSt									5.594	7.890	22.24	39.94	95.15	1284		
VISCOSIDAD CINEMÁTICA A 135°C	cSt									4.015	4.906	11.07	22.24	35.01	182.6		
VISCOSIDAD ABSOLUTA 60 ° C	Pa.s													17.01	30.1		
MERCAPTANOS (UOP 163)	ppm P&P	20		4.8	5.1	2.6	2.9	5.9	9.4								
AZUFRE	% Peso	1.37		0.0041	0.0045	0.023	0.067	0.444	1.033	1.18	1.33	1.40	1.72	2.13	3.01		
CORROSIÓN A LA LAMINA DE COBRE	30°C/3h			1a	1a	1a	1b	1b									
PUNTO DE FLUDEZ	* C	-18						-27	-3	21	27	39	48	0	54		
PUNTO DE NUBE	* C						<-51	-26	-1								
PUNTO DE INFLAMACIÓN	* C	<1					73.5	109.5	156.0	207	231	259		248			
PRESIÓN DE VAPOR REID (MICRO)	psi	3.83		12.14	2.68	0.26											
CLORUROS INORGÁNICOS	ppm P&P	19.7		<1	<1	<1	<1										
NÚMERO DE NEUTRALIZACIÓN	mgHClOrig	<0.10				<0.10	<0.10	<0.10	0.12	0.16	0.19	0.19	0.14	0.19	<0.10		
ASFALTENOS (IP-143 / ASTM D 6560)	% Peso	1.7												3.4	8.0		
RON, CLARO	Octanos			50.0	40.0												
MON, CLARO	Octanos			49.0	<40.0												
AROMÁTICOS (TLC/FID)	% Peso								30	35	39	40	38				
SATURADOS (TLC/FID)	% Peso								70	65	60	58	57				
RESINAS (TLC/FID)	% Peso								0	0	1	2	5				
AROMÁTICOS - FIA	% vol			9.1	9.0	16.4	16.9	19.6									
SATURADOS - FIA	% vol			90.1	89.9	82.2	81.7	77.2									
OLEFINAS - FIA	% vol			0.8	1.1	1.4	1.4	3.2									
PARAFINAS - PONA	% Peso			43.61	25.63	19.53											
PARAFINAS - PONA	% vol			45.03	27.27	20.81											
ISO PARAFINAS - PONA	% Peso			41.67	33.81	31.66											
ISO PARAFINAS - PONA	% vol			42.40	35.45	33.56											
NAFTENOS - PONA	% Peso			12.26	28.85	21.29											
NAFTENOS - PONA	% vol			10.71	27.45	21.29											
AROMÁTICOS - PONA	% Peso			2.47	11.71	26.69											
AROMÁTICOS - PONA	% vol			1.86	9.84	23.53											
ÍNDICE DE REFORMABILIDAD (N + 2A)	% Peso			17.19	52.27	74.66											
ÍNDICE DE REFORMABILIDAD (N + 2A)	% vol			14.43	47.12	68.36											
PUNTO DE HUMO	mm						23.0	18.0									
PUNTO DE CONGELACIÓN	* C						-35.5	-22.5									
NÚMERO LUMINOMÉTRICO CALCULADO	Adm						51.7	38.8									
NAFTALENOS	% Peso						1.53	34.5									
ÍNDICE DE REFRACCIÓN A 20°C	Adm						1.4479	1.4655	1.4831								
ÍNDICE DE REFRACCIÓN A 67°C	Adm									1.4786	1.4832	1.4943	1.5032				
RELACIÓN CARBONO / HIDRÓGENO	Adm			5.57	5.80	5.94	6.15	6.31	6.54	6.72	6.96	7.17	7.38				
CARBONO	% Peso			82.46	82.79	83.09	84.18	84.67	85.74	86.04	86.46	86.29	86.33				
HIDRÓGENO	% Peso			14.81	14.28	13.96	13.89	13.41	13.12	12.81	12.39	12.03	11.69				
NITRÓGENO TOTAL	ppm P&P	1517						6.4	283	592	903	1391	2090	3192	4290		
NITRÓGENO BÁSICO	% Peso	0.044							<0.01	0.021	0.026	0.038	0.050	0.085			
COLOR SAYBOLT [ASTM]	Adm			>30	29	29	30	26	2	L<2.0	L2.5	L5.0	L8.0				
ESTABILIDAD DEL COLOR (después)	Adm (24h)						27	18	<-16								
PUNTO DE ANILINA	* C						63.55	67.95	76.00	85.00	86.10	90.45	93.30				
ÍNDICE DE CETANO	Adm						48.0	52.6	59.5								
NÚMERO DE CETANO	Adm						45.9	48.8	51.1								
RESIDUOS DE MICROCARBÓN	% Peso	4.21									<0.1	0.32	1.38	7.7	19.1		
CENIZAS	% Peso	0.0334												0.0511	0.1110		
VARIAO	ppm P&P	132												304	590		
NIQUEL	ppm P&P	16										<0.5	2.65	31	58		
SODIO	ppm P&P	4.0											<0.5	8.6	15.0		
HERRO	ppm P&P	1.72												2.61	3.39		
PENETRACIÓN A 25 ° C, 100 g, 5 s	1/10 mm														255		
PUNTO DE ARILANDAMIENTO	* C														35.5		

Anexo 3. Especificaciones de la calidad del combustible de aviación Jet A-1

UNIÓN
CubaPetróleo
Gestión de la Calidad

Código		Versión	Páginas	
OC-GC/C 0614		02	40 de 81	
PRODUCTO: TURBO COMBUSTIBLE JET A-1		CÓDIGO: 2256010018		
EMPRESAS PRODUCTORAS: PRODUCTO IMPORTADO "REFINERÍA "NICO LÓPEZ" "REFINERÍA "HERMANOS DÍAZ" "REFINERÍA "CAMILO CIENFUEGOS"		PRINCIPALES CONSUMIDORES: IACC, MINFAR		
DESCRIPCION DEL PRODUCTO:	LIQUIDO CLARO Y TRANSPARENTE, OBTENIDO DE LA DESTILACION ATMOSFERICA DEL PETROLEO CRUDO, REFINADO CON HIDRÓXIDO DE SODIO O MEDIANTE HIDROFINACION Y FILTRADO POR ARCILLAS.			
ESPECIFICACIONES DE PRODUCCIÓN (VER NOTAS 22, 23, 24) (SEGÚN DEFSTAN91-91 ISSUE7,ENMIENDA2-DIC2012 Y JOINT FUELLING SYSTEM CHECK LIST FOR JET A-1 ISSUE27-FEB2013)				
INDICES DE CALIDAD		U/M	METODO DE ENSAYO (24)	VALOR ESPECIFICADO
APARIENCIA				
1- APARIENCIA VISUAL		-	VISUAL	Claro y Brillante (1)
2- COLOR		-	NC ASTM D156, D6045	Reportar (2)
3- CONTAMINACIÓN POR PARTÍCULAS		mg/L	ASTM D 5452	1.0 máx. (3)
4- CONTEO ACUMULATIVO DE PARTÍCULAS		Conteo por canales individuales y Código ISO	IP 564, IP 565 ó IP577	Conteo x Código x Canales ISO (4)
≥ 4 µm(c)				Reportar
≥ 6 µm(c)				Reportar
≥14 µm(c)				Reportar
≥21 µm(c)				Reportar
≥25 µm(c)				Reportar
≥30 µm(c)				Reportar
COMPOSICIÓN (5)				
5- ACIDEZ TOTAL		mgKOH/g	NC ASTM D 3242	0.011 máx
6- AROMATICOS O AROMÁTICOS TOTALES		% v/v	NC ASTM D 1319	22.5 máx
7- AZUFRE MERCAPTANO O PRUEBA DOCTOR		% m/m	ASTM D 6379(6)	24.0 máx.
8- AZUFRE TOTAL		% m/m	NC ASTM-D 3227 (7)	0.0026 máx
			NC ASTM D 4952	Negativa
			NC ASTM D1266, 4294, D2622, D5453.	0.30 máx
9- COMPONENTES NO HIDROPROCESADOS		% v/v		Reportar (8)
10-COMPONENTES LIGERAMENTE HIDROPROCESADOS		% v/v		Reportar (8)
11-COMPONENTES SEVERAMENTE HIDROPROCESADOS		% v/v		Reportar (8)
12-COMPONENTES SINTETICOS		% v/v		Reportar (9)
VOLATILIDAD				
13-DESTILACION: INICIAL		°C	NC ASTM D 86 (10)	Reportar
10 % RECUP. A		°C		205.0 máx
50 % RECUP. A		°C		Reportar
90 % RECUP. A		°C		Reportar
FINAL		°C		245.0 máx
RESIDUO		% v/v		1.5 máx
PERDIDA		% v/v		1.5 máx
14-TEMPERATURA DE INFLAMACION		°C	NC ASTM D56, IP 170	43.5 mín (11)
15-DENSIDAD A 15 °C		kg/m³	NC ASTM D D4052, 1298	775.4 – 839.6

Anexo 4. Ventana del PetroSim para introducir los Assay de cada crudo

Refinery Assay Report Manager													
Report Name: Mezcla a planta													
Cut Name	CRUDO	LPG	LN	MN	HN	LK	HK	GO	AR	LLVGO	LVGO		
Initial Cut Point [C]	-252.6	-42.00	4.000	70.00	120.0	180.0	270.0	300.0	375.0	375.0	390.0		
Final Cut Point [C]	850.0	4.000	70.00	120.0	180.0	270.0	300.0	375.0	375.0	390.0	450.0		
Assay Source	Stream	Stream	Stream	Stream	Stream	Stream	Stream	Stream	Stream	Stream	Stream		
Assay	Mezcla a Planta	Mezcla a Planta	Mezcla a Planta	Mezcla a Planta	Mezcla a Planta	Mezcla a Planta	Mezcla a Planta	Mezcla a Planta	Mezcla a Planta	Mezcla a Planta	Mezcla a Planta		
Initial cut point [C]	-252.595	-42.0000	4.00000	70.0000	120.000	180.000	270.000	300.000	375.000	375.000	390.000		
Final cut point [C]	850.000	4.00000	70.0000	120.000	180.000	270.000	300.000	375.000	375.000	390.000	450.000		
Watson characterisation factor	11.8065	13.6438	12.7316	12.1861	12.1491	11.8912	11.9750	11.9293	11.7877	11.9529	11.9399		
Percent weight yield [wt %]	100.000	1.70509	5.22203	8.18144	10.8908	14.8891	4.82390	13.1705	40.8434	2.22682	8.74443		
Percent volume yield [vol %]	100.000	2.46869	6.71695	9.55124	12.1288	15.3568	4.82733	12.7592	35.7347	2.10764	8.11881		
Density 15.5556 C [kg/m3]	836.856	578.004	650.606	716.838	751.437	811.367	836.261	863.831	956.495	884.178	901.342		
API Gravity (Dry)	37.2450	112.816	85.5521	65.4976	56.4270	42.5461	37.3651	31.9755	16.1383	28.2137	25.1723		
Distillation TBP_0 vol % [C]	-40.7226	-14.6225	23.2846	70.0826	120.212	180.233	270.000	300.062	371.387	375.000	390.047		
Distillation TBP_10 vol % [C]	72.6615	-12.2727	28.4875	77.2561	126.391	189.942	272.915	306.750	400.505	376.583	395.828		
Distillation TBP_20 vol % [C]	124.347	-10.4851	32.5603	83.6875	132.389	199.143	275.831	313.298	425.980	378.166	401.642		
Distillation TBP_30 vol % [C]	172.455	-8.88756	35.5031	89.3171	138.170	208.122	278.746	319.628	454.223	379.748	407.504		
Distillation TBP_50 vol % [C]	290.427	-4.77516	37.3897	98.8259	149.548	225.680	284.683	332.866	519.895	382.691	419.096		
Distillation TBP_90 vol % [C]	620.064	18.8110	63.3867	115.550	173.161	261.903	296.892	365.929	754.025	388.538	443.487		
Distillation TBP_100 vol % [C]	854.004	27.8780	69.9068	119.725	179.455	269.969	300.000	378.185	854.004	390.000	450.076		
Distillation ASTM D86_0 vol % [C]	9.28163	-4.52085	35.6997	89.0343	137.359	200.935	272.601	309.192	371.689	367.157	388.904		
Distillation ASTM D86_5 vol % [C]	62.3642	-3.90458	37.0529	90.8904	138.927	203.360	273.309	310.880	379.899	367.542	390.357		
Distillation ASTM D86_10 vol % [C]	92.2899	-3.37465	38.2377	92.5336	140.374	205.672	274.023	312.455	387.273	367.929	391.724		
Distillation ASTM D86_20 vol % [C]	137.451	-2.47719	40.2512	95.4074	143.050	210.085	275.481	315.414	405.114	368.721	394.318		
Distillation ASTM D86_30 vol % [C]	181.239	-1.63866	41.8355	97.9482	145.640	214.566	277.013	318.304	428.036	369.553	396.936		
Distillation ASTM D86_40 vol % [C]	233.628	-0.621553	42.5991	100.436	148.521	219.560	278.701	321.644	454.089	370.400	399.948		
Distillation ASTM D86_50 vol % [C]	285.890	0.780396	42.9453	102.840	151.666	224.717	280.505	325.513	485.632	371.284	403.096		
Distillation ASTM D86_60 vol % [C]	335.399	2.67307	46.2758	105.203	155.016	230.477	282.405	330.217	525.181	372.219	406.406		
Distillation ASTM D86_70 vol % [C]	397.505	6.66435	50.6132	107.683	158.524	237.206	284.372	335.615	569.140	373.170	410.067		
Distillation ASTM D86_80 vol % [C]	470.912	11.8304	55.3256	110.295	162.493	243.614	286.292	341.326	622.935	374.038	414.270		
Distillation ASTM D86_90 vol % [C]	569.274	16.2181	60.0240	113.249	166.981	249.705	288.438	348.049	696.099	375.020	419.000		
Distillation ASTM D86_95 vol % [C]	630.090	19.7026	62.4396	114.911	169.322	252.767	289.664	352.924	745.025	375.592	421.467		
Distillation ASTM D86_100 vol % [C]	680.208	23.3364	64.9219	116.729	171.690	255.934	291.028	358.126	760.166	376.238	423.956		
Distillation ASTM D1160_0 vol % [C]	-38.2056	-12.1399	27.5377	77.6828	127.593	191.822	273.547	308.286	394.054	376.844	397.263		
Distillation ASTM D1160_5 vol % [C]	38.8496	-11.6662	28.5114	79.0654	128.786	193.714	274.107	309.580	401.121	377.146	398.377		
Distillation ASTM D1160_10 vol % [C]	75.0825	-11.0291	29.9973	81.0747	130.513	196.422	274.925	311.447	408.870	377.593	399.994		
Distillation ASTM D1160_20 vol % [C]	125.589	-9.64126	33.2426	86.0091	135.044	203.350	277.133	316.376	429.805	378.801	404.355		
Distillation ASTM D1160_30 vol % [C]	172.577	-8.20316	35.8086	90.9839	140.190	211.297	279.760	322.006	457.904	380.234	409.576		
Distillation ASTM D1160_40 vol % [C]	230.830	-6.58120	36.9146	95.3307	145.205	219.198	282.425	327.714	489.402	381.570	414.810		
Distillation ASTM D1160_50 vol % [C]	290.427	-4.77516	37.3897	98.8259	149.548	225.680	284.683	332.866	519.895	382.691	419.096		
Distillation ASTM D1160_60 vol % [C]	345.938	-1.51641	42.9791	103.058	155.310	234.709	287.666	340.561	562.602	384.153	424.782		
Distillation ASTM D1160_70 vol % [C]	416.083	5.20007	49.9573	107.217	160.956	244.661	290.677	348.765	609.416	385.615	430.667		
Distillation ASTM D1160_80 vol % [C]	496.513	12.8308	56.8692	111.390	166.865	253.692	293.784	356.956	667.488	387.076	436.893		
Distillation ASTM D1160_90 vol % [C]	620.064	18.8110	63.3867	115.550	173.161	261.903	296.892	365.929	754.025	388.538	443.487		
Distillation ASTM D1160_95 vol % [C]	714.657	23.3296	66.6312	117.634	176.324	265.908	298.446	372.024	825.809	389.269	446.799		
Distillation ASTM D1160_100 vol % [C]	854.004	27.8780	69.9068	119.725	179.455	269.969	300.000	378.185	854.004	390.000	450.076		
Viscosity (Kinematic) 37.78 C [cSt]	5.00282	0.209973	0.277306	0.554585	0.816894	1.68353	3.45383	7.66364	3618.26	18.4768	41.9286		
Viscosity (Kinematic) 50 C [cSt]	3.85309	0.210000	0.275664	0.538472	0.697945	1.39219	2.74285	5.51886	1236.68	12.0245	24.7441		
Viscosity (Kinematic) 60 C [cSt]	3.19078	0.209973	0.274243	0.526293	0.619902	1.21062	2.32095	4.36772	584.969	8.88288	17.1009		
Viscosity (Kinematic) 100 C [cSt]	1.76778	0.210000	0.269413	0.483079	0.414616	0.763161	1.36681	2.13822	67.1323	3.58828	5.74550		
Viscosity (Kinematic) 150 C [cSt]	1.05944	0.209973	0.264075	0.442250	0.284753	0.495219	0.850830	1.18180	13.7082	1.74314	2.45853		

Anexo 5. Ventana para introducir las proporciones de la mezcla de crudos

Feeder-100

Assay Sources

Specification
Composition
Extended

Leona 22 PRO II	Oil Manager	0.0000	Source
Merey 16	Oil Manager	0.0000	Source
Mesa 30	Oil Manager	0.4371	Source
Iagotrecomedio	Oil Manager	0.0000	Source
DCO Petropiar	Oil Manager	0.0000	Source
Sahara 2009	Oil Manager	0.4371	Source
Bacuranao-300	Oil Manager	0.0000	Source
CNC	Oil Manager	0.0000	Source
ES SIDER	Oil Manager	0.0000	Source
Sarir Mesla Export Blend	Oil Manager	0.0000	Source
URALS 2018	Oil Manager	0.1258	Source
URAL 2017	Oil Manager	0.0000	Source
RECON	Oil Manager	0.0000	Source
Bonny L	Oil Manager	0.0000	Source
Santa Barbara 2004	Oil Manager	0.0000	Source
Lagomar	Oil Manager	0.0000	Source

Proportion Basis

☐ Mole Fractions
☐ Mass Fractions
☒ LiqVol Fractions
☐ Mole Flows
☐ Mass Flows
☐ LiqVol Flows
☐ Use All

Edit Composition

Connections
Assay Sources
Product Stream
Plots

Delete

OK

Ignored