

UNIVERSIDAD NACIONAL DE INGENIERIA
FACULTAD DE INGENIERIA QUIMICA Y TEXTIL



**“MODELOS CINÉTICOS DEL PROCESO DE OXIDACIÓN DE
UN ASFALTO DE ORIGEN NACIONAL EN FUNCIÓN DE SUS
PROPIEDADES FÍSICAS Y EL EFECTO DE LAS VARIABLES
OPERATIVAS EN LA OXIDACIÓN”**

TESIS

**PARA OPTAR EL GRADO ACADEMICO DE MAESTRO EN CIENCIAS
CON MENCIÓN EN INGENIERIA QUIMICA**

PRESENTADO POR:

MAURICIO DIEGO JACK ABUGATTAS AROCENA

ASESOR:

Ing. MSC. WARREN REATEGUI ROMERO

LIMA – PERU

2012

Digitalizado por:

**Consortio Digital del
Conocimiento MebLatam,
Hemisferio y Dalse**

DEDICATORIA

**A MI ESPOSA ROSARIO Y A MIS HIJOS MAURICIO, DIEGO Y ALONSO.
A MI MADRE YOLANDA, A MI HERMANA LOURDES (Q.E.P.D.) Y A MI PADRE
JACOBO (Q.E.P.D.)**

AGRADECIMIENTO

A TODAS AQUELLAS PERSONAS, DE TODO NIVEL, QUE PARA EL DESARROLLO DEL PRESENTE TRABAJO APOYARON CON SU TIEMPO, SU TRABAJO, SUS IDEAS, SU CONSEJO Y PREOCUPACIÓN ASÍ COMO A AQUELLOS QUE BRINDARON INFORMACIÓN VALIOSA PARA EL DESARROLLO DE LA PRESENTE TESIS, DIRECTA E INDIRECTAMENTE.

RESUMEN

El asfalto es definido como un material aglomerado sólido o semisólido de color que varía de negro a pardo oscuro y que se licúa gradualmente al calentarse. Este proviene de los componentes pesados del petróleo y normalmente es obtenido como un residuo de su destilación al vacío, denominándose en este caso asfalto directo o simplemente residuo de vacío.

El asfalto oxidado es el nombre genérico de un grupo de asfaltos para uso industrial y en construcción en general, que se obtiene a partir del residuo de la destilación al vacío de petróleo oxidándolo con aire a alta temperatura, para generar cambios químicos en la composición del material básico que lo hagan apto para estos usos especiales. Estos cambios originan en el producto mejores características plásticas de flujo (comparativamente al material básico) como una mayor consistencia frente a la elevación de temperatura, durabilidad, estabilidad al intemperismo y una mayor resistencia mecánica y eléctrica.

En la presente tesis se analiza el proceso de oxidación para un asfalto de origen nacional en base a modelos simplificados, para determinar constantes pseudocinéticas globales que permitan proyectar la velocidad de cambio de las propiedades clave de especificación del asfalto oxidado, como son la Penetración y el Punto de Ablandamiento; obtener expresiones para la relación de la Penetración y el Punto de Ablandamiento durante la oxidación y analizar los efectos primarios y de interacción de las variables de oxidación como la temperatura, flujo de aire y agitación con respecto a su influencia en la velocidad de oxidación y en la variación de las propiedades del asfalto.

También plantea una expresión de la constante pseudocinética relacionada al Punto de Ablandamiento, segregando los términos para la reacción química de los efectos de transporte que afectan la oxidación.

Para la obtención de la data, la metodología consistió en el desarrollo de pruebas experimentales de oxidación a nivel piloto de un asfalto nacional, para un diseño factorial 2^n el cual considera las principales variables operativas en los rangos usuales para este proceso.

Todo el análisis se lleva a cabo empleando herramientas estadísticas para la determinación de las correlaciones, las constantes y los efectos de las variables y su grado de exactitud.

ABSTRACT

The asphalt is defined as a solid or semi-solid material that varies from black to dark brown color and that is gradually liquefied while it is heat up. It comes from the heavy components of crude oil and it is normally obtained as a residue of the vacuum distillation named, in this case, straight run asphalt or vacuum residue.

Oxidized asphalt is the generic name of a group of asphalts for use in manufacture and construction industries, which is generally obtained from vacuum residue or straight run asphalt by oxidizing it at high temperature with air, to produce chemical changes in the composition of the basic material, making it suitable for the uses mentioned above. These changes means best plastic flow characteristics (comparatively to the basic material) as a greater consistency to high temperatures, durability, stability to the weather conditions and greater mechanical and electrical resistance.

This thesis analyses the process of oxidation for a Peruvian origin asphalt, based on models simplified to determine pseudo-kinetics global constants, allowing you to project the rate of change of the key properties of asphalt specification, such as Penetration and the Softening Point, whereas the oxidize process takes place. Also, an expression for the relationship of the Penetration and the Softening Point during the oxidation is obtained, but besides that it is not depending on the operating variables, in the usual ranges in which oxidizing process is realized.

By other hand, primary and interaction effects of the variables of oxidation - temperature, air flow and agitation- are determined with respect to their influence on the speed of oxidation and on variations in the properties of the asphalt.

Finally, the thesis discuss an expression of a kinetic equation related to the Softening Point, segregating the terms of the chemical reaction and the transport effects, affecting the oxidation.

To obtain the data, the methodology consisted in the development of experimental tests of oxidation at pilot level of a Peruvian asphalt for a factorial design 2^n , which considers the main operating variables within the usual range for this process.

The analysis is carried out using statistical tools for the determination of the correlations, constants and the effects of variables and their degree of accuracy.

ORIGEN DEL TEMA DE TESIS

El tema de tesis es un proyecto de investigación que formó parte del proyecto de Petróleos del Perú S.A. de instalar una planta de oxidación de asfaltos en el área de Lima y para lo cual había que definir la carga asfáltica a oxidar, el diseño del equipo de proceso y las variables de oxidación, a fin de lograr la producción óptima de asfaltos oxidados en especificación.

Este proyecto tenía por objetivo reemplazar la producción de la antigua planta existente dentro de la Refinería Talara y tenía como justificación razones técnicas, comerciales y ambientales. En la parte técnica y ambiental el proyecto consideraba el reemplazo del diseño obsoleto de la antigua planta, por un diseño de proceso moderno complementado con el equipamiento necesario para el cumplimiento de las regulaciones ambientales, aspectos que fueron considerados en la investigación que la presente tesis presenta.

El desarrollo experimental fue realizado por el suscrito en el Centro de Investigación y Desarrollo (IDES) de Petróleos del Perú S.A., como Ingeniero de Investigación Tecnológica de Proceso, dentro de los proyectos asignados, realizando el planeamiento, la dirección y ejecución del desarrollo experimental de la investigación considerada.

Se tuvo el apoyo de personal técnico del laboratorio de IDES para los análisis a muestras de cargas de proceso (asfaltos a oxidar) y muestras de la experimentación. Así mismo el apoyo de practicantes en ingeniería para la ejecución de la experimentación. Cabe mencionar también el apoyo de personal de operaciones de Refinería Iquitos, Conchán y Talara para la segregación y obtención de cargas asfálticas a experimentar.

ÍNDICE

1. INTRODUCCIÓN	
1.1. Antecedentes	1
1.2. Justificación de la investigación.	1
1.2.1. Razones comerciales	1
1.2.2. Razones técnicas	3
1.3. Planteamiento del problema.	4
1.4. Objetivos.	5
1.4.1. Objetivo general.	5
1.4.2. Objetivos específicos.	5
2. MARCO TEÓRICO	
2.1. Generales	7
2.1.1. Definición y obtención de asfaltos.	7
2.1.2. Clasificaciones de asfaltos	9
2.1.3. Usos de los asfaltos oxidados	10
2.1.4. La oxidación industrial del asfalto	11
2.1.5. Los asfaltos de pavimentación y su envejecimiento por la oxidación	12
2.1.6. Caracterización de asfaltos- Propiedades físicas	13
2.1.6.1. Penetración (PEN) – medición a varias temperaturas	13
2.1.6.2. Punto de ablandamiento (PA)	14
2.1.6.3. Viscosidad y relaciones empíricas viscosidad-penetración	16
2.1.6.4. Ductilidad	18
2.1.6.5. Susceptibilidad térmica – Índice de Penetración	20
2.1.6.6. Punto de Fraas	23
2.1.6.7. Gravedad específica (Sp Gr) y Densidad	23
2.1.6.8. Solubilidad en tricloroetileno	24
2.1.7. Caracterización de asfaltos- Propiedades reológicas	25
2.1.8. Pruebas de envejecimiento acelerado	26
2.1.8.1. Efecto de calor y aire sobre materiales asfálticos (prueba de película fina o Thin Film Oven Test – TFOT).	27
2.1.8.2. Efecto de calor y aire sobre película en movimiento de asfalto (Rolling Thin Film Oven Test – RTFOT).	28

2.1.8.3.	Envejecimiento acelerado usando un tanque presurizado de envejecimiento. (Prueba PAV).	30
2.1.8.4.	Pruebas de durabilidad (Weathering Tests)	31
2.1.9.	Relación general de pruebas de especificación	31
2.1.10.	Especificaciones de asfaltos.	34
2.1.10.1.	Especificaciones de cementos asfálticos SR	34
2.1.10.2.	Especificaciones de asfaltos oxidados	35
2.2.	La composición del asfalto y su variación con la oxidación	42
2.2.1.	Los componentes o fracciones de los asfaltos	42
2.2.1.1.	Asfaltenos	44
2.2.1.2.	Saturados	45
2.2.1.3.	Aromaticos-naftenicos (n-aromáticos)	46
2.2.1.4.	Aromáticos-polares (p-aromáticos)	46
2.2.2.	El asfalto como sistema físico. La estructura coloidal	46
2.2.2.1.	Estado coloidal tipo sol	47
2.2.2.2.	Estado coloidal tipo gel	48
2.2.3.	Cambios en los porcentajes de las fracciones identificadas con la oxidación	49
2.2.4.	Cambios químicos durante la oxidación	51
2.2.4.1.	Consumo de oxígeno durante el proceso de oxidación	51
2.2.4.2.	Calores de reacción de la oxidación de asfalto	54
2.2.4.3.	Formación de grupos carbonilo y sulfóxidos	57
2.2.5.	Conclusiones bibliográficas respecto a los cambios químicos y fraccionales de los asfaltos durante su oxidación	60
2.3.	Cambios en las propiedades físicas de los asfaltos	64
2.3.1.	Las propiedades clave en la oxidación de asfaltos. Variación de la penetración (PEN) y el punto de ablandamiento (PA)	64
2.3.2.	Relaciones entre la penetración (PEN) y el punto de ablandamiento (PA)	66
2.3.3.	Otras propiedades	67
2.3.4.	El índice de penetración y la oxidación	68
2.3.5.	La adición de catalizadores y la relación PEN/PA	69
2.4.	Las variables del proceso de oxidación	71
2.4.1.	Efecto general de las variables operativas sobre la oxidación del asfalto	71

2.4.2. Las variables importantes durante el proceso	74
2.5. Prácticas usuales de producción de asfaltos oxidados	74
2.5.1. Materias Primas	74
2.5.2. Procesamiento	75
2.6. Estudios cinéticos de la oxidación industrial del asfalto	77
2.6.1. Experiencias de Hughes	77
2.6.2. Experiencias de Holmgren	78
2.6.2.1. Ecuación cinética	80
2.6.2.2. Consumo de oxígeno y punto de ablandamiento	81
2.6.3. Experiencias de Chelton y otros	83
2.6.4. Experiencias de Rescorla y otros	86
2.6.5. Deducciones de Loockwood	87
3. DESARROLLO EXPERIMENTAL	
3.1. Hipótesis	90
3.2. Diseño del experimento	90
3.3. Equipo de investigación	90
3.3.1. Descripción del oxidador	93
3.3.2. Equipo Auxiliar	95
3.4. Procedimiento experimental	99
3.5. Cargas de ensayo	100
3.6. Resultados medidos	103
4. MODELAMIENTO DE LA OXIDACIÓN DEL ASFALTO	
4.1. Relaciones matemáticas para obtener constantes pseudocinéticas	107
4.1.1. Constante pseudocinética para la variación de la penetración con el tiempo de oxidación ($-m$)	107
4.1.2. Constante pseudocinética para la velocidad de oxidación en función del cambio del punto de ablandamiento (k_0)	108
4.2. Relación de las propiedades clave de penetración y punto de ablandamiento ($-m/k_0$)	109
4.3. Relaciones matemáticas para estimación de errores	110
4.3.1. Estimación del error en la determinación de la penetración $\Delta(PEN)$ a partir de los errores de la regresión	110

4.3.2.	Estimación del error en la determinación del punto de ablandamiento $\Delta(PA)$ a partir de los errores de la regresión	111
4.3.3.	Error en la relación $(-m/k_0)$ entre la penetración y el punto de ablandamiento estimada por la regresión	112
4.3.4.	Ecuación de Arrhenius	114
4.3.5.	Ploteos de Arrhenius	114
4.4.	Determinación del efecto de las variables operativas en la oxidación	115
4.4.1.	Definición de las respuestas del diseño experimental	115
4.4.2.	Estadística para la determinación de efectos y análisis de varianza	116
4.4.2.1.	Error Experimental en diseños factoriales no replicados	117
5.	CÁLCULOS	
5.1.	Regresiones para el desarrollo de los resultados experimentales	120
5.1.1.	Variación de la penetración con el tiempo de oxidación	120
5.1.2.	Variación del punto de ablandamiento con el tiempo de oxidación	124
5.1.3.	Variación de la relación de la penetración y el punto de ablandamiento	129
5.2.	Determinación de errores en la penetración y el punto de ablandamiento	138
5.2.1.	Error en la penetración	138
5.2.2.	Error en el punto de ablandamiento	138
5.2.3.	Órdenes de magnitud de variabilidad de la constante $(-m/k_0)$ a partir de las reproducibilidades de la pruebas normalizadas de penetración y punto de ablandamiento	138
5.3.	Efectos de las variables operativas	141
5.3.1.	Cálculos para la respuesta (ΔPA) °F	144
5.3.2.	Cálculos para la respuesta ($\Delta PA / \Delta t$) en (°F / h)	148
5.3.3.	Cálculos para la respuesta ($\Delta PA / \Delta PEN$). en (°F/(mm/10))	148
5.3.4.	Cálculos para la respuesta $(-m/k_0)$	152
6.	DISCUSIÓN Y ANÁLISIS DE RESULTADOS	
6.1.	Análisis de los resultados de las constantes pseudocinéticas y de la relación PEN/PA	155
6.1.1.	Variación de la penetración con respecto al tiempo de oxidación	155
6.1.1.1.	Rango de valores de la constante $(-m)$	155
6.1.1.2.	Estimación del error en la determinación de la penetración	

a partir de los errores de la regresión $\Delta(PEN)$	156
6.1.1.3. Errores en la penetración estimada por la regresión y la variación de los valores de penetración inherente al ensayo normalizado	158
6.1.2. Variación del punto de ablandamiento con respecto al tiempo de oxidación	159
6.1.2.1. Rango de valores de la constante (k_0)	159
6.1.2.2. Ploteos de Arrhenius y comportamiento cinético a bajos flujos de aire y altas temperaturas	160
6.1.2.3. Estimación del error en la determinación del punto de ablandamiento a partir de los errores de la regresión $\Delta(PA)$	164
6.1.2.4. Errores en el punto de ablandamiento estimados por la regresión y la variación de los valores del punto de ablandamiento inherente al ensayo normalizado	165
6.1.2.5. Modelo de regresión de cinética de orden cero	165
6.1.3. Variación de la penetración con el punto de ablandamiento	168
6.1.3.1. Rango de valores de la constante de regresión ($-m/k_0$)	168
6.1.3.2. Regresión de ($-m/k_0$) como independiente de las variables de oxidación	169
6.1.3.3. Errores en la relación ($-m/k_0$) estimada por la regresión y los que resultan de la variación de los valores de la penetración y el punto de ablandamiento inherentes a los ensayos normalizados	172
6.2. Efecto de las variables operativas sobre las respuestas escogidas para el diseño factorial	173
6.2.1. Generales	173
6.2.2. Respuesta (ΔPA) °F (cambio del punto de ablandamiento en 3 h de oxidación)	174
6.2.2.1. Efectos de las variables	174
6.2.2.2. Análisis de varianza	175
6.2.2.3. Verificación del estimado del error	177
6.2.2.4. Resumen de efectos, error e intervalos de confianza	177
6.2.3. Respuesta ($\Delta PA / \Delta t$) en (°F / h) (velocidad de cambio del	

punto de ablandamiento medido a 3 horas de oxidación)	178
6.2.4. Respuesta ($\Delta PA/\Delta PEN$) en $(^{\circ}F/(mm/10))$ (cambio del punto de ablandamiento entre cambio en la penetración a partir de los valores de la carga medido a 3 h de oxidación)	179
6.2.4.1. Efectos de las variables	179
6.2.4.2. Análisis de varianza	180
6.2.4.3. Verificación del estimado del error	181
6.2.4.4. Resumen de efectos, error e intervalos de confianza	181
6.2.5. Respuesta ($-m/k_0$) para la relación penetración / punto de ablandamiento	181
6.3. Planteamiento de una ecuación cinética que desarrolla los efectos difusionales	182
6.4. Análisis de la data experimental de Holmgren y comparación con los resultados obtenidos	188
6.4.1. Cuadro de pruebas	188
6.4.2. Data experimental	188
6.4.3. Variación de la penetración con el tiempo de oxidación	192
6.4.4. Variación del punto de ablandamiento con el tiempo de oxidación	192
6.4.5. Valores de ($-m/k_0$) para la relación de la penetración con el punto de ablandamiento	193
7. CONCLUSIONES	195
8. RECOMENDACIONES	203
9. REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS	210
10. ANEXOS	
ANEXO A: Productos para techos fabricados con asfalto y su producción en Estados Unidos de América y Europa	215
ANEXO B: Cambios en las fracciones de los asfaltos durante su oxidación	219
ANEXO C: Consumo y velocidad de consumo de oxígeno-Experiencias de Holmgren	224
ANEXO D: Cambios químicos durante la oxidación	226

CAPÍTULO I. INTRODUCCIÓN

1.1. Antecedentes

La oxidación industrial del asfalto produce cambios en su composición y propiedades que permiten que se use en aplicaciones de construcción, hidráulicas e industriales, diferentes a la pavimentación. Estos cambios en general permiten que el asfalto sea más consistente (viscoso y duro) y que conserve dicha consistencia a más altas temperaturas [1,2]*. Estos cambios se miden con los valores de dos propiedades físicas empíricas del asfalto que son la Penetración y el Punto de Ablandamiento.

La tesis se deriva de un tema de investigación que formó parte de un proyecto de Petróleos del Perú (1987) de instalar una planta de oxidación de asfaltos en el área de Lima y para lo cual había que definir la carga asfáltica a oxidar, el diseño del equipo de proceso y las variables de oxidación, a fin de lograr la producción óptima de asfaltos oxidados en especificación de ese entonces [3,4,5]. El principal aspecto a resolver era la definición de la carga .

En esa etapa de la investigación, realizando pruebas en equipo piloto, se demostró que una carga seleccionada proveniente de crudo nacional era adecuada para obtener asfaltos oxidados en especificación con las variables de proceso especificadas [6], por lo cual se desarrollo el diseño básico de una unidad comercial, para una producción por lotes [7].

En la presente tesis se utiliza la data experimental desarrollada, para obtener relaciones que predigan la velocidad de oxidación y la variación de las propiedades físicas del asfalto con la oxidación, analizando el efecto de las principales variables operativas.

1.2. Justificación de la investigación

1.2.1. Razones comerciales

Desde el punto de vista comercial la producción de asfaltos oxidados en el Perú no se realiza en gran escala desde los años 90, en que Petroperú dejó de producirlos, por no poder mantener su unidad productiva, realizándose actualmente informalmente por pequeños fabricantes o por usuarios directos,

(*): Las referencias bibliográficas en todo el documento serán colocadas entre corchetes con un número que indica su orden de aparición y descripción en el Capítulo 9, referido a referencias bibliográficas.

para usos muy específicos. En algunos usos, en el Perú, el asfalto oxidado ha sido reemplazado por asfaltos directos (sin oxidar) de baja penetración (ejemplo los cementos asfálticos PEN 20/30 y 40/50 introducidos al mercado por Petroperú [8]).

Sin embargo en Europa y USA el mercado para los asfaltos oxidados permanece o crece sobre todo para productos de impermeabilización de techos, como se demuestra en los gráficos de la Figuras 1.1 y 1.2 y relativos al mercado americano [9].

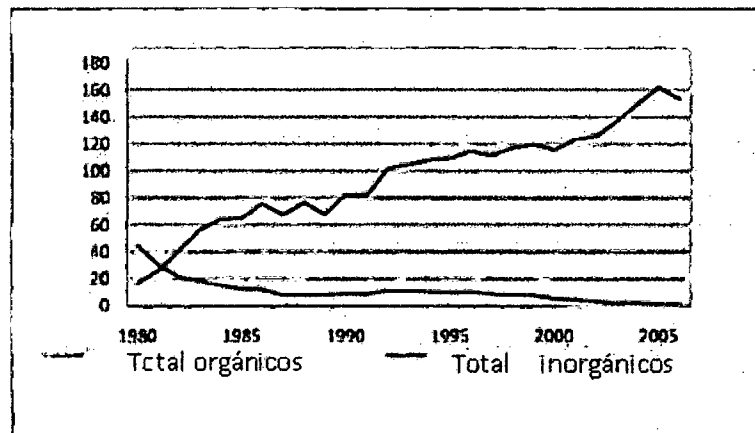


Figura 1.1.. Producción 1980-2006 de Tejamaniles bituminosos (shingles) en USA – millones de squares

Notas:

“Shingle”: Tableta armada en fibra de vidrio (inorgánico) o celulosa (orgánico) recubierta con asfalto y arcilla, usadas para techos de alta pendiente ($> 14^\circ$).

“Square”: Cantidad de tejamaniles para cubrir 100 pies cuadrados de techo

Un mercado probablemente adecuado en el Perú podría ser la impermeabilización de techos en zonas de altas precipitaciones pluviales como existen en la Sierra y Selva de nuestro país.

Por otro lado, en USA, una oxidación suave de asfalto podría ser útil y se está empleando en la conformación de asfaltos de pavimentación de alta performance (grados superpave) evitando el uso de polímeros sintéticos como modificadores de asfaltos [9,10]. En nuestro país esta opción permitiría en

pavimentación para carreteras como las de sierra y selva, expuestas a condiciones severas de servicio [11].

Finalmente debe mencionarse el uso industrial e hidráulico de los asfaltos oxidados donde posiblemente se estén empleando materiales que no garanticen una buena performance o el uso de polímeros que comparativamente pueden ser más costosos (como membranas de impermeabilización de suelos).

En resumen existen posibilidades interesantes para promover el uso de asfalto en el Perú a gran escala y este estudio apoya esas posibilidades.

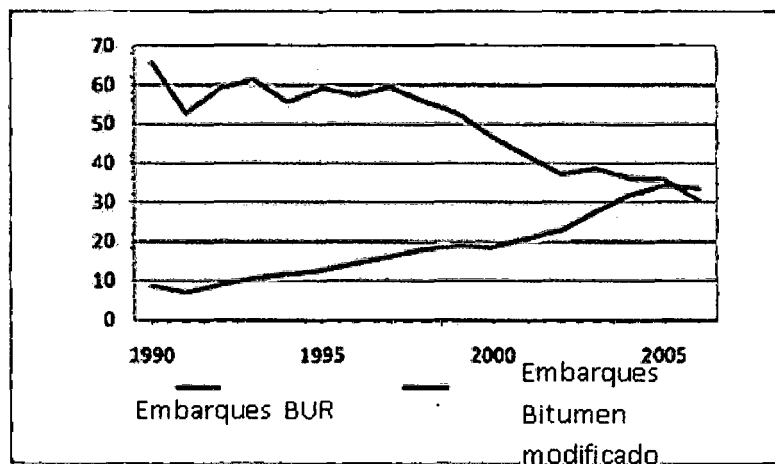


Figura 1.2. Producción (despachos) 1990-2006 de Bitúmenes para techos de baja pendiente en USA – millones de squares

Notas:

“BUR” : “building up roofing”, Aplicación de asfalto en caliente intercalado con membranas asfálticas.

“Bitúmen Modificado”: Asfaltos modificados con polímeros

1.2.2. Razones técnicas

La oxidación industrial del asfalto es un proceso que involucra una reacción exotérmica heterogénea (líquido/gas) que podría considerarse como un proceso simultáneo de absorción y reacción química. Dadas las características de la oxidación observadas se perfila el caso de reacción controlada por difusión, sea por la difusión de la especie reactiva (el oxígeno) en la fase gas y la difusión de los reactantes líquidos hacia la interface líquido-gas, donde suceden las reacciones, relativamente rápidas [12,13].

Luego el proceso es dependiente de las condiciones (variables operativas) en las cuales se lleve la oxidación, en la extensión de su influencia en las resistencias difusionales, como podrían ser la presión en el oxidador, concentración del oxígeno, la velocidad superficial del gas, la agitación inducida del líquido, etc.

Lógicamente la velocidad de reacción en sí dependerá de la temperatura a la cual se lleve la oxidación.

Por otro lado, el asfalto representa un complejo sistema físico-químico de miles de compuestos en equilibrio coloidal [1,14,15]. Los compuestos que lo conforman varían según el crudo del cual provengan y según sus tipos y cantidades presentes, inciden en la estructura de la mezcla de asfalto.

Por ello, la oxidación de un determinado asfalto tiene sus propias características en cuanto a la velocidad del proceso, productos de reacción y los cambios obtenidos en sus propiedades físicas.

Por todo lo anterior las predicciones en la oxidación de un asfalto tienen que tomar en cuenta su origen, su constitución y propiedades, así como las variables operativas con que se lleva a cabo.

Se justifica la presente investigación en encontrar los parámetros de velocidad y de efectos que describan la oxidación de un asfalto proveniente de un crudo de origen nacional para llegar a productos en especificación.

Se hace notar que el planteamiento de las ecuaciones pseudocinéticas, considera a la propiedad física del Punto de Ablandamiento (indicador de su susceptibilidad a la temperatura) como relacionada directamente a la concentración del material reactante del asfalto, de tal manera de expresar la velocidad de reacción en función de la variación de esa propiedad.

Este criterio también se ha aplicado para la constante pseudocinética correspondiente a la variación de la Penetración con respecto al tiempo.

El asfalto a oxidar es un asfalto obtenido de crudo nacional de origen Selva y crudo HCT (High Cold Test) de la costa Nor Oeste.

1.3. Planteamiento del problema

Considerando lo expresado en el punto anterior, no hay información respecto a la oxidación de asfaltos oxidados provenientes de crudo de origen nacional, excepto de

residuo asfáltico y cortes provenientes del crudo nor-oeste, que se oxidaban en la Refinería Talara hace muchos años [4] Adicionalmente, este proceso de oxidación, diseñado a inicios del siglo XX era obsoleto, por lo que las condiciones de procesamiento no son extrapolables a las requeridas para una nueva y moderna unidad de oxidación [4,7].

Por otro lado desde el punto de vista técnico, la oxidación de asfalto es un proceso que depende del origen del asfalto a oxidar por lo que tampoco información externa de oxidación de asfaltos provenientes de otros crudos es directamente extrapolable (cuando nos referimos a información de la oxidación estamos considerando velocidades de reacción, cambio de propiedades físicas y dependencia de las variables operativas).

1.4. Objetivos

1.4.1. Objetivo general

El objetivo general de la presente tesis es desarrollar modelos cinéticos del proceso de oxidación de un asfalto de origen nacional en función de sus propiedades físicas como la penetración (PEN) y el punto de ablandamiento (PA) y determinar el efecto de las variables operativas en la oxidación para apoyar en el diseño, optimización, monitoreo y ejecución de la manufactura de asfalto oxidado promoviendo el desarrollo de la producción nacional de asfaltos.

1.4.2. Objetivos específicos

- Determinar constantes pseudocinéticas para un modelo planteado de ecuación cinética para la oxidación del asfalto, que permita proyectar la velocidad de cambio de las propiedades más importantes en la especificación del asfalto oxidado, como son la Penetración y el Punto de Ablandamiento. Luego, correspondientemente se persigue determinar constantes pseudocinéticas para cada una de estas propiedades que describan su variación con el tiempo de oxidación.
- Obtener una expresión de la relación entre la penetración y el punto de ablandamiento durante la oxidación, desde los correspondientes valores

iniciales de la carga al proceso. Luego esto permitirá, fijando por objetivo el valor de una propiedad, predecir el valor de la otra, siendo que ambas son propiedades de especificación en los asfaltos oxidados.

- Obtener los efectos primarios y de interacción de las principales variables de oxidación como la temperatura, el flujo de aire y la agitación con respecto a su influencia en la velocidad de oxidación y en la variación de las propiedades clave del asfalto oxidado, como la penetración y punto de ablandamiento; éstas últimas convenientemente expresadas por relaciones entre ellas que representen índices de calidad del asfalto oxidado obtenido.

Los objetivos señalados deben conseguir consistencia estadística.

- Plantear preliminarmente una ecuación cinética que desglose la velocidad global de reacción de los potenciales de la difusión y el transporte con el fin de que sirva de base para el desarrollo de una ecuación de diseño de reactores industriales de oxidación.

CAPÍTULO II . MARCO TEÓRICO

2.1. Generales

2.1.1. Definición y obtención de asfaltos.

El asfalto es definido por ASTM D-8 como un material aglomerado sólido o semisólido de color que varía de negro a pardo oscuro y que se licúa gradualmente al calentarse. Se le conoce también como bitumen.

Está constituido por betunes que se dan en la naturaleza en forma sólida o semisólida o que se obtienen por destilación del petróleo, o por combinaciones de estos entre sí o con el petróleo o productos derivados de estas combinaciones [1,2].

Comúnmente con el nombre de asfalto nos referimos al residuo obtenido de la destilación al vacío de petróleo (de base asfáltica) y a los productos derivados de él, ya que casi todo el asfalto producido y empleado en todo el mundo se obtiene en la actualidad por destilación del petróleo [12].

El asfalto está constituido por hidrocarburos de alto peso molecular en estructuras químicas de alta complejidad, que a menudo involucran otros elementos químicos diferentes al carbono e hidrógeno como oxígeno, nitrógeno y azufre además de metales contaminantes como vanadio y níquel. Físicamente son sustancias coloidales de cuya naturaleza y calidad de constituyentes explican sus especiales características reológicas. Pueden ser desde sólidos duros y quebradizos como las breas hasta materiales tan fluidos como el agua.

Un esquema de producción de asfalto se muestra en la Figura 2.1.[14,15].

El asfalto directo, "reducido" o "straight run (SR)" es aquel cuyo componente básico se obtiene por destilación al vacío de petróleo, sin sufrir alteraciones químicas posteriores. En general suele denominarse cemento asfáltico.

Los asfaltos diluidos o cutbacks se emplean cuando no es práctico utilizar asfalto fundido y se requiere su empleo a temperaturas esencialmente bajas.

Un asfalto diluido es una mezcla de asfalto con un solvente apropiado [2].

Los asfaltos emulsionados con agua constituyen otra forma conveniente de aplicación a temperaturas bajas con la ventaja del bajo costo del vehículo (agua) y beneficios ecológicos al evitar la evaporación de solventes a la atmósfera.

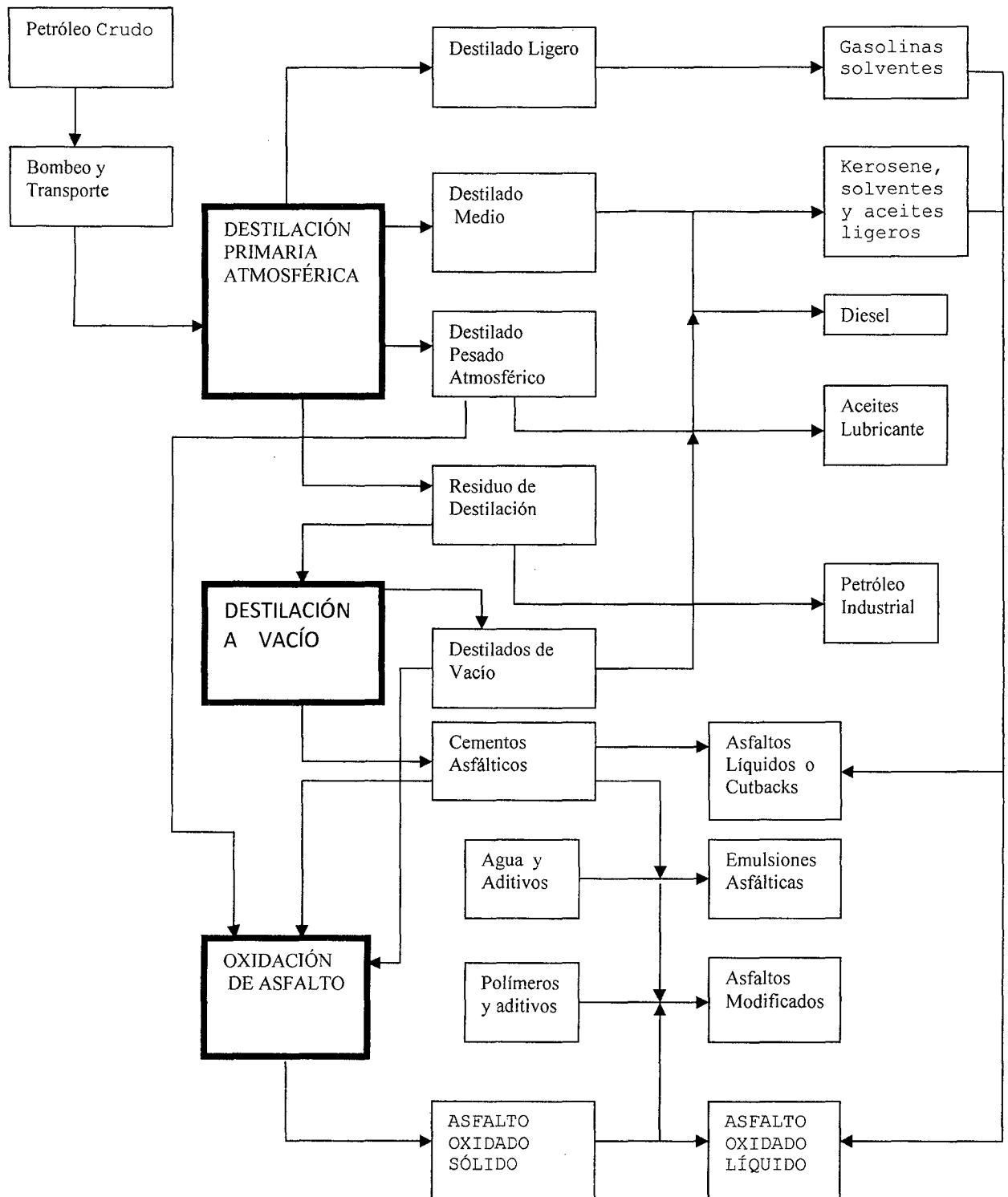


Figura 2.1. Esquema General de Producción de Asfaltos

Los asfaltos oxidados se obtienen procesando un residuo de la destilación al vacío de petróleo oxidándolo comúnmente con aire para generar cambios químicos en la composición del material básico, que lo hagan apto para usos especiales [15].

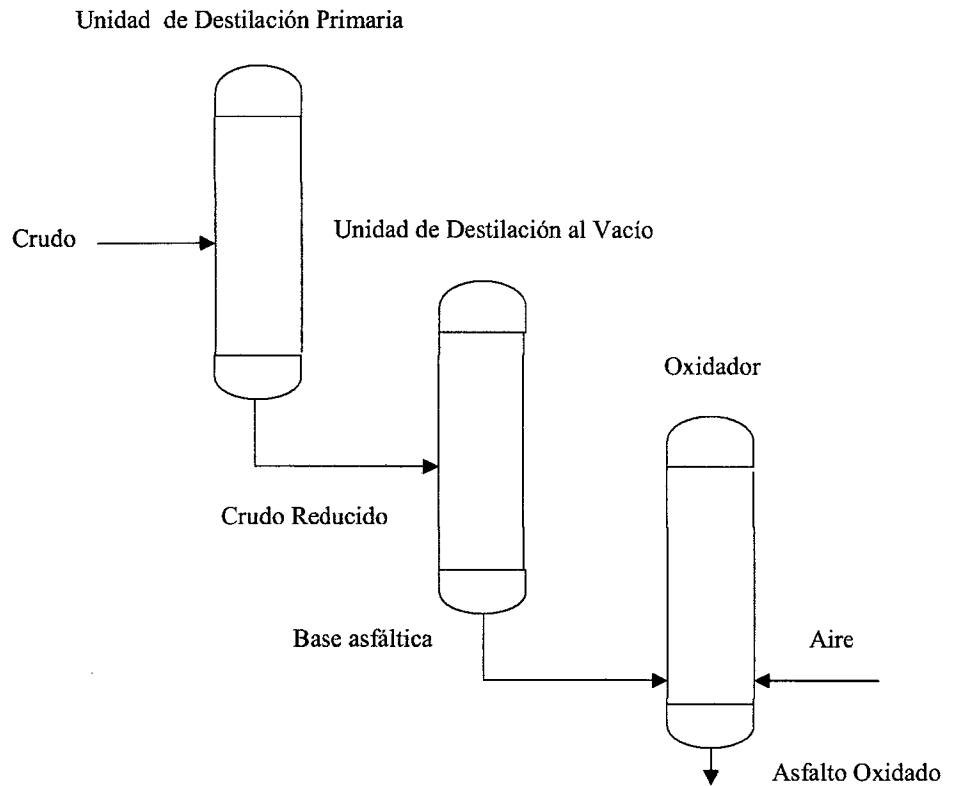


Figura 2.2. Esquema General de Producción de Asfalto Oxidado

2.1.2. Clasificaciones de asfaltos

Los asfaltos pueden clasificarse según varios criterios como por ejemplo por el uso que se les da (asfaltos de pavimentación), por su consistencia o estado físico (asfaltos líquidos), por su origen (asfalto natural), por su naturaleza física (emulsión asfáltica), sobre la base de ciertas propiedades o características normalizadas de calidad (ejemplo asfalto de penetración 60/70) o también por el procesamiento básico con el que se les ha obtenido (asfalto obtenido por reducción de crudo ó SR, asfalto oxidado) o si hay componentes extraños adicionados al asfalto como polímeros sintéticos para impartirle ciertas propiedades (asfalto modificado), etc.

Los sistemas de clasificación mayores tienen que ver con el asfalto para uso en pavimentación. Éstos pueden en general clasificarse como [10]:

- Asfaltos grado penetración, donde la penetración del asfalto es la característica principal de clasificación.
- Asfaltos grado viscosidad, donde la viscosidad del asfalto es la característica principal de la clasificación reemplazando a la penetración.
- Asfaltos “superpave” (Superior Performing Asphalt Pavements) que cumplen altos estándares de calidad en las especificaciones de los Estados Unidos de América, donde las características clave están relacionadas a la reología del asfalto asociada a temperaturas de servicio.

Los asfaltos oxidados se clasifican en rangos de sus propiedades clave como son la penetración y el punto de ablandamiento, siendo más común el empleo de esta última propiedad..

Gracias a los cambios conferidos por la oxidación se amplía el espectro de uso del asfalto, fundamentalmente al área industrial. Suelen establecerse sistemas de clasificación relacionados al uso que se les destina [2].

2.1.3. Usos de los asfaltos Oxidados

Un uso muy difundido en el extranjero como por ejemplo en USA y Europa es su empleo en productos para techos con fines de impermeabilización (roofing asphalt) y en la fabricación de membranas a prueba de humedad y de agua (damproofing asphalt y water proofing asphalt) aprovechando sus características de baja susceptibilidad a la temperatura junto con las propiedades impermeabilizantes y aglomerantes [9].

Los asfaltos oxidados también se modifican con polímeros como el APP (polipropileno atáctico) y SBS (estireno-butadieno-estireno) para mejorar el comportamiento del asfalto en membranas de tanques y techos. También las modificaciones de asfalto con SBS se emplean para aplicaciones en pavimentos como su uso en capas liberadoras de tensión para evitar el resquebrajamiento de la capa asfáltica [9,16, 17,18].

Ver el anexo "A" mayor información sobre productos para techos y su producción en USA y Europa.

Siguen en desarrollo el uso de otros modificadores de polímero, por ejemplo para extender el tiempo de endurecimiento de la membrana asfáltica aplicada en caliente sobre el techo y a la vez mejorar el enlace con el sustrato [19].

Otros usos están relacionados a producir rellenos fibrosos y particulados, como aislantes de aparatos eléctricos y de juntas de cables, revestimientos interiores para automóviles, formulaciones de undercoating y de pinturas impermeabilizantes, incluyendo pinturas de aluminio, lubricante de engranajes, cajas de baterías para automóviles, pegamento para pisos vinílicos y de madera, impregnación y laminación de papel, como aglomerador para briquetas de carbón y estabilizador de ladrillos de adobe, en el relleno de juntas de pavimentos de concreto, consolidación de taludes y suelos, sellador bajo pavimentos de concreto, etc. [1,2,15].

2.1.4. La oxidación industrial del asfalto

En 1881 DeSmedt descubrió que la destilación de un asfalto mientras se encontraba en contacto con agentes oxidantes químicos aumentaba la tenacidad del producto y su resistencia a los agentes atmosféricos.

En 1884 Byerley descubrió que soplando aire a través de un asfalto mantenido a elevadas temperaturas se obtenían similares mejoras y este es esencialmente el procedimiento que se emplea hasta hoy para la manufactura del asfalto oxidado.

El material básico de oxidación es normalmente un residuo de destilación al vacío de crudo reducido (incluyendo un cemento asfáltico especificado SR) que puede modificarse con la incorporación de cortes lubricantes o gasóleos pesados (flux oils) con el fin de obtener cierta relación de características en el producto o dar una mejor economía al proceso [2].

En el proceso de manufactura también se pueden adicionar pequeñas cantidades de ciertos químicos a los que se les da el nombre común de catalizadores, y que generan una aceleración en los cambios químicos así como una variación en las propiedades básicas del asfalto oxidado obtenido, generalmente mejorando su plasticidad a temperaturas bajas [20,21].

2.1.5. Los asfaltos de pavimentación y su envejecimiento por la oxidación

Los asfaltos tienen uso mayoritario en la construcción de carreteras y pistas como asfalto de pavimentación. Los volúmenes son tales que el asfalto tiene una gravitante importancia económica para este uso.

Es notorio además que las carreteras pavimentadas sufren deterioro con el paso del tiempo, lo que se ha llamado “envejecimiento” del asfalto, y que se evidencia por deformaciones y fracturas del pavimento.

Estos defectos fueron inicialmente, hace más de 100 años, atribuidos a un endurecimiento del asfalto el cual originaba su fractura asociándolo con pérdidas por volatilización tal que se medía la dureza a través de la penetración del asfalto y la pérdida de peso (Dow, 1903) [22].

Sin embargo poco después se hizo evidente y aceptado que el envejecimiento del asfalto se debía esencialmente a su oxidación, de tal manera que los cambios químicos que se producían generaban compuestos que hacían perder al asfalto sus propiedades de plasticidad [22].

Este hecho ha llevado a relacionar el envejecimiento de asfalto de pavimentación con la oxidación y dada la importancia económica de la pavimentación de carreteras, ha llevado a que se estudie profusamente la oxidación de los asfaltos.

En unos casos las condiciones perseguían la comprensión de la oxidación industrial de asfalto como es nuestro tema y en la mayor proporción de los trabajos perseguían el entendimiento del envejecimiento de asfalto de pavimentación el cual por ser un fenómeno muy lento en la condición real, debían buscarse métodos acelerados (principalmente con aumentos de temperatura, luz, presión de oxígeno, etc) que aportaran información [22]. Por otro lado está demostrado que el asfalto ya empieza su deterioro cuando se prepara la mezcla en caliente con los agregados y se aplica para pavimentar, por lo que varios trabajos de investigación se realizan para comprender este efecto [10,22,23].

Este hecho justifica la diversidad en los niveles de temperatura de las oxidaciones de asfalto en estudios de investigación, las cuales podían pasar de niveles ambientales en pocos casos a los del orden entre 100°C y 165°C para el envejecimiento acelerado y hasta 290°C para la oxidación industrial, la cual

usualmente se lleva a cabo entre los 400°F (204°C) y 530 °F (278°C). Bell [24] ha hecho un resumen cronológico detallando los métodos usados para envejecimiento de asfalto, desde 1903 hasta 1988.

Por otro lado el envejecimiento acelerado se encuentra normado por instituciones como la American Society for Testing Materials (ASTM), y la American Association of State Highway Officials (AASHO) y en esta tesis se proporciona información de ellos. Normalmente estas pruebas derivan a la obtención de las propiedades físicas y reológicas de las muestras envejecidas.

2.1.6. Caracterización de asfaltos- Propiedades físicas.

2.1.6.1. Penetración (PEN) – medición a varias temperaturas

- ASTM D-5
- AASHO T-49

Este ensayo determina la consistencia de un asfalto, midiendo la distancia que una aguja normalizada penetra verticalmente en una muestra de asfalto, la que soporta una determinada carga. El ensayo se realiza a una temperatura de especificación y durante un tiempo dado.

La prueba más común se realiza a 25°C, con la aguja soportando una carga de 100 g y aplicada durante 5 segundos.

La unidad de medida en que se reporta el resultado de la prueba es de décimas de milímetro (mm/10).

La prueba se encuentra normalizada por el ensayo ASTM D-5 ó el AASHO T-49 La última versión de esta norma es la ASTM D5 - 06e1 “Standard Test Method for Penetration of Bituminous Materials” [25], y permite determinar penetraciones hasta de 500 (mm/10). Los ensayos que reportamos en la presente tesis han sido de acuerdo a la versión vigente en el año 1993 [26].

Para esta versión, la precisión de esta prueba según norma viene dada por lo siguiente:

Para valores de Penetración menores que 50 (<50) la repetibilidad es de 1,8 unidades y la reproducibilidad de 4,0 unidades.

Para valores de Penetración mayores que 50 (>50) la repetibilidad está dentro del 1,8% del valor y la reproducibilidad dentro del 8,0%.

La consistencia es entonces inversamente proporcional al valor de penetración, es decir, cuanto más suave es el asfalto mayor es su valor de penetración. El máximo valor que se mide con esta prueba es de 300 (mm/10), aunque en la última versión puede llegar a medirse hasta 500 (mm/10).

Por otro lado la penetración varía en forma logarítmica con la temperatura para una misma muestra, de tal manera que mayores diferencias en los valores de penetración se observan a más bajas temperaturas.

La penetración es una prueba esencial para los asfaltos oxidados y los asfaltos de pavimentación “grado penetración”.

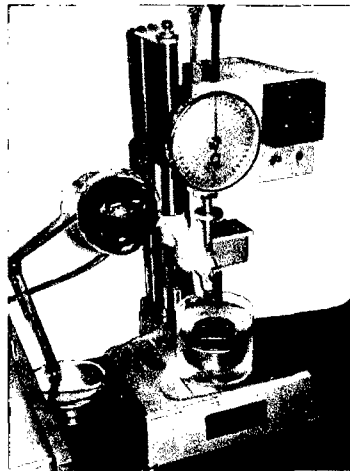


Figura 2.3. Penetrómetro

2.1.6.2. Punto de ablandamiento (PA).

- ASTM D-36
- AASHO T-53

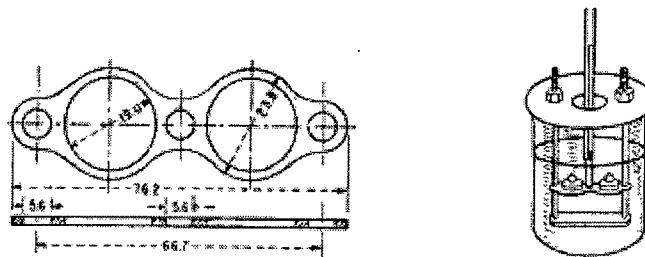
El método más común para determinar la susceptibilidad térmica del asfalto viene dado por la prueba del Punto de Ablandamiento de Anillo y Bola.

Se llena de asfalto fundido un anillo de latón y se sumerge en un baño de agua. Luego en el centro del anillo se sitúa una bola de acero. Posteriormente se calienta el baño a una velocidad determinada y se toma el valor de la temperatura en el momento en que la bola de acero toca el fondo del vaso del baño. Esta temperatura representa el punto de ablandamiento del asfalto en prueba.

La prueba se encuentra normada por el ASTM D-36 y AASHO T- 53. La última versión de la norma es la ASTM D36 / D36M - 09 “Standard Test Method for Softening Point of Bitumen (Ring-and-Ball Apparatus)” [27] y permite medir valores en un rango desde 30°C a 157°C (86°F a 315°F).

Soporte de anillo de la muestra

Ensamblaje para prueba



(dimensiones en milímetros)

Figura 2.4. Equipo para Punto de Ablandamiento

Los ensayos realizados fueron hechos de acuerdo a la versión vigente a 1993 [26] y en ésta versión la prueba tiene una precisión según ASTM de 2°F en la repetibilidad y de 3,5°F en la reproducibilidad.

Debido a la relativa poca variación de este valor con la penetración en el caso de los cementos asfálticos de pavimentación (una variación de penetración entre 40 mm/10 y 300 mm/10 sólo ocasiona cambios entre 35°C y 60°C en el punto de ablandamiento) no es frecuente especificarlos con esta propiedad, a diferencia de lo que ocurre en los asfaltos oxidados donde la especificación de esta propiedad es muy importante debido a los usos que requieren medida de la susceptibilidad a la temperatura.

2.1.6.3. Viscosidad y relaciones empíricas viscosidad-penetración

- ASTM E-102
- ASTM D-2170
- ASTM D- 2493

La viscosidad es la medida de la resistencia al flujo del asfalto.

Una forma muy común de medir la viscosidad es la Saybolt Furol (viscosidad SSF) que consiste en determinar los segundos (segundos Saybolt Furol SSF) que necesitan 60 centímetros cúbicos de asfalto para pasar a través de un orificio. Es muy común reportar la viscosidad SSF a 210°F y 275°F para cementos asfálticos y asfaltos oxidados (ASTM E-102, última versión ASTM E102 / E102M – 93 (2009) “Standard Test Method for Saybolt Furol Viscosity of Bituminous Materials at High Temperatures” [28]).

Se usa cada vez más reportar valores de viscosidad como la viscosidad cinemática en centistokes, especialmente para los asfaltos líquidos a 50°C y 60°C y para cementos asfálticos a 135°C, por ejemplo, según la norma ASTM D 2170. La última versión de esta prueba es la ASTM D2170 / D2170M - 10 “Standard Test Method for Kinematic Viscosity of Asphalts (Bitumens)” [29].

Las viscosidades se determinan empleando viscosímetros especiales para líquidos opacos y que son construídos en vidrio borosilicato templado y del tipo capilar.

El tiempo necesario para que fluya la muestra a través del capilar se multiplica por el factor del viscosímetro para obtener la viscosidad cinemática.

Es común emplear los viscosímetros de flujo reverso en los cuales el bulbo medidor de tiempo no ha sido previamente humedecido por el fluido, lo que permite el registro de tiempo en fluidos como los bitúmenes los cuales dejan película opaca al humedecer las paredes del viscosímetro. La temperatura de medición para los asfaltos sólidos es 135°C (275°F).

La viscosidad absoluta puede ser obtenida de la viscosidad cinemática al multiplicar ésta por la gravedad específica. La gravedad específica

a la temperatura de la viscosidad medida se determina multiplicando la normalizada (77/77°F ó 25/25°C) por un factor de 0,934 ó la normalizada (60/60°F ó 15,5/15,5°C) por un factor de 0,931.

Estos factores de corrección están basados en un coeficiente promedio de expansión para los cementos asfálticos de 0,00034/°F ó 0,00061/°C.

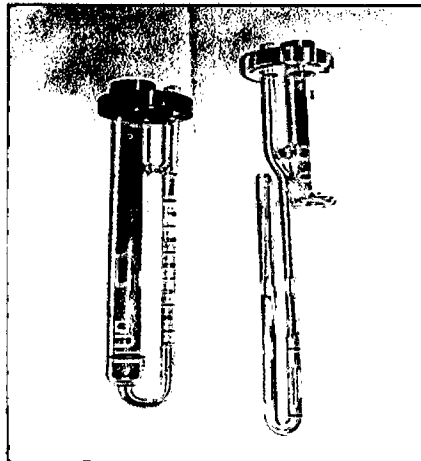


Figura 2.5. Viscosímetro capilar

Cuando no se conoce la gravedad específica normalizada se puede obtener la viscosidad a 135°C (275°F) multiplicando la viscosidad cinemática a 275°F por una densidad asumida de 0,948 g.cm⁻³. Esta densidad supone que la Gravedad Específica a (77/77°F - 25/25°C) es de 1,015. Se ha demostrado estadísticamente que esta asunción no introduce error mayor al 3% en el cálculo de la viscosidad (Anexo A-1 de la ASTM D 2170-1982).

Se ha encontrado que la penetración y la viscosidad SSF pueden relacionarse a través de una línea recta en una gráfica log-log. La pendiente de la línea varía según la procedencia del asfalto (vale decir el crudo de origen) y del tipo de asfalto ya sea se trate de un cemento asfáltico o de un asfalto oxidado. La ubicación de la línea en el gráfico para el caso del asfalto oxidado depende de la viscosidad inicial de la carga.

La variación de la viscosidad con la temperatura suele graficarse en cartas semilogarítmicas (ejemplo la ASTM D-341 “Practice for Viscosity-Temperature Charts for Liquid Petroleum Products” [30]) para poder extrapolar valores medidos.

La norma ASTM D2493 / D2493M - 09 “Standard Viscosity-Temperature Chart for Asphalts” [31], proporciona una carta para plotear data que permite estimar la viscosidad a una temperatura dentro de un rango limitado de temperatura o, inversamente, estimar la viscosidad para una temperatura dada.

Su uso es adecuado tanto para cementos asfálticos originales como envejecidos por algún método de envejecimiento de laboratorio o para muestras extraídas de pavimentos y su rango también cubre a los asfaltos oxidados empleados para protección de techos (roofing asphalts).

La determinación de la viscosidad empleando viscosímetro rotacional (RV) está ganando cada vez más fuerza en las especificaciones de asfaltos. (ver el punto 2.1.7 sobre pruebas reológicas)

2.1.6.4. Ductilidad

- ASTM D-113
- AASHTO T-51

La habilidad de un asfalto para estirarse sin romperse determina la adaptabilidad del material a propósitos de pavimentación o a la manufactura de productos terminados que deben ser sometidos a vibración.

La prueba de ductilidad se usa para este fin y se mide en centímetros de elongación, experimentada por un molde de 1 cm² de sección, antes de romperse. Se utiliza una velocidad de elongación de 5 cm/min, a 25 °C. La última versión de la norma es la ASTM D113 - 07 “Standard Test Method for Ductility of Bituminous Materials” [32].

La versión empleada en nuestros ensayos fue la vigente a 1993 [26]. Según ella, la prueba tiene la siguiente precisión:

Para ductilidad de 70 cm repetibilidad dentro de los 8 cm y reproducibilidad dentro de los 25 cm.

Para ductilidad de 100 cm repetibilidad dentro de los 12 cm y reproducibilidad dentro de los 40 cm.

Para ductilidad de 150 cm repetibilidad dentro de los 18 cm y reproducibilidad dentro de los 55 cm.

Para ductilidad de 200 cm repetibilidad dentro de los 25 cm y reproducibilidad dentro de los 70 cm.

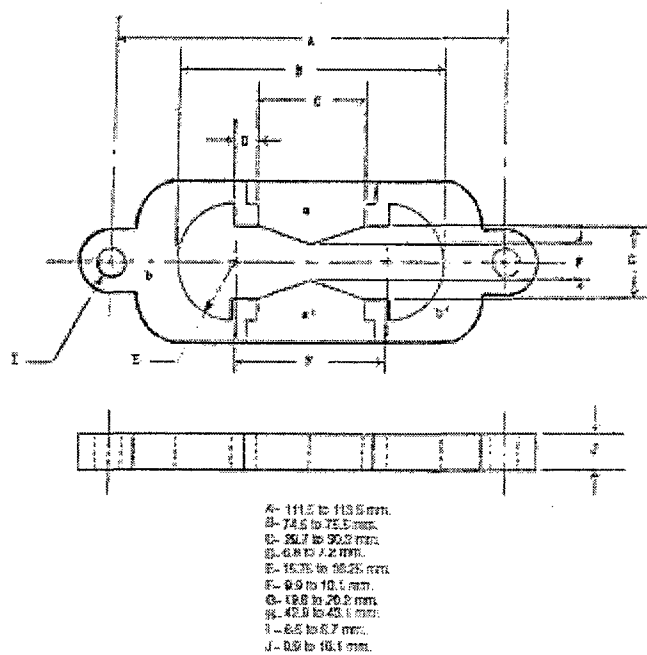


Figura 2.6. Molde para la muestra de ductilidad

Una alta ductilidad implica alta compatibilidad y estabilidad interna del sistema coloidal del asfalto con poca tendencia a exudación del líquido y colapso del gel.

El asfalto tiene un mayor poder aglutinante y mayor flexibilidad.

Alta ductilidad indica bajo contenido de parafinas o saturados pesados.

Se expresa que la presencia o ausencia de ductilidad debe considerarse como la más significativa que el grado relativo de los valores de la misma.

A la temperatura del punto de ruptura o de Fraas, se considera que el asfalto no tiene ninguna ductilidad.

Se considera también que la ductilidad no mide una característica específica del asfalto sino más bien corresponde a una combinación de propiedades que incluyen tanto la adhesión como la elasticidad.

Los asfaltos dúctiles son predominantemente de estructura coloidal tipo SOL con el contenido de asfaltenos adecuadamente dispersos y con el movimiento libre de las partículas tal que se permite el flujo y acomodo de las mismas durante la elongación, sin fractura.

La ductilidad medida después de la prueba de película fina (TFOT o RTFOT) se considera la más importante ya que simula las condiciones a que es sometido el cemento asfáltico en las operaciones de preparación de concreto en caliente o aplicación en caliente de productos para techos. Por ello los valores de ductilidad después de este ensayo sufren considerable deterioro permitiéndose en muchos casos reducciones de hasta 50% de su valor original.

2.1.6.5. Susceptibilidad térmica – Índice de Penetración (Índice Susceptibilidad Térmica Pfeiffer Van Doormaal) (Penetrabilidad Pfeiffer).

- Anexo a la norma francesa RLB-1-1964

La susceptibilidad térmica mide el efecto del cambio de temperatura en el asfalto. En los usos de pavimentación permite asegurar que no haya deformaciones permanentes en climas cálidos o fisuras en climas fríos.

Una forma de medir la susceptibilidad térmica es a través de un índice que relaciona los valores de penetración (*PEN*) y punto de ablandamiento (*PA*) [33].

Este índice se define por la siguiente relación:

$$IP = \frac{30}{1 + 90 PTS} - 10 \quad (2.1)$$

$$PTS = \frac{\log 800 - \log PEN \text{ a } 77^{\circ}\text{F}}{PA(^{\circ}\text{F}) - 77} \quad (2.2)$$

ó en unidades de $^{\circ}\text{C}$:

$$IP = \frac{500 \log PEN \text{ a } 25^{\circ}\text{C} + 20 PA.,^{\circ}\text{C} - 1951}{120 - 50 \log PEN + PA.,^{\circ}\text{C}} \quad (2.3)$$

Las anteriores relaciones se basan en la hipótesis que a la temperatura del punto de ablandamiento todos los asfaltos poseen una penetración de 800 ($PEN = 800$). Esto permite obtener dos puntos de una relación Penetración- Punto de Ablandamiento:

$$PEN = 800 \text{ a } PA^{\circ}\text{C}$$

$$PEN \text{ a } 25^{\circ}\text{C}$$

con lo cual se define la pendiente A de la relación lineal:

$$\log PEN = AT + K \quad (2.4)$$

donde " T " es la temperatura y " K " es una constante.

Esta pendiente podría estimarse teniendo la penetración a dos temperaturas cualesquiera (PEN_1 y PEN_2 a T_1 y T_2 en $^{\circ}\text{C}$ respectivamente):

$$A = \frac{\log PEN_1 - \log PEN_2}{T_2,^{\circ}\text{C} - T_1,^{\circ}\text{C}} \quad (2.5)$$

Este valor de A (unidades $\log PEN/^{\circ}\text{C}$) dividido entre 1.8 es equivalente al término PTS de la fórmula calculada en $^{\circ}\text{F}$ (ecuación 2.2).

Con el valor de " A ", el valor del índice puede calcularse como:

$$IP = \frac{20 - 500 A}{1 + 50 A} \quad (2.6)$$

$$A = \frac{20 - IP}{10 + IP} \frac{1}{50} \quad (2.7)$$

El valor de " A " se calcula hasta con cuatro decimales y el IP se reporta generalmente con un decimal.

Debido a que el valor del índice puede variar mucho considerando las repetibilidades / reproducibilidades de las pruebas de *PEN* y *PA* y debido a que la hipótesis del valor *PEN 800* a punto de ablandamiento no ha sido verificada, se debe calcular la pendiente "A" anteriormente mencionada considerando, según norma, mediciones de la penetración a cinco temperaturas diferentes. Así para los cementos asfálticos:

180/220 *PEN*'s a 5°C, 10°C, 15°C, 20°C, 25°C

85/100 *PEN*'s a 10°C, 15°C, 20°C, 25°C, 30°C

60/70 *PEN*'s a 15°C, 20°C, 25°C, 30°C, 35°C

40/50 *PEN*'s a 20°C, 25°C, 30°C, 35°C, 40°C

Las precisiones de las temperaturas deberán estar dentro de 0,1°C

Un índice menor a -2 indica asfaltos muy susceptibles que modifican su consistencia con pequeños cambios de temperatura. Un índice mayor a +2 da lugar a asfaltos poco susceptibles, duros y quebradizos a bajas temperaturas, que es la condición típica de los asfaltos oxidados.

Se ha determinado que este índice permite relacionar la *PEN* y el *PA* con la ductilidad.

Para valores de *IP* más negativos la ductilidad será más alta mientras que para valores más positivos la ductilidad del asfalto será más baja. Por otro lado una baja ductilidad a 4°C es indicativa de una alta susceptibilidad térmica.

Así, aquellos asfaltos que tienen una ductilidad por encima de 100 cm tienen *IP* comprendidos entre -0,5 y -2.

IP menores a -2 indican estructuras propias de los alquitranes y breas (pitch y tar) con alta aromaticidad y excelente ductilidad pero con muy alta susceptibilidad térmica.

Otros índices de susceptibilidad a la temperatura han sido desarrollados para casos especiales como el Número Pen-Vis basado en la penetración a 25°C y la viscosidad en centistokes a 135°C para asfaltos canadienses provenientes de crudos con alto contenido de ceras [34].

2.1.6.6. Punto de Fraas

- Norma IP-180

Conocido como punto de ruptura o agrietamiento mide la resistencia a la fractura frágil a bajas temperaturas y corresponde a la temperatura a la cual el asfalto se hace quebradizo, indicado por la presencia de grietas en una película asfáltica depositada en una placa metálica enfriada y flexionada [33].

Se puede interpretar al punto de ruptura como la temperatura a la cual el asfalto no posee ductilidad. Se le conoce también como “Breaking Point”.

2.1.6.7. Gravedad específica (Sp Gr) y Densidad

- ASTM D-70

Se define la Gravedad Específica como la relación de masa que tiene un volumen dado de material a aquella de un volumen igual de agua a la misma temperatura.

Las temperaturas comunes son 77°F ó 25 °C y 60°F ó 15,6°C.

La densidad es la masa por unidad de volumen y generalmente se reporta a las mismas temperaturas anteriores en g.cm^{-3} .

El método consiste en el empleo del picnómetro que es un vaso de vidrio cilíndrico o cónico con tapón de vidrio el cual tiene una perforación central para eliminar excesos de líquido y salida de aire y de una capacidad de 24 a 30 ml.

Se determina el peso del picnómetro vacío (A) y el peso del picnómetro más agua de ionizada o destilada recientemente hervida a la temperatura de prueba especificada (B).

El material asfáltico calentado no más de 100°F (56°C) por encima de su punto de ablandamiento para breas ó 200°F (111°C) por encima del punto de ablandamiento de asfaltos se vierte al picnómetro llenando alrededor de 3/4 de su capacidad. Después del enfriamiento respectivo hasta temperatura ambiente se reporta el peso (C).

Luego se agrega agua destilada hasta completar el volumen del picnómetro y se reporta el peso obtenido (picnómetro + muestra + agua) a la temperatura de prueba (D).

La Gravedad Específica se determina como:

$$Sp\ Gr = \frac{C - A}{(B - A) - (D - C)} \quad (2.8)$$

La densidad se calcula como la Gravedad Específica multiplicada por la densidad del agua, la cual puede considerarse para 60°F (15,6°C) como 8,337 lb_m/galón – 0,999 g.cm⁻³ y para 77°F (25°C) como 8,321 lb_m/galón – 0,9971 g.cm⁻³.

La última versión de la norma es la ASTM D70 - 09e1 “Standard Test Method for Density of Semi-Solid Bituminous Materials (Pycnometer Method)” [35]. Los ensayos en la presente tesis fueron hechos de acuerdo a la versión del año 1993, para la cual la repetibilidad del método está dentro de 0,002-0,003 para la gravedad específica y 0,002-0,003 g.cm⁻³ para la densidad mientras que la reproducibilidad está dentro de 0,005-0,007 g.cm⁻³.

2.1.6.8. Solubilidad en tricloroetileno

- ASTM D-2042

Este método es una medida de la solubilidad del asfalto en tricloroetileno. La porción que es soluble en tricloroetileno representa los constituyentes activos de cementación o con propiedad aglutinante. Determina el grado de solubilidad en tricloroetileno de materiales asfálticos teniendo poca o ninguna materia mineral.

El uso del disulfuro de carbono, tetracloruro de carbono y benceno fue discontinuado hace varios años, debido a su peligrosidad reemplazándose por el tricloroetileno.

La prueba consiste en disolver la muestra en tricloroetileno y filtrarla a través de lana de vidrio. El material insoluble es lavado, secado y pesado.

Los resultados se calculan de

$$\% \text{ insolubles} = (A/B) \times 100$$

$$\% \text{ solubles} = 100 - [(A/B) \times 100]$$

Donde:

A = Peso total de materia insoluble, g

B = Peso total de la muestra, g

Para porcentaje de insolubles menores de 1% se reporta hasta la aproximación de 0,01%. y para porcentaje de insolubles igual o mayor de 1,0 se reporta hasta la aproximación de 0,1%

El criterio de precisión fue formulado cuando era permitido el uso de disulfuro de carbono, tetracloruro de carbono y benceno así como tricloroetileno y tricloro etano.

Según éste

- Variación dentro de laboratorio

Desviación Estándar 0,035

Repetibilidad 0,10

- Variación entre laboratorios

Desviación Estándar 0,090

Reproducibilidad 0,26

2.1.7. Caracterización de asfaltos- Propiedades reológicas

En los últimos años se ha desarrollado las mediciones de pruebas reológicas (estudios de la deformación y flujo del material) a muestras de asfaltos para garantizar su performance cuando se emplean en la pavimentación, como en la resistencia a la deformación, al cracking por fatiga o temperatura, etc.

Estas pruebas normalmente no se especifican ni para la carga asfáltica a oxidar ni tampoco en el asfalto oxidado, dado que sólo en casos muy especiales el producto podría estar sometido a esfuerzos y tensiones por cargas de naturaleza cíclica o repetitiva como sucede en un pavimento.

En la actualidad las especificaciones de asfaltos de pavimentación Superpave en los Estados Unidos de América incluyen mediciones y valores de pruebas reológicas como curvas de viscosidad dinámica, Módulo Complejo (G^*) y Ángulo de Fase (δ), temperatura de cracking por medición de esfuerzos térmicos, etc [10].

2.1.8. Pruebas de envejecimiento acelerado

Como se mencionó en el punto 2.1.5 las pruebas de envejecimiento acelerado de asfaltos, proporcionan valores de especificación para los asfaltos, para lo que se encuentran normalizadas (TFTOT, RFTOT, PAV) [10]. En general estas pruebas son intermedias pues establecen la forma de envejecer un asfalto para luego determinar sus propiedades físicas como la penetración, viscosidad, punto de ablandamiento, pérdida de peso (volátiles) y performance reológica.

En el caso de los asfaltos oxidados industrialmente las pruebas de envejecimiento en especificación más comúnmente empleadas son las pruebas TFOT y RFTOT [9] para simular el envejecimiento cuando se calientan para usarlos (o para fabricar productos industriales con ellos) y las pruebas de intemperismo (Weathering Tests) para simular efectos durante el servicio empleando temperatura, humedad y condensación y efecto de la luz de varios tipos y fuentes de generación.

También todos estos tipos de pruebas han sido usadas por los investigadores quienes incorporan variantes en el método y especificación del envejecimiento para medir y deducir los cambios en los constituyentes generales (fracciones) de los asfaltos así como los cambios químicos que sufren y el estudio de la cinética o velocidad con la que se desarrollan [22,24].

Adicionalmente, como en el envejecimiento del asfalto la oxidación es el fenómeno preponderante, estas pruebas aportan información sobre el fenómeno que ayuda a la comprensión de la oxidación industrial.

2.1.8.1. Efecto de calor y aire sobre materiales asfálticos (prueba de película fina o Thin Film Oven Test – TFOT)

- ASTM D1754 / D1754M - 09

Durante la mezcla en caliente del asfalto en la mayoría de sus aplicaciones el asfalto será calentado a temperaturas elevadas las que producen la evaporación de las fracciones livianas y propician el fraguado del producto. Por esta razón esta prueba es importante.

En la prueba (ASTM D-1754 [36]) se determina el cambio de peso y variación en la penetración (ASTM D-5) y en la ductilidad (ASTM

D-113) de una muestra de 50 g de asfalto luego de permanecer 5 h a una temperatura de 325°F (163°C).

Durante la prueba es posible que ocurra algún endurecimiento de la muestra debido a reacciones de polimerización y oxidación, unido a la evaporación de los componentes volátiles.

Esto será incipiente durante el almacenamiento del producto debido a la pequeña superficie expuesta a la atmósfera en comparación con el volumen total del asfalto. Sin embargo cuando el asfalto caliente se expone al aire dispuesto en capas delgadas como cuando se usa, las reacciones de oxidación son importantes y causan endurecimiento y envejecimiento prematuro. Por esta razón a las pruebas que siguen al calentamiento del asfalto en la estufa durante la prueba se conocen como pruebas de "película fina" como son la penetración, pérdida de peso y opcionalmente la ductilidad.

Cabe señalar que la prueba emplea un espesor intermedio de asfalto entre el esperable cuando está almacenado a granel y el empleado cuando se le aplica. Es común emplear un espesor de película de 3,2 mm.

La prueba de película fina también se sitúa dentro de las pruebas que tratan de medir la susceptibilidad térmica del asfalto al igual que el Punto de Ablandamiento y el Índice de Susceptibilidad Térmica.

El método ASTM D-6 "Pérdida por Calentamiento de Aceites y Compuestos Asfálticos" [30] es similar al ASTM D-1754 dejando libertad para determinar la variación de cualquier otra característica adicional a la pérdida de peso.

La prueba de TFOT ha sido empleada profusamente por los investigadores que estudian el fenómeno de oxidación y envejecimiento del asfalto, haciendo variaciones en las muestras, en los niveles de temperatura y en los tiempos de duración [22,24].

2.1.8.2. Efecto de calor y aire sobre película en movimiento de asfalto (Rolling Thin Film Oven Test – RTFOT)

- ASTM D-2872

- AASHTO T 240

Este procedimiento acelerado reporta la pérdida de peso en la muestra original y provee la muestra envejecida para posterior prueba de sus propiedades físicas y reológicas, como la penetración, viscosidad, ductilidad, etc.

Su intención es simular los efectos sobre el asfalto durante la manufactura y colocación de las mezclas para pavimentación (hot mixing asphalt- HMA) y la aplicación insitu de asfalto caliente (impermeabilización de techos sistema BUR), mientras que otro método de envejecimiento como el PAV (Pressure Aging Vessel) tiene por objetivo simular el envejecimiento del asfalto durante el tiempo de vida o de servicio de éste en pavimentación.

El RTFOT también provee de una medida cuantitativa de los volátiles perdidos durante el proceso de envejecimiento, con el cálculo de la pérdida de peso del asfalto después de la prueba, que es el principal aspecto que se considera afecta al asfalto durante su mezcla con los agregados y su colocación como pavimento.

El procedimiento [37] consiste en poner muestras de asfalto en botellas de vidrio cilíndricas y colocarlas en un carrusel rotatorio dentro de un horno a 325°F (163°C) y durante 85 minutos. Las muestras son luego almacenadas para su uso en determinar propiedades físicas (o para una prueba de PAV).

Su uso y diseño permiten complementar las especificaciones de asfaltos Superpave PG en los Estados Unidos de América

El RTFOT fue desarrollado como una mejora al TFOT pues [10]:

- Asfalto fresco es continuamente expuesto al calor y aire debido a la acción rotacional del carrusel.
- Si hay modificadores en el asfalto éstos se mantienen dispersados debido a la acción rotacional del carrusel.
- No hay formación de una piel en la superficie del asfalto que inhibe el envejecimiento, gracias a la acción rotacional.
- La prueba es razonablemente corta (85 min).

Algunos autores [38] han investigado las diferencias entre el envejecimiento TFOT y el RFTOT variando las temperaturas de las pruebas y han encontrado que a niveles de temperatura de 285 °F y 325 °F la prueba RFTOT es más severa que al TTFOT sobre la base de la penetración retenida y la viscosidad absoluta. Sin embargo a la temperatura mayor de 365 °F la severidad se invirtió sobre la base de formación de carbonilos (ver el punto referido a los cambios químicos durante la oxidación). Otros han sugerido aumentar las temperaturas de las pruebas ya que según sus experiencias el envejecimiento simulado se logra a condiciones reales en un relativamente tiempo corto.

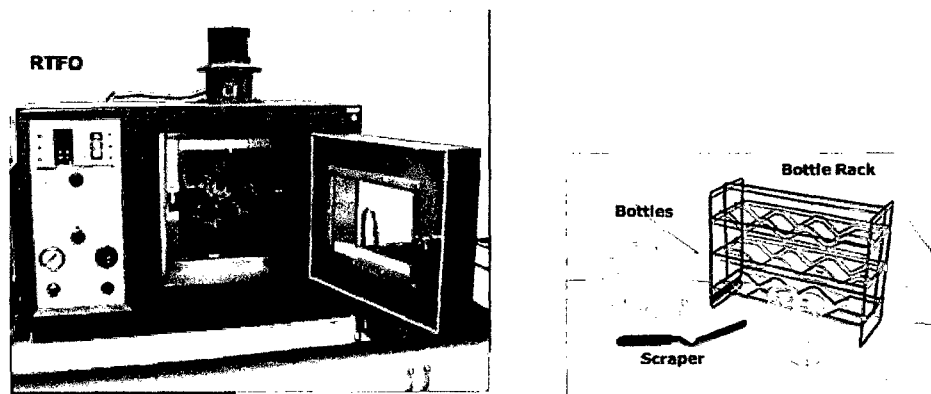


Figura 2.7. Equipo RTFOT

2.1.8.3. Envejecimiento acelerado usando un tanque presurizado de envejecimiento. (Prueba PAV).

•AASHTO R 28: Accelerated Aging of Asphalt Binder Using a Pressurized Aging Vessel (PAV)

Provee simulación de envejecimiento del asfalto en un largo periodo de tiempo (7 años a 10 años) para luego ser analizado en sus pruebas físicas típicas (penetración, viscosidad, etc) y pruebas de performance (fatiga, elasticidad, deformación, etc) [10].

En el procedimiento básico el PAV toma las muestras envejecidas del RTFOT y las coloca extendidas en platos de acero inoxidable por 20 h

en un tanque calentado y presurizado con oxígeno a 305 psi (2,10 MPa o 20,7 atmósferas). La temperatura de la prueba varía según

194 °F (90 °C) para climas fríos

212 °F (100 °C) para climas moderados

230 °F (110 °C) para climas calientes.

La especificación de asfaltos Superpave PG requiere asfaltos envejecidos aceleradamente simulando su estado después del tiempo de servicio para determinar la resistencia a la fatiga y el cracking a baja temperatura.

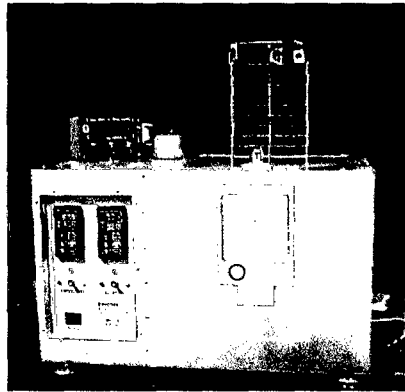


Figura 2.8. Equipo PAV

El estándar fue desarrollado por la Iowa State University y este es también usado como método estándar para envejecer otros productos [10].

Algunos autores han seguido estudiando el procedimiento para hacerlo más cercano al efecto real, esencialmente estudiando los niveles de temperatura a los cuales realizar la prueba PAV [39]. Herrington [40] describió ecuaciones cinéticas de primer orden para la velocidad de oxidación del asfalto en aire a 300 psi (2,06 MPa) y temperaturas de 60 °C, 70 °C y 80 °C. La oxidación fue medida en el incremento de la viscosidad y el contenido de grupos carbonilo.

2.1.8.4. Pruebas de durabilidad (weathering tests)

- ASTM D4798
- ASTM D1669
- ASTM D1670

Existen varias pruebas aceleradas de durabilidad que han sido desarrolladas para asfalto oxidado usado en la construcción de techos (roofing). El más común es la prueba de intemperismo acelerado usando arco de Xenón, en la cual películas de asfalto oxidado aplicadas sobre paneles de aluminio son expuestas a luz, calor y rociado con agua en varias combinaciones de tiempo y temperatura y su objetivo es simular el envejecimiento del asfalto durante el tiempo de vida o de servicio de éste ó conformando productos fabricados con él [9].

Estos tipos de pruebas son también muy comunes para determinar la durabilidad de pinturas aplicadas en esa industria.

2.1.9. Relación general de pruebas de especificación

En la Tabla 2.1 se resumen las principales pruebas que se realizan a los asfaltos sólidos tanto directos (SR) como oxidados y cuyos valores permiten definir sus propiedades más importantes [36,41].

Otras propiedades usuales que se incluyen en diversas especificaciones internacionales son el Índice de penetración, Punto de fragilidad Fraass, Solubilidad en 1-1-1 Tricloroetano, Contenido en agua (en volumen), Densidad relativa 25°C/25°C, Ensayos sobre el residuo de película fina - Aumento del punto de reblandecimiento, Adherencia, Prueba de la mancha y Contenido de parafina.

Para los asfaltos que en su mayoría son los que se emplean como cargas en la oxidación industrial del asfalto, se incluyen a los asfaltos sólidos directos, aunque algunas veces modificadas con gasóleos destilados pesados para ajustar sus propiedades a lo requerido. La información permite conocer las pruebas que se especifican en las cargas al proceso de oxidación industrial.

Dentro de éstas las pruebas consideradas responden a las especificaciones más comunes para los asfaltos de pavimentación, las que a la fecha se reconocen en tres categorías (ver el punto 2.1.2):

- Asfaltos grado penetración, donde la penetración del asfalto es la característica principal de clasificación.
- Asfaltos grado viscosidad, donde la viscosidad del asfalto es la característica principal de la clasificación reemplazando a la penetración.

- Asfaltos “superpave” (Superior Performing Asphalt Pavements) donde las características clave están relacionadas a la reología del asfalto asociada a temperaturas de servicio.

Los asfaltos en las dos primeras categorías son las empleadas como cargas para la oxidación.

Respecto a los asfaltos oxidados las características clave están relacionadas a la penetración y punto de ablandamiento.

Tabla 2.1. Relación general de pruebas de asfaltos sólidos

PROPIEDAD	SEGÚN		CEMENTOS ASFÁLTICOS			ASFALTOS OXIDADOS
			GRADO VISCOSIDAD	GRADO PENETRACIÓN	GRADO SUPERPAVE	
	AASHO	ASTM				
PENETRACION	T49	D5		X		X
PUNTO DE ABLANDAMIENTO	T53	D36				X
VISCOSIDAD	T201, T316	D2170, E102, D 4402	X		X	
PUNTO DE INFLAMACIÓN	T48	D92	X	X	X	X
DUCTILIDAD	T51	D113				X
SOLUBILIDAD EN TRICLORO ETILENO, CONT. BITUMEN	T44	D4, D2042	X	X		X
GRAVEDAD ESPECIFICA	T43	D70	X	X		X
PRUEBA DE PELICULA FINA TFOT	T179	D1754	X	X		
PRUEBA DE PELICULA FINA RTFOT	240	D2872			X	
PRUEBA APV	R 28				X	
SUCEPTIBILIDAD TÉRMICA	FRANCESA RLB-1-1964					X
PRUEBAS A ASFALTO ENVEJECIDO RTFOT	T201, T51, T44	D2170, D 113, D 2042	X			
PENETRACION Y DUCTILIDAD REMANENTE ASFALTO ENVEJECIDO TFOT	T49, T 51	D5, D 113		X		
DINAMIC SHEAR ASFALTO ORIGINAL DSR	T 315				X	
DINAMIC SHEAR ASFALTO ENVEJECIDO RFTOT DSR	T 315				X	
DINAMIC SHEAR ASFALTO ENVEJECIDO PAV DSR	T 315				X	
TEMPERATURA CRÍTICA DE CRACKING, CREEP STIFFNES, BBR	T 313, PP42				X	
TEMPERATURA CRÍTICA DE CRACKING, DTT	T 314, PP 42				X	

2.1.10. Especificaciones de asfaltos

2.1.10.1. Especificaciones de cementos asfálticos SR

Las especificaciones de los asfaltos directos que puedan ser cargas al proceso de oxidación industrial están en su gran mayoría relacionadas a los asfaltos de pavimentación.

En el sistema americano son comunes las especificaciones de los siguientes asfaltos [10].

Tabla 2.2. Asfaltos grado penetración

<i>Grado Penetración</i>	<i>Comentarios</i>
40 - 50	Grado más duro
60 - 70	Grados típicos más usados
85 - 100	
120 - 150	
200 - 300	Grado más suave para climas fríos

Los números indican el rango de la penetración medida a 25°C en mm/10.

Tabla 2.3. Asfaltos grado viscosidad USA

Estándar	Grados AC (basados sobre asfalto original –no envejecido)					
AASHTO M 226	AC-2.5	AC-5	AC-10	AC-20	AC-30	AC-40
ASTM D 3381	AC-2.5	AC-5	AC-10	AC-20	AC-30	AC-40

Estándar	Grados AR (basados sobre asfalto envejecido RTFO)				
AASHTO M 226	AR-10	AR-20	AR-40	AR-80	AR-160
ASTM D 3381	AR-1000	AR-2000	AR-4000	AR-8000	AR-16000

El número está asociado con la viscosidad absoluta medida a 60°C y 135°C.

En Europa [42] pueden mencionarse especificaciones como por ejemplo las de la compañía NYNAS para asfaltos de penetración 80/100 y 150/200.

En Brasil [42], los asfaltos que se clasifican por viscosidad absoluta tienen marcas comerciales CAP 7, CAP 20 y CAP 40; los que clasifican por penetración CAP 30/40, 50/60, 85/100, 150/200.

A partir del año 2000, en Argentina, para la clasificación de los asfaltos, coexisten especificaciones por penetración (IRAM 6604) y por viscosidad a 60°C (IRAM 6835) [42].

En México las clasificaciones son adecuadas al sistema americano de clasificación de asfaltos grados viscosidad siendo los más comunes AC – 5, AC – 10, AC - 20 y AC – 30 [42].

La variedad de los asfaltos producidos en Venezuela debido a su amplia fuente de crudos les permite producir incluso algunos que cumplen la clasificación Superpave.

En Colombia se produce asfalto de penetración 80/100 y el asfalto 60/70 [42].

En el Perú los cementos asfálticos que se producen son de grado penetración, por ejemplo 20/30, 40/50, 60/70, 85/100 y 120/150 PEN (especificaciones de productos de Petróleos del Perú S.A.). Ver las especificaciones de la Tabla 2.4 [41, 43, 44].

2.1.10.2. Especificaciones de asfaltos oxidados

Se incluyen en las Tablas 2.5 y 2.6 las especificaciones internacionales de asfaltos oxidados según norma de la ASTM D312: “Standard Specification for Asphalt Used in Roofing” [45] para asfaltos aplicados en caliente para techos (BUR) y algunos valores típicos según el uso, obtenido de diversa bibliografía [46,47]. Otra norma referida a especificación de asfalto por su uso es la ASTM D6152: “Standard Specification for SEBS-Modified Mopping Asphalt Used in Roofing” [9].

En la Tabla 2.7 se da mayor información respecto al uso en Estados Unidos de América de los asfaltos especificados en la ASTM D 312 [9].

Existen muchas otras especificaciones de productos fabricados con asfaltos principalmente oxidados, para recubrimientos, pinturas, membranas, membranas de asfalto modificado con polímero, tejamaniles, etc.

Tabla 2.4. Especificaciones Nacionales de Cementos asfálticos [41,43,44]

INSPECCIONES	METODO AASHTO*	METODO ASTM**	C.A. 20/30 PEN		C.A. 40/50 PEN		C.A. 60/70 PEN		C.A. 85/100 PEN		C.A. 120/150 PEN	
			MIN.	MAX.	MIN.	MAX.	MIN.	MAX.	MIN.	MAX.	MIN.	MAX.
PENETRACION a 25°C, 100g, 5s, 0,1 mm	T 49	D 5	20	30	40	50	60	70	85	100	120	150
DUCTILIDAD a 25°C, 5 cm/min, cm.	T 51	D 113	55		100		100		100		100	
VISCOSIDAD CINEMATICA, cst a 135°C	T 201	D 2170	240		240		200		170		140	
SOLUBILIDAD EN TRICLORO ETILENO, % MASA	T 44	D 2042	99		99		99		99		99	
PUNTO INFLAMACION, °C CLEVELAND COPA ABIERTA	T 48	D 92	232		232		232		232		218	
GRAVEDAD ESPECIFICA a 15.6°C/15.6°C	T 228	D 70	0,94	1,0	0,94	1,04	0,94	1,04	0,94	1,04	0,94	1,04
SUCEPTIBILIDAD TERMICA PRUEBA DE CALENTAMIENTO SO- BRE PELÍCULA FINA, 3.2 MM, 163°C, 5 HRS.	T 179	D 1754										
Pérdida por Calentam, %masa Penetración retenida, % vol. del original	T 49	D 6 D 5		0,9		0,9		0,9		1,0		1,5
Ductilidad a 25°C, 5 cm/min, cm.	T 51	D 113	55		55+		52+		47+		42+	
INDICE DE SUCEPTIBILIDAD TERMICA	FRANCES RLB 1-1964		25		50		50		75		100	
ADHERENCIA revestimient-desprendim. mezcla agregado-bitumen, %	-----	D 1664	-1	1	-1	1	-1	1	-1	1	-1	1
ENSAYO DE LA MANCHA solvente heptano-xileno 20%	T 102	-----	>95		>95		>95		>95		>95	
PUNTO DE ABLANDAMIENTO, °C	T 53	D 2398	NEGATIVO		NEGATIVO		NEGATIVO		NEGATIVO		NEGATIVO	
			50	59	45	55	45	55	43	53	35	45

*: ASOCIACION AMERICANA DE CARRETERAS ESTATALES Y TRANSPORTES OFICIALES (AASHTO)

**: SOCIEDAD AMERICANA PARA ENSAYOS DE MATERIALES (ASTM)

FUENTE: PETROPERÚ S.A. "MANUAL DE PRODUCTOS -1984"

PETROPERU S.A. "ESPECIFICACIONES DE ASFALTOS" 1992-1996

Antiguamente en el Perú se producían los Asfaltos Sólidos Industriales (ASI) que son asfaltos oxidados, que se denominaban generalmente por su rango en el punto de ablandamiento expresado en °F. Se obtenían en Refinería Talara oxidando una mezcla de una base asfáltica PEN 85/100 con el destilado lubricante 180/200 ó DL 8000 [6, 48].

Los ASI que se producían en el Perú correspondían a su rango de P.A. y eran los siguientes: A.S.I. 160/180 P.A., A.S.I. 180/200 P.A., A.S.I. 200/220 P.A., De poca importancia y volumen de producción eran los A.S.I. 16/20 PEN, A.S.I.70/100PEN, denominados por su penetración. El ASI 160/180 (punto de ablandamiento entre 160°F y 180°F) era más del 90% de la venta nacional [49,50] y era equivalente en denominación internacional a un asfalto ASTM D312 tipo II.

Las denominadas Breas se clasificaban por los rangos de su punto de ablandamiento. Estas se caracterizaban por tener una penetración muy baja y un punto de ablandamiento elevado y se obtenían por oxidación de una base asfáltica dura como la PEN 60/70 [6,48].

Las breas que se producían en el Perú eran las siguientes: BREA SOLIDA 160/180 P.A., BREA SOLIDA 180/200 P.A., BREA DURA 240/280 P.A.

Se producían también cutbacks o asfaltos líquidos por mezcla del A.S.I. 160/180 con Solvente N°3. Los grados 60, 150 y 200 se obtenían con porcentajes de mezcla de 40%, 60% y 75% de A.S.I. 160/180 respectivamente [7,48,51].

Como referencia se incluyen las antiguas especificaciones de asfaltos oxidados de Petróleos del Perú S.A. en la Tabla 2.8 [44,52].

En las Tablas 2.9. y 2.10 se incluyen inspecciones típicas de asfaltos oxidados empleados en USA para techos ("roofing") desde dos fuentes comunes de bitúmenes (Venezuela y Arabia Saudita) [9].

Tabla 2.5. Especificaciones internacionales de asfaltos oxidados [36, 45, 46]

INSPECCIONES	METODO DE LABORAT.	ASFALTOS LIQUIDOS						ASFALTOS SÓLIDOS										BREAS											
		TIPO 60 (1)		TIPO 150 (2)		TIPO 200 (3)		ASTM D312 TIPO I		ASTM D312 TIPO II (4)		ASTM D312 TIPO III (5)		ASTM D312 TIPO IV (6)		BITOX (4)(7) D1 75/30		BITOX(5)(7) D1 85/40		BITOX(6)(7) D2 105/15		ROUTIER(7)(8) 80/100		ASTM D 449/73 TIPO C (9)		ASTM D 3141 (11)		BREA SUPER OXIDADA (12)	
		MIN.	MAX.	MIN.	MAX.	MIN.	MAX.	MIN.	MAX.	MIN.	MAX.	MIN.	MAX.	MIN.	MAX.	MIN.	MAX.	MIN.	MAX.	MIN.	MAX.	MIN.	MAX.	MIN.	MAX.	MIN.	MAX.	MIN.	MAX.
PENETRACION @ 0°C, 100g, 5s, 0,1 mm @ 25°C, 100g, 5s, 0,1 mm @ 37,8°C, 50g, 5s, 0,1 mm @ 48°C, 100g, 5s, 0,1 mm	ASTM D 5							3 18	60	5 18	40	6 15	35	6 12	25	25 35	35 45	10 20	80 100	20 40	15 30	0							
DUCTILIDAD @ 25°C, 5 cm/min, cin.	ASTM D 113							10,0		3,0		2,5		1,5		3,0		3,0		100,0		2,0		2,0					
VISCOSIDAD CINEMATICA, est @ 50°C @ 60°C	ASTM D 2170	103	147	296	339																								
PUNTO INFLAMACION, °C TAG C/OPA ABIERTA CLEVELAND C/OPA ABIERTA	ASTM D 3143 ASTM D 92					300	500															205							
GRAVEDAD ESPECIFICA @ 15,6°C /15,6°C	ASTM D 3142									246		246		246				260											
SUCCEPTIBILIDAD TERMICA PUNTO DE ABLANDAMIENTO, °C INDICE SUCCEPTIB. TERMICA	ASTM D 36 FR (RLB-I-1964)							57	66	70	80	85	96	99	107	70	80	80	90	100	110	41	51	82	93	82	93	193	
PORCENTAJE DE ASFALTO BASE (TIPO II), %		40		60		75																							
SOLUBILIDAD EN TRICLORO ETILENO, %	ASTM D 2042							99		99		99		99		99 (10)		99 (10)		99 (10)		99 (10)		99 (10)		99 (10)		99	

(1): ASFALTO SIMILAR AL EX PETROPERU ALI 60 CON VISCOSIDAD SSF A 50°C ENTRE 50 Y 70 SEGUNDOS
(2): ASFALTO SIMILAR AL EX PETROPERU ALI 150 CON VISCOSIDAD SSF A 50°C ENTRE 140 Y 160 SEGUNDOS
(3): ASFALTO SIMILAR AL EX PETROPERU ALI 200 CON VISCOSIDAD SSF A 60°C ENTRE 150 Y 250 SEGUNDOS
(4): PRODUCTO SIMILAR AL EX PETROPERU 160/180 P.A. CON P.A. ENTRE 160°F Y 180°F.
(5): PRODUCTO SIMILAR AL EX PETROPERU 180/200 P.A. CON P.A. ENTRE 180°F Y 200°F.
(6): PRODUCTO SIMILAR AL EX PETROPERU 200/220 P.A. CON P.A. ENTRE 200°F Y 220°F.
(7): ESPECIFICACIONES DE ASFALTOS OXIDADOS FRANCESAS
(8): PRODUCTO SIMILAR AL EX PETROPERU ESPECIAL A.S.I. PISOPACK 70/100 P.A.
(9): PRODUCTO SIMILAR AL EX PETROPERU BREA BS 160/180 P.A.
(10): REFERIDO A LA SOLUBILIDAD EN DISULFURO DE CARBONO
(11): PRODUCTO SIMILAR AL EX PETROPERU BREA BS 180/200
(12): PRODUCTO IMPORTADO ACTUALMENTE COMERCIALIZANDOSE EN EL PAIS.
MANUAL DE ESPECIFICACIONES PETROPERU-1985
ASTM D 312. "ASPHALT FOR CONSTRUCTING BUILT-UP ROOF COVERINGS"
CARTA COMERCIAL BOL CONTRATISTAS SRL - OCTUBRE 1997
NOTE DE CORRESPONDANCE INTERNE - TECHNIP AGO 1982.

Tabla 2.6. Típicos rangos de especificaciones internacionales de asfaltos oxidados por usos [47]

INSPECCIONES	METODO DE LABORAT.	ASFALTOS PARA RESISTIR HUMEDAD Y AGUA(1)				ASFALTO PARA FIELTROS. (2) (3)				ASFALTOS PARA CUBIERTAS DE TECHOS									
		MIN.	MAX.	MIN.	MAX.	MIN.	MAX.	MIN.	MAX.	MIN.	MAX.	MIN.	MAX.	MIN.	MAX.	MIN.	MAX.		
PENETRACION	ASTM D 5																		
@ 0°C, 100g, 5s, 0,1 mm																			
@ 25°C, 100g, 5s, 0,1 mm		50	100	25	50	20	40					18	60	18	40	15	35	12	25
@ 37.8°C, 50g, 5s, 0,1 mm																			
@ 48°C, 100g, 5s, 0,1 mm																			
SUCEPTIBILIDAD TERMICA																			
PUNTO DE ABLANDAMIENTO, °C	ASTM D 36	46	63	63	77	82	93	43	60	82	116								
SOLUBILIDAD EN TRICLOROETILENO, %	ASTM D 2042	99		99															

(1): ASFALTO PARA IMPERMEABILIZAR

(2): ASFALTO COMO SATURANTE DE FIELTROS PARA TECHADO DE BARDAS.

(3): ASFALTO COMO RECUBRIMIENTO MEDIANTE FIELTROS DE TECHADO DE BARDAS.

FUENTE:U.O.P. "DESIGN ENGINEERING SEMINAR""UOP Seminar: Oxidized Asphalt Production", Fall 1981

Tabla 2.7. Típicos usos y valores de empleo de asfaltos tipo ASTM D 312 en USA [9]

Tipo BUR	Característica	Pendiente de Techo más alta adecuada para su uso	Punto de Ablandamiento °C	Típica Temperatura de Aplicación con Mopa recomendada °C (*)
Tipo I	Nivel muerto	2%	57 - 66	160-200
Tipo II	Plano	4%	70 - 80	175-204
Tipo II	Pendiente	25%	85 - 96	210-230
Tipo IV	Pendiente especial	50%	99 - 107	220-240

(*) Los valores se refieren a la temperatura equiviscosa EVT o temperatura a la cual la viscosidad del asfalto resulta adecuada para su aplicación. En el caso de usar máquina típicamente la temperatura es de 10 a 20 °C más alta.

Fuente: The Bitumen Roofing Industry – A Global Perspective, March 2011 - ARMA y otros

Tabla 2.8. Antiguas especificaciones de asfaltos oxidados en el Perú

INSPECCIONES	METODO DE LABORAT.	ASFALTO INDUSTRIAL LIQUIDO			ASFALTO INDUSTRIAL SOLIDO			SOLIDOS ESPECIALES		BREAS		
		ALI 60	ALI 150	ALI 200	ASI 160/180PA	ASI 180/200PA	ASI 200/220PA	ASI 70/100PEN	ASI 16/20PEN	BREA 160/180PA	BREA 180/200PA	BREA 240/280PA
		MIN. MAX.	MIN. MAX.	MIN. MAX.	MIN. MAX.	MIN. MAX.	MIN. MAX.	MIN. MAX.	MIN. MAX.	MIN. MAX.	MIN. MAX.	MIN. MAX.
PENETRACION @ 25°C, 100g, 5s, 0,1 mm @ 37.8°C, 50g, 5s, 0,1 mm	ASTM D 5				20 40 40 60	30 35 60	25 30 55	70 100	16 20	1 10 20	1 10	
DUCTILIDAD @ 25°C, 5 cm/min, cm.	ASTM D 113				3	3	3	3	3	1		
VISCOSIDAD CINEMATICA, est @ 50°C @ 60°C	ASTM D 2170	103 147	296 339	300 500								
PUNTO INFLAMACION, °C TAG COPA ABIERTA CLEVELAND COPA ABIERTA	ASTM D 3143 ASTM D 92	REPORTAR	REPORTAR	REPORTAR	232	232	232	232	232	232	232	260
GRAVEDAD ESPECIFICA @ 15,6°C /15,6°C	ASTM D 3142	REPORTAR	REPORTAR	REPORTAR	REPORTAR	REPORTAR	REPORTAR	REPORTAR	REPORTAR	REPORTAR	REPORTAR	REPORTAR
SUCEPTIBILIDAD TERMICA PUNTO DE ABLANDAMIENTO, °C INDICE SUCEPTIB. TERMICA	ASTM D 36 FR (RLB-1-1964)				71 82	82 93	93 105	49 54	99 110	71 82	82 93	116 139
SOLUBILIDAD EN DISULFURO DE CARBONO %					99	99	99	99	99	99	99	99
PENETRACION RESIDUAL % DE LA ORIGINAL	ASTM D 6 AASHTO T 47				70	70	70	70				
PERDIDA POR CALENTAMIENTO A 325 °F (% EN PESO)									1			

FUENTE: MANUAL DE ESPECIFICACION DE PRODUCTOS PETROPERU -S/P - 1985
 GUIA DE ASFALTOS PETROPERU - AREA COMERCIAL - 1980

Tabla 2.9. Inspecciones típicas de asfaltos venezolanos empleados en USA para techos [9]

Pruebas	Método ASTM	Asfaltos SR		Asfaltos Oxidados	
		Bitumen base para modificarlo con polímero	Carga para Oxidar (roofer's flux)	Saturante de tejamaniles (shingles)	Recubrimiento de tejamaniles (shingles)
Punto de Ablandamiento, °F	D36	41	41	54	101
Penetración, mm/10	D5	163	219	64	18
Viscosidad a 149°C (cps)	D 4402	145	143	355	13 000
Pérdida por calentamiento a 163°C (%)	D6	0,19	0,098	0,028	0,016
RFTOT a 163°C (%)	D 2872	0,188	0,0418	-0,0554	0,0043
Flash point Copa abierta, °C	D 92	313	313	324	316

Nota:

Los asfaltos oxidados reportados provienen de la carga listada

Valor negativo en el RFTOT indica ganancia de peso

Fuente:

The Bitumen Roofing Industry - A Global Perspective - March 2011 ; ARMA y otros

Tabla 2.10. Inspecciones típicas de asfaltos árabe saudís empleados en USA para techos [9]

Pruebas	Método ASTM	Asfaltos SR		Asfaltos Oxidados	
		Bitumen base para modificarlo con polímero	Carga para Oxidar (roofer's flux)	Saturante de tejamaniles (shingles)	Recubrimiento de tejamaniles (shingles)
Punto de Ablandamiento, °F	D36	42	37	54	85
Penetración, mm/10	D5	162	310	53	17
Viscosidad a 149°C (cps)	D 4402	150	95	313	2135
Pérdida por calentamiento a 163°C (%)	D6	0,084	0,165	0,009	0,01
RFTOT a 163°C (%)	D 2872	0,066	0,2991	-0,073	-0,028
Flash point Copa abierta, °C	D 92	318	318	335	332

Nota:

Los asfaltos oxidados reportados provienen de la carga listada

Valor negativo en el RFTOT indica ganancia de peso

Fuente:

The Bitumen Roofing Industry - A Global Perspective - March 2011 ; ARMA y otros

2.2. La composición del asfalto y su variación con la oxidación.

2.2.1. Los componentes o fracciones de los asfaltos.

Químicamente los asfaltos son una mezcla termoplástica de hidrocarburos de elevado peso molecular, con pequeñas cantidades de compuestos de azufre, nitrógeno y oxígeno y trazas de metales como vanadio, níquel y otros.

Debido a la complejidad de los hidrocarburos no se puede realizar una identificación exacta. Una usual forma de definir constituyentes, es segregarlos del asfalto por cromatografía con adsorción/desorción selectiva o por extracción por solventes para luego identificar grupos químicos en cada uno de ellos por técnicas instrumentales.

Una clasificación muy común es aquella que identifica cuatro tipos de constituyentes según el método ASTM D 4124-09 “Standard Test Method for Separation of Asphalt into Four Fractions” [53]:

- **Asfaltenos:** Se identifican por ser insolubles en alcanos o solventes alifáticos.
- **Saturados:** Son aquellos que no son adsorbidos en alúmina calcinada CG-20 después de una percolación con alcanos. Son totalmente solubles en hidrocarburos alifáticos ligeros y los aceites blancos.
- **N-aromáticos (Aromáticos Nafténicos):** Se identifican porque son adsorbidos en alúmina calcinada CG-20 en la presencia de n-heptano y desorbidos empleando tolueno, después de haber removido la fracción Saturados.
Son también solubles en mezcla benceno-acetona y totalmente solubles en solventes alifáticos ligeros. No son adsorbibles en arcilla.
- **P-aromáticos (Aromáticos Polares):** Son adsorbidos en alúmina y CG-20 desorbidos con una mezcla tolueno-metanol (50:50 en vol) y tricloroetileno. Son también solubles con la mezcla benceno-acetona pero insolubles en tolueno puro. La arcilla también adsorbe a estos componentes.

Se suele agrupar como “Aceites” a los componentes N-aromáticos y Saturados y denominar “Resinas” a los P- aromáticos.

Los “Petrolenos” o “Maltenos” agrupan esencialmente a los N-aromáticos, Saturados y P- aromáticos. Representan las fracciones de asfalto que son solubles en n-alcanos (en algunos casos alcanos ramificados) en el rango n-C₅ a n-C₁₀, siendo el solvente más común el n-heptano.

Antiguamente se identificaban tres tipos de constituyentes: los asfaltenos, los aceites (saturados más n-aromáticos) y las resinas (p-aromáticos). Esta clasificación resulta muy conveniente cuando se preparan diagramas triangulares de composición de asfaltos (Hubbard and Stanfield ,1948) [1].

Traxler y Schweyer (1953) [1] desarrollaron otro sistema similar separando al asfalto en asfálticos (asfaltenos y resinas o polar aromáticos), parafínicos (saturados) y cíclicos (equivalentes a n-aromáticos).

Otras clasificaciones que se han dado identificaban los siguientes componentes [20]:

- Insolubles en hexano, que equivaldría aproximadamente a la fracción asfaltenos.
- Resinas duras y Resinas Blandas, que equivaldría aproximadamente a los p-aromáticos o resinas.
- Aceites y Ceras, que equivaldría aproximadamente a los n-aromáticos y saturados, ó aceites.

Hughes [54] identificó además de asfaltenos aceites y resinas, una fracción insoluble en benceno que es la formada en asfalto envejecido y a la que le atribuye la pérdida de plasticidad del asfalto. Supone que se forma por reacción entre los asfaltenos y las resinas o por reacciones de polimerización en los asfaltenos. Esta fracción podría estar muy cerca de definirse como un carboide.

Chelton y Traxler (Fifth World Petroleum Congress, V, 247,1959) [1] desarrollaron un sistema complejo de fraccionamiento del asfalto que consideraba cromatografía, difusión térmica y extracción por solventes e índices de refracción para obtener alrededor de 40 fracciones de asfaltos las cuales luego fueron analizadas en su composición química.

2.2.1.1. Asfaltenos

Son hidrocarburos sólidos con el mayor peso molecular en el asfalto (peso molecular de 1 000 a 2 500) y están conformados por la condensación de anillos aromáticos y nafténicos unidos por cadenas metilénicas. Se encuentran dispersos en la masa asfáltica en una estructura coloidal tipo SOL (dispersión de micelas con libre movimiento de las mismas, de comportamiento y flujo viscoso) o tipo GEL (micelas fijas en la masa asfáltica por fuerzas de atracción que confieren a la masa asfáltica un comportamiento visco-elástico) [14].

Los asfaltenos son solubles en tetracloruro de carbono (CCl_4) y disulfuro de carbono (CS_2) pero son insolubles en hidrocarburos alifáticos ligeros. Esta propiedad se emplea para separarlos como la fracción asfáltica insoluble en el corte C_3 - C_7 (propano-heptano) mientras que a la fracción soluble se le denomina maltenos o petrolenos, aceite deasfaltado (DAO) o fracción no asfáltica y está constituida por hidrocarburos de menor peso molecular y relación C/H lo que explica su solubilidad.

Los asfaltenos son los principales responsables de las propiedades viscosas del cemento asfáltico, proporcionando alta. Contribuye junto con los n-aromáticos a la mejor (más baja) susceptibilidad térmica.

Conjuntamente con los asfaltenos y en el caso de estar presentes se insolubilizan en presencia de solvente ligeros C_3 - C_7 los siguientes compuestos [14]:

-Carbenos, presentes en el orden del 0,2% o más en el caso de asfaltos oxidados. Se reconocen por ser solubles en CS_2 pero insolubles en Cl_4C .

-Carboides, que son los compuestos más insolubles y de mayor relación C/H. Al no tener propiedades ligantes se les clasifica como "no-bitumen". Su contenido alcanza 2% en los asfaltos de craqueo pero están presentes en los asfaltos reducidos, oxidados y de extracción por solventes.

Se les reconoce por ser insolubles tanto en CS_2 como en Cl_4C .

Un esquema que se cree define la estructura general de un asfalteno se muestra en la Figura 2.9

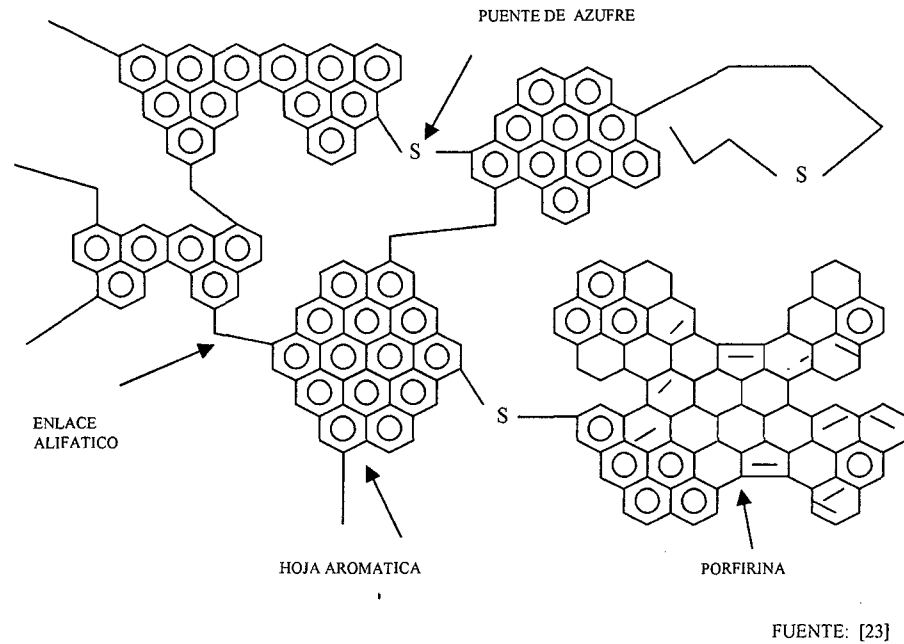


Figura 2.9. Supuesta estructura molecular del asfalto

2.2.1.2. Saturados

Son hidrocarburos parafínicos saturados. líquidos o semisólidos con pesos moleculares entre 300 y 700.

Los de mayor peso molecular son las "ceras" o "parafinas" (waxes).

No contribuyen a las características deseables del cemento asfáltico, actuando como ablandadores y afectan negativamente la adhesividad del cemento asfáltico sobre los áridos.

Su alta concentración favorece la sinéresis, es decir la exudación espontánea de líquido y contracción con la estructura gel del cemento [14]

Están presentes típicamente en el rango de 12% a 50% según el K_{UOP} del crudo de procedencia y la calidad de la reducción (destilación al vacío o extracción) a que éste se someta.

La viscosidad y la penetración del asfalto son muy sensitivas al contenido de saturados [14].

2.2.1.3. Aromaticos-naftenicos (N-aromaticos).

Son hidrocarburos líquidos que poseen estructura molecular mixta aromática-nafténica sin grupos polares con pesos moleculares del orden de 600.

Contribuyen al asfalto dándole plasticidad y son responsables de la buena susceptibilidad térmica y propiedades físicas de los asfaltos.

A medida que se reduce la penetración de un asfalto por un mayor porcentaje de destilación, destilan no sólo los saturados sino también los aromáticos-nafténicos lo cual se puede evidenciar por una reducción en el número de neutralización del residuo ocasionado por la separación de los ácidos nafténicos pesados.

Se agrupan a los N-aromaticos y a los Saturados en un solo componente denominado Aceites.

2.2.1.4. Aromáticos-polares (p-aromáticos)

Son hidrocarburos poliaromáticos o policondensados, con grupos polares e incluyen a las denominadas resinas duras o de alto peso molecular. Son sólidos o semisólidos con pesos moleculares del orden de 1500 y se encuentran coloidalmente dispersos al igual que los asfaltos y/o en suspensión plastificada por los saturados y aromáticos-nafténicos.

Son parcialmente solubles en propano incrementando su solubilidad en alifáticos de mayor peso molecular.

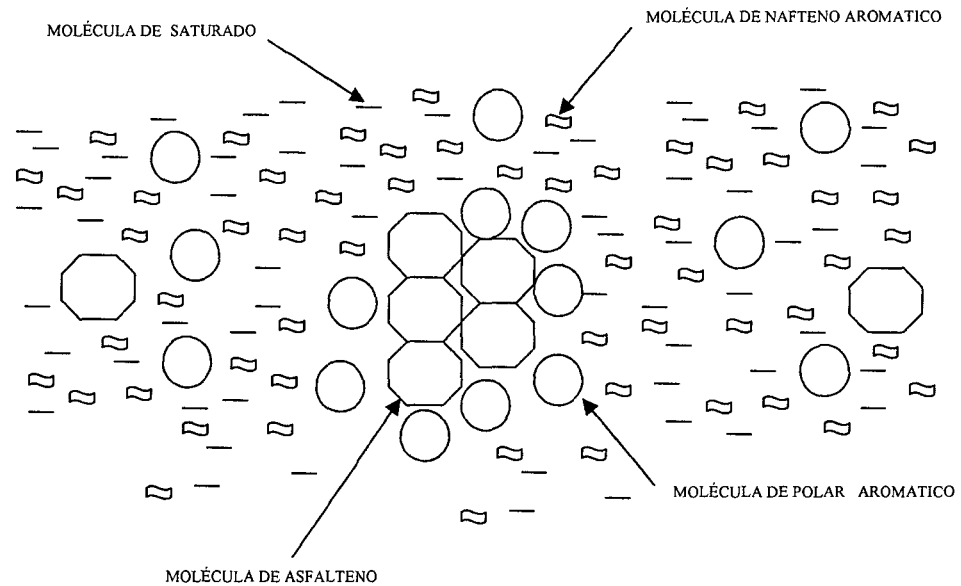
Son precipitables con ácido sulfúrico. Estos componentes contribuyen a la buena peptización de las mezclas de asfaltos y son responsables de la alta ductilidad del cemento asfáltico. Afectan sin embargo negativamente a la susceptibilidad térmica (la incrementan). Estos componentes por ser sólidos al igual que los asfaltos se concentran en el residuo de la destiladora de vacío [14].

Se les conoce también con el nombre de Resinas.

2.2.2. El asfalto como sistema físico. La estructura coloidal.

El asfalto es considerado como una suspensión coloidal de hidrocarburos. Los asfaltos se encuentran suspendidos en un aceite matriz denominado

"componente aceitoso". Los hidrocarburos de peso molecular intermedio (esencialmente hidrocarburos p- aromáticos) o resinas ejercen la función de medio estabilizante que mantiene a los asfaltenos en suspensión estable.



FUENTE: [23].

Figura 2.10. Estructura molecular de un asfalto (miscela asfáltica)

De esta manera los asfaltenos y los p-aromáticos constituyen la fase dispersa y el medio continuo o dispersante lo constituyen los hidrocarburos saturados y n-aromáticos [14].

2.2.2.1. Estado coloidal tipo sol.

En el estado coloidal tipo "SOL" la dispersión de miscelas y su libre movimiento da lugar a un estado de suspensión líquida con comportamiento y flujo viscoso tipo newtoniano, que no tiene características elásticas.

El alto contenido de asfaltenos, su buena dispersión así como la mayor aromaticidad de los maltenos presentes favorecen este tipo de estado coloidal.

Los asfaltenos en los cuales predomina la condensación de anillos aromáticos-nafténicos con pocas cadenas metilénicas de unión o laterales tienden al estado sol.

Los asfaltenos se peptizan en mayor grado según el mayor contenido de resinas y aceites y su aromaticidad, mejorando la dispersión de miscelas y conduciendo al mantenimiento del estado tipo sol a mayores temperaturas sin producirse su transformación al estado gel (gelación).

La peptización permite un retardo en la formación de agregados, retardando el incremento de la viscosidad mediante la saturación de las fuerzas de adsorción.

Se ha determinado que la estructura Sol en asfaltos corresponde a Índices de Penetración (*IP*) entre -2 y +2 [14].

2.2.2.2. Estado coloidal tipo gel

Corresponde a un estado de suspensión coloidal estructurada en el cual las miscelas sólidas están fijas en la masa asfáltica por fuerzas de atracción natural, lo cual confiere a la masa un comportamiento intermedio entre líquido y sólido o "comportamiento viscoelástico" en el cual el material fluye en forma viscosa pero a la vez exhibe propiedades elásticas como almacenamiento de energía por deformación con relaciones esfuerzo-deformación.

Los asfaltos tipo gel exhiben comportamiento tixotrópico con rompimiento de la estructura por vibración o movimiento y recomposición de la misma al cese de la perturbación.

El estado gel se da cuando el contenido de maltenos o la naturaleza parafínica de los mismos es mayor.

Así mismo los asfaltenos con mayor proporción de cadenas metilénicas de unión o laterales, respecto a los anillos aromáticos y nafténicos condensados, tienden al tipo gel.

Los asfaltos tipo gel se caracterizan por tener *IP* mayores a +2, dando una mayor penetración que los del tipo Sol, a un *PA* dado.

La penetración y el punto de ablandamiento del asfalto dependen del tipo y cantidad de asfaltenos mientras que las resinas imparten ductilidad.

Alteraciones en el tipo o cantidad de los constituyentes originan cambios en las propiedades de los coloides.

La separación por solventes constituye un procedimiento industrial para realizar tales cambios ya que permite realizar extracciones selectivas de los componentes del asfalto [14]

Las mezclas que posteriormente se realicen entre los componentes derivados del asfalto o empleando varios tipos de asfalto deben ser hechas con gran precaución para evitar la formación de sistemas coloidales indeseables [55].

En general mientras que los asfaltos reducidos son sistemas que exhiben propiedades de flujo considerablemente viscoso, los asfaltos oxidados tienen una estructura interna que les da características plásticas.

2.2.3. Cambios en los porcentajes de las fracciones identificadas con la oxidación.

En la oxidación de asfalto ocurren cambios en los porcentajes de componentes identificados en un asfalto.

Generalmente una conversión simultánea de constituyentes denominados Aceites (naftenicos-aromaticos y saturados) a Resinas (aromaticos-polares) y de Resinas a Asfaltenos, de lo cual resulta una elevación del peso molecular promedio y a altas temperaturas de Asfaltenos a Carbenos y Carboides.

Estas conversiones dependen del crudo origen del asfalto.

Existe abundante información bibliográfica acerca de estos cambios.

La Figuras 2.11 a la 2.12 agrupan la data de variación de Resinas + Aceites en función del punto de ablandamiento desde diferente fuentes abarcando una variedad importante de crudos y asfaltos [20,42,54].

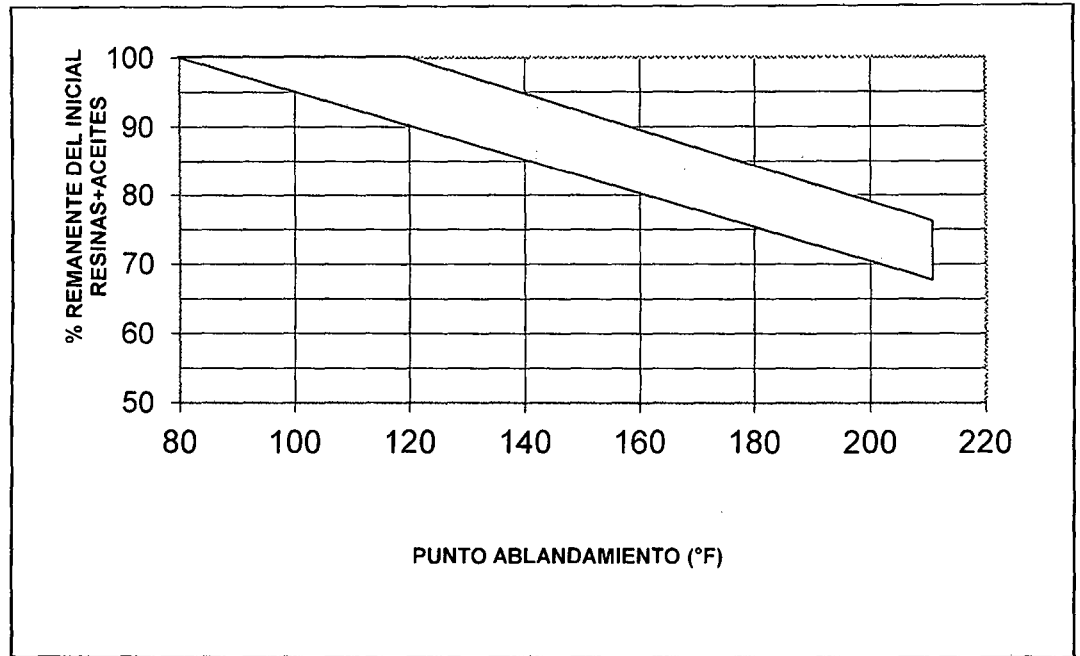


Figura 2.11. Rangos de Reducción de Resinas más Aceites por oxidación

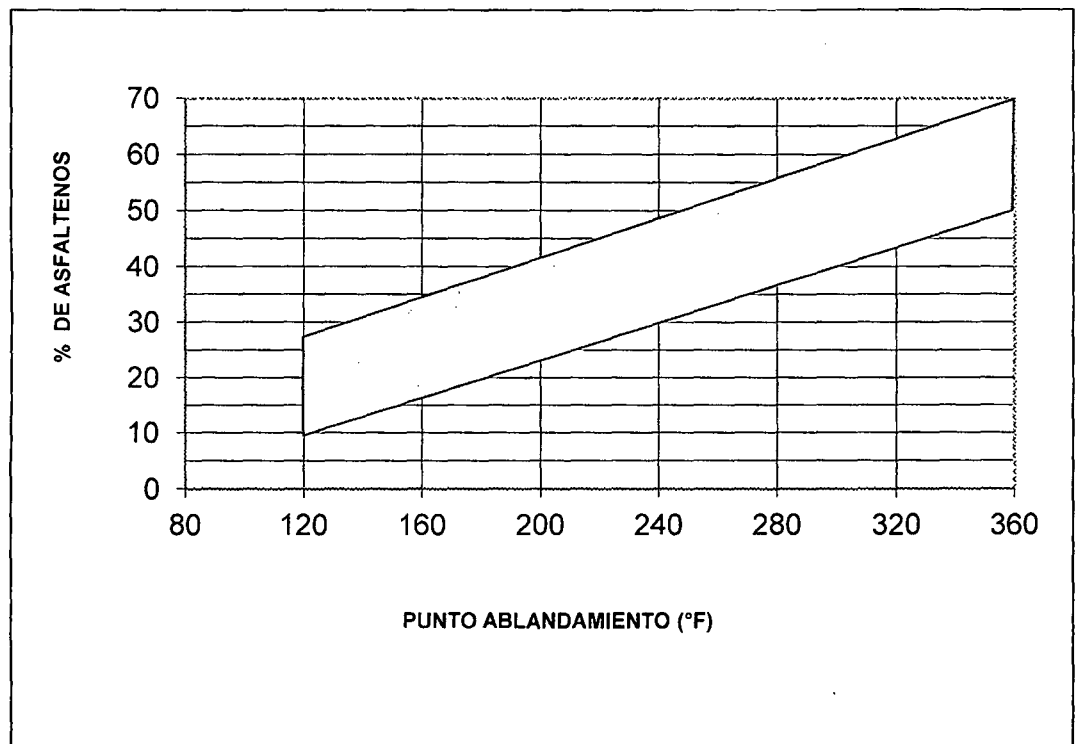


Figura 2.12. Rangos de Incremento de Asfaltenos por oxidación

Trabajos adicionales referentes al cambio de las fracciones con la oxidación se resumen en el Anexo "B".

2.2.4. Cambios químicos durante la oxidación.

Varios autores [20,56,57] afirman que la mayor alteración de la carga durante la oxidación a altas temperaturas en las que convencionalmente se lleva a cabo la oxidación industrial (mayor a 450°F), consiste en la deshidrogenación y decarbonización de ciertos constituyentes del asfalto lo que conduce a la evolución de agua y dióxido de carbono. La deshidrogenación puede consumir más del 50% del oxígeno que reacciona con el asfalto.

Estos mismos autores y otros citados por Holmgren [13] (Katz) afirman que la adición del oxígeno al asfalto que se oxida es muy pequeña cuando se compara con el oxígeno alimentado y la carga se endurece esencialmente debido a la formación de nuevos enlaces entre carbonos, grupos carbonilo, carboxilo e hidroxilo.

2.2.4.1. Consumo de oxígeno durante el proceso de oxidación

Holmgren [13] realizó estudios de oxidación de asfalto balanceando en cada experimento el consumo de oxígeno en el proceso.

La cantidad de oxígeno usado que denominó "utilización de oxígeno" fue la diferencia entre el oxígeno alimentado y el oxígeno saliendo del oxidador. Esta diferencia, representa al oxígeno consumido por las reacciones químicas durante el proceso, incluyendo el oxígeno que pasó a conformar las moléculas del asfalto oxidado, el consumido para la generación de CO_2 y OH_2 en los gases de salida y aquel que estimó está conformando los otros productos aceitosos y acuosos que son arrastrados por los humos que abandonan el oxidador y que fueron precipitados electrostáticamente en su experiencia.

La diferencia entre la cantidad total de oxígeno alimentado al oxidador y la suma del oxígeno más el oxígeno equivalente (en forma de productos) saliendo del oxidador, es el que denominó "oxígeno no contabilizado" o "pérdida de oxígeno". Este "oxígeno no

contabilizado” incluye al oxígeno que pasó a conformar las moléculas del asfalto oxidado y los equivalentes de probables cantidades de compuestos oxigenados no determinados en los humos precipitados o hasta en el gas de salida (excepto CO_2 y OH_2).

Holmgren calculó que el “oxígeno no contabilizado” podría estar ente 0% y 55% (rango máximo) del promedio del “oxígeno utilizado” (Tabla 2.18).

Tabla 2.11. lb_m de oxígeno consumido por lb_m de asfalto en la oxidación (utilización de oxígeno) y lb_m de oxígeno perdidas por lb_m de asfalto (incluye las incorporadas al asfalto oxidado) – Holmgren [13] .

Asfalto	Utilización de Oxígeno	Total de Perdidas de Oxígeno			
	$\text{lb}_m \text{O}_2/\text{lb}_m$ Asfalto	$\text{lb}_m \text{O}_2/\text{lb}_m$ de Asfalto			% del Utilizado
	Promedio	Minimo	Máximo	Promedio	Promedio
TA-1023-2	0,075	-	0,0540	0,0320	43%
TA-1024	0,025	-	0,0160	0,0060	24%
TA-1025	0,037	-	0,0190	0,0110	30%
TA-1026	0,100	0,0200	0,0520	0,0350	35%

Holmgren (1954) para asfaltos oxidados hasta un punto de ablandamiento de 200°F.

El oxígeno alimentado acumulado, al final de cada oxidación, varió en sus experiencias entre 0,100 - 0,350 $\text{lb}_m \text{O}_2/\text{lb}_m$ de asfalto para la muestra más estudiada (TA-1023-2) por lo que el oxígeno utilizado estuvo en el orden del 33% del alimentado.

Holmgren también notó que el consumo de oxígeno va disminuyendo conforme aumenta el punto de ablandamiento. (Tabla 2.12).

Holmgren planteó que las reacciones principales fueron la deshidrogenación, la decarbonización y reacciones de “polimerización” para justificar el incremento en la dureza del material. Mayor información respecto a los consumos de oxígeno de las experiencias de Holmgren se reportan en el punto 2.6.3.2. y en el Anexo “C”.

Tabla 2.12. Consumo de Oxígeno en función del cambio en el Punto de Ablandamiento – Holmgren [13]

Asfalto	Punto de Ablandam. original °F	Cambio en el Punto de Ablandamiento °F	Utilización de Oxígeno** lb _m O ₂ /lb _m Asfalto	Consumo de Oxígeno por °F de pto. de ablandamiento lb _m O ₂ /lb _m Asfalto/°F
TA-1023-2	70***	30	0,034	0,00113
		80	0,061	0,00076
		130	0,075	0,00058
TA-1024	100	50	0,014	0,00028
		100	0,025	0,00025
TA-1025	98	52	0,023	0,00044
		102	0,037	0,00036
TA-1026	73*	27	0,044	0,00163
		77	0,079	0,00103
		127	0,100	0,00079

* Cambio en consistencia del asfalto original

** Oxígeno acumulativo requerido para el cambio dado en el punto de ablandamiento

*** Estimado por extrapolación de valores de curvas de Punto de Ablandamiento versus tiempo de reacción a tiempo cero

Las características de los asfaltos probados por Holmgren se resumen en la Tabla 2.13

Tabla 2.13. Características de cargas probadas por Holmgren [13]

PROPIEDADES DE RESIDUOS ASFALTICOS				
Muestra	TA-1023-2	TA-1024	TA-1025	TA-1026
Identificación	Gulf Coast Naphthenic	East Texas	East Central Texas	South Texas Heavy
Densidad a 60°F	0,9670	1,0215	1,0203	0,9908
Viscosidad, Saybolt Fural Segundos, 210°F	106	85
Punto de Ablandamiento, °F	70*	100	98	73*
Penetración, 77°F	227	283
* Estimado por extrapolación de valores de curvas de Punto de Ablandamiento versus tiempo de reacción a tiempo cero				

2.2.4.2. Calores de reacción en el proceso

Smith y Schweyer [58] estimaron calores de reacción para la oxidación de asfalto.

Calcularon el calor liberado por libra de asfalto por °F de cambio de punto de ablandamiento para cuatro asfaltos estudiados, verificando que decrece con el incremento en el punto de ablandamiento para todos los casos, verificando el comportamiento de las experiencias de Homgren [13] que está asociado al menor consumo de oxígeno cuando el punto de ablandamiento se va incrementando.

Este calor le denominó calor diferencial de reacción y fue calculado como la cantidad de calor liberado por libra de carga de asfalto sobre un cambio incremental en el Punto de Ablandamiento.

Estos valores luego fueron ploteados contra el Punto de Ablandamiento, tal que al integrar el área bajo la curva obtuvieron el calor integral de reacción. Las características de las muestras son las siguientes:

Tabla 2.14. Características de Asfaltos probados por Smith y Schweyer [58]

	Gulf Coast Naphthenic Residuum	South Texas heavy asphaltic base Residuum	Coast Central Texas Residuum	East Texas Asphalt base Residuum
Identificación	S-310	S-118	S-120	S-117
Gravedad Específica, 60/60°F	0,967	0,979	1,017	1,022
Viscosidad Cinemática, cstokes, 210°F	289	153	1345	1633
Penetración, 77°F	muy suave	muy suave	195	227
Punto de Ablandamiento, °F	79,3	71	101	106,5
Component Analysis (a)				
Asfálticos, %	16,7	6,9	37,6	43,0
Saturados, %	64,8	46,1	37,1	38,8
Cíclicos. %	18,2	47,1	25,3	18,2

(a): Método de Traxler y Schweyer (Oil & Gas Journal, vol 32, 158, 1953)

Los asfaltos con los PA más bajos (S-310 y S-118) muestran los más altos calores diferenciales los cuales decrecen rápidamente hasta un PA

de aproximadamente 125°F para luego decrecer gradualmente. Los otros asfaltos (S-117 y S-120) muestran un decrecimiento gradual con el PA. Para puntos de ablandamiento por encima de 150°F la pendiente de las cuatro curvas - Calor de reacción vs PA- es la misma pero la magnitud en los asfaltos S-118 y S-310 es mayor (aproximadamente 0,35 Btu .lb_m⁻¹ .°F⁻¹).

El calor integral de reacción para un soplado hasta un PA de 250°F fue cercanamente idéntico para los S-118 y S-310 de aproximadamente 260 Btu.lb_m⁻¹ de asfalto mientras que los otros dos exhibieron valores sustantivamente más bajos (85 Btu .lb_m⁻¹).

Smith [59] volvió a estudiar los calores de reacción pero expresándolos por moles de oxígeno consumido en la oxidación, a fin de poder hacer inferencias sobre las reacciones que podrían darse en el proceso.

Smith encontró que los calores de reacción para las muestras evaluadas varió entre -61 y -72 kcal/g.mol de oxígeno reaccionado, dependiendo del tipo de asfalto y en menor extensión de la temperatura de soplado. No observó que los calores de reacción variaran con el rango del punto de ablandamiento.

Tabla 2.15. Características de Asfaltos probados por Smith [59]

	East Texas Asphaltic Residuum	Gulf Coast Naphthenic Residuum	West Texas New Mexico Residuum
Identificación	S-62-2	S-62-3	S-63-3
Gravedad Específica, 60/60°F	1,015	0,957	1,010
Viscosidad Cinemática, Stokes, 210°F	12,3	2,58	12,7
140°F	300	30	405
Penetración, 77°F	275	muy suave	184
Punto de Ablandamiento, °F	98	70	100
Contenido de Azufre, %	3,94	0,66	2,64
Contenido de Oxígeno, %	0,38	0,23	0,71
Component Analysis (a)			
Asfálticos, %	42,0	15,6	36,0
Saturados, %	44,0	68,2	51,0
Cíclicos. %	14,0	17,2	13,0

(a): Método de Traxler y Schweyer (Oil & Gas Journal, vol 32, 158, 1953)

Tabla 2.16. Calores de Reacción (rango bajo de temperaturas) Smith [59]

CALOR DE REACCIÓN DE ASFALTO SOPLADO CON AIRE, TEMPERATURA 460 - 475°F

ASFALTO	CALOR DE REACCIÓN, kcal/g .mol		
	East Texas	Gulf Coast	West Texas
	Asphaltic Residuum S-62-2	Naphtenic Residuum S-62-3	New Mexico Residuum S-63-3
Punto de Ablandamiento 70°F - 100°F		-64,5 -60,9	
Punto de Ablandamiento 100°F- 130°F	-73,2 -71,2	-64,5 -62,7	-68,5 -67,8
Punto de Ablandamiento 130°F - 180°F	-71,0 -71,5	-65,9 -61,4	-71,3 -67,3
Punto de Ablandamiento 180°F - 250°F	-74,0 -71,9	-57,0 -65,5	-69,3 -72,8

Tabla 2.17. Calores de Reacción (rango alto de temperaturas) Smith [59]

CALOR DE REACCIÓN DE ASFALTO SOPLATO CON AIRE, TEMPERATURA 535 - 550°F

ASFALTO	CALOR DE REACCIÓN, kcal/g. mol		
	East Texas	Gulf Coast	West Texas
	Asphaltic Residuum S-62-2	Naphtenic Residuum S-62-3	New Mexico Residuum S-63-3
Punto de Ablandamiento 70°F - 100°F		-61,1 -61,3	
Punto de Ablandamiento 100°F - 130°F	-67,8 -66,4	-60,2 -60,1	-67,4 -68,1
Punto de Ablandamiento 130°F - 180°F	-64,6 -65,8	-60,0 -63,3	-69,9 -68,7
Punto de Ablandamiento 180°F - 250°F	-62,9 -66,6	-63,7 -60,2	-68,5 -67,8

Observó que la mayor composición aromática de un asfalto hace que sus calores de reacción sean más sensibles a la temperatura.

También encontró que la dehidrogenación de enlaces simples a dobles enlaces, especialmente los enlaces simples en anillos nafténicos puede suponer más de la mitad del oxígeno consumido para un residuo nafténico.

El resumen de sus hallazgos se muestra en el siguiente cuadro:

Tabla 2.18. Calores de Reacción (resumen) – Smith [59]

ASFALTO	RESUMEN DE RESULTADOS DE SOPLADO CON AIRE	
	CALOR DE REACCIÓN, kcal/g. mol	
	Temperatura 460 °F- 475 °F	Temperatura 535°F - 550 °F
East Texas Residuum, S-62-2	-72,1	-65,7
Gulf Coast Naphthenic, S-62-3	-62,8	-61,2
West Texas-New Mexico, S-63-3	-69,5	-69,0

Por otro lado mucho interés se ha reportado en:

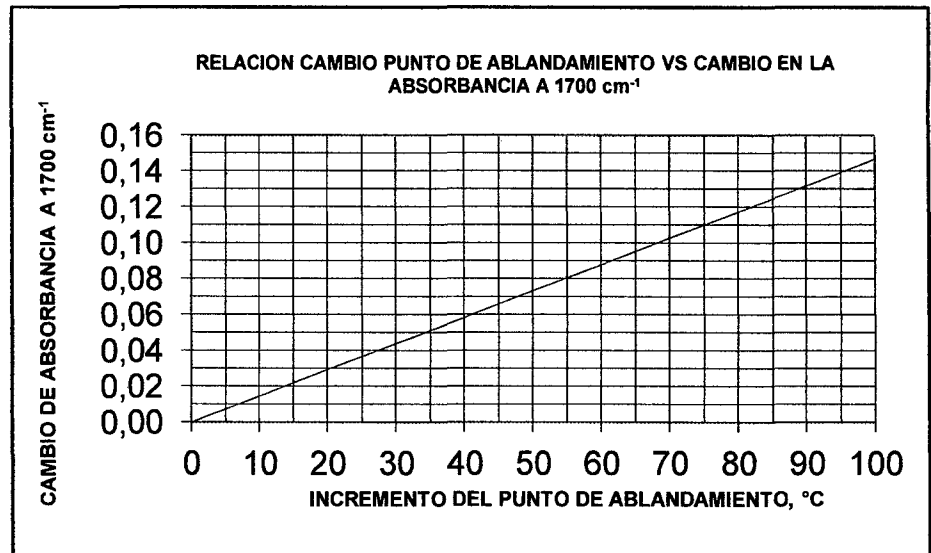
- El análisis elemental de C, H, O, N, S, V en las fracciones y en el asfalto soplado.
- Aromaticidad medida desde el Kuop, Kwatson y API-viscosidad.
- Identificación de grupos químicos funcionales, esencialmente polares y conteniendo oxígeno en su función.

2.2.4.3. Formación de grupos carbonilo y sulfóxidos

Experiencias de Campbell y Wright [60] muestran espectros IR de la carga de asfaltos y de asfalto soplado, reportando incrementos de las absorbancias en las frecuencias relacionadas con los grupos carbonilo (aldehidos, cetonas y ácidos), enlaces tipo R-NO₂ (que no se observan en la carga ni en el asfalto soplado convencional pero sí se observa en los asfaltos soplados con óxidos de nitrógeno), asfaltenos (atribuidas a

la frecuencia 300 cm^{-1} - 900 cm^{-1}), alcoholes (OH libre) e hidroxilos enlazados para un rango de frecuencias entre 625 cm^{-1} y 2000 cm^{-1} .

Estimó una relación directa entre el PA y el cambio en la absorbancia alrededor de $1,700\text{ cm}^{-1}$ por la formación de grupos carbonilo (Figura 2.13).



Fuente: Campbell & Wright (1965), Oxidation of asphalt flux with oxides of nitrogen [60]

Figura 2.13. Relación cambio punto de ablandamiento vs cambio en la absorbancia a 1700 cm^{-1}

Según el resumen de Vargas y Reyes [22], Lin (1995) concluyó que el envejecimiento de asfaltos convencionales resulta del crecimiento del grupo carbonilo y que esta reacción produce asfaltenos, lo que endurece el material.

Harrington y Ball [61], Petersen y otros [62], Dorrance [63] y muchos otros autores más identifican la formación de los grupos carbonilo como el cambio químico más importante y también identifican la formación de grupos sulfóxidos. Los sulfóxidos después de un incremento inicial sustantivo tienden a decrecer debido a que no tienen estabilidad térmica. Se forman rápidamente y alcanzan una concentración de estado estacionario la que es dependiente de la temperatura.

Un estudio muy interesante de Mill y otros [64] relativo a los patrones de oxidación para asfaltos define y aclara la oxidación a grupos carbonilo y formación de sulfóxidos, determinando que la oxidación del asfalto es principalmente oxidación molecular sin la participación de radicales libres y que sólo el azufre de los sulfuros alifáticos es oxidado durante la oxidación térmica pero el azufre tiofénico no es sustantivamente afectado por la oxidación.

El mecanismo de oxidación térmica del azufre parece incluir un intermedio peróxido cuya formación es independiente del azufre del asfalto.

La reacción de azufre alifático con el oxígeno es muy rápida. La oxidación continúa después de haberse agotado el azufre alifático para la formación, a partir de allí acelerada, de carbonilos. Esto se explica porque el azufre de sulfuro actúa como un inhibidor redox interno que limita la formación de carbonilos desde el peróxido intermedio.

En el trabajo de Hughes [54] la fracción insolubles en benceno que logró identificar variaba su contenido de oxígeno desde 10.2% hasta 7.6% cuando la temperatura de prueba se variaba desde 260°F hasta 400°F y variaciones en el contenido de azufre desde 1,3% a 1,7% respectivamente lo que demuestra la importancia de la temperatura direccionando las reacciones que cambian las características de las fracciones.

También Mill y otros [64] reportan que entre 60°C y 130°C el asfalto no reacciona en ausencia de oxígeno, aunque a partir de los 150°C en similar condición pueden darse reacciones no oxidativas y que las interacciones de los productos de oxidación con grupos polares en el asfalto lleva a grandes cambios en las propiedades físicas del asfalto como por ejemplo la viscosidad.

Además por los estudios de Harrington y Ball así como de lo de Petersen y demás estudios citados se concluye que la temperatura de oxidación tiene influencia sobre los compuestos formados por oxidación y sobre la velocidad de oxidación.

Información adicional sobre cambios químicos durante la oxidación se muestra en el Anexo "D".

2.2.5. Conclusiones bibliográficas respecto a los cambios químicos y fraccionales de los asfaltos durante su oxidación.

En base a los fundamentos teóricos revisados, podemos concluir de ellos lo siguiente:

- Durante la oxidación del asfalto suceden cambios importantes en las fracciones que lo conforman [1,20,22,47,54 y otros].
- La fase dispersa en la miscela asfáltica (fracciones asfaltenos y polar aromáticos) es la que aglutina la mayor parte de cambios en el asfalto durante el soplado por lo que el estudio de estas fracciones es clave para entender el proceso. La reacción esencial de oxidación se desarrolla en los compuestos polar aromáticos (p-aromáticos) y nafteno-aromáticos (n-aromáticos) que se convierten en asfaltenos. Los asfaltenos cambian también sus características e incrementan su peso molecular. Los saturados sólo tienen un efecto de dilución y no son afectados por la oxidación [22,23,54,65,66,67 y otros].
- Existe en algunos casos la formación de una fracción de insolubles que puede darse como resultado de un craqueo térmico [20,54].
- Es importante la temperatura y de la difusión del oxígeno en la extensión del cambio genérico de las fracciones. [20,54].
- La formación de sulfóxidos y carbonilos (aldehídos, cetonas y anhídridos o ácidos) es la variación más representativa en la oxidación del asfalto sobre todo los últimos. La formación de compuestos oxigenados parte de un intermedio peróxido en una secuencia que abarca desde peróxidos hasta aldehídos y cetonas. Los sulfóxidos son esencialmente formados de azufre sulfuro alifático presente en el asfalto y el azufre aromático no es afectado por la oxidación [21,22,54,60,61,62,63,64,68,69,70].
- Debido a la alta temperatura del proceso convencional de soplado suceden reacciones de decarbonización y dehidrogenación lo que se verifica por la evolución de CO_2 y OH_2 a la salida del oxidador. Estas reacciones tienen

mayor extensión conforme la temperatura de soplado sea más alta [13,20,56,57,59].

- Cierta extensión de craqueo térmico puede resultar durante la oxidación del asfalto al comprobarse en los gases de oxidación el arrastre de hidrocarburos de bajo punto de ebullición, así como también la pequeña formación de carbenos y carboides que se identifican en el asfalto oxidado y que en general podemos definir como material insoluble. Puede suceder notoriamente a temperaturas por encima de los 550°F y se considera como un paso ulterior de oxidación de asfaltenos y resinas [54,59].
- El consumo de oxígeno durante la oxidación depende del flujo de aire. El oxígeno se consume en la formación de CO₂, OH₂, y en otros volátiles en los humos y también en su incorporación a las moléculas de asfalto. Este último consumo es muy pequeño con respecto al total consumido. Kaz [13] indica que durante la oxidación sólo una cantidad igual al 1% del peso del asfalto es el oxígeno que se incorpora a éste. En general, en la oxidación, un orden del 30% del oxígeno alimentado reacciona para formar todos los productos líquidos y gaseosos y de éste, entre 0% y 55% puede quedar incorporado al asfalto [13].
- El consumo de oxígeno durante la oxidación se reduce conforme se incrementa el punto de ablandamiento de asfalto. Particularmente el consumo es alto hasta los 100°F - 140°F de punto de ablandamiento decreciendo más suavemente para más altos valores [13,58,59,71].
- Los calores de reacción (entre -61 kcal/g.mol and -72 kcal/g.mol de oxígeno reaccionado), dependen del tipo de asfalto y de la temperatura de soplado. No se observa que los calores de reacción globales tengan dependencia con el punto de ablandamiento, excepto si se les expresa en calor liberado por cambio incremental en el PA, donde seguirán el patrón de consumo de oxígeno, arriba descrito. A pesar de la variedad de las reacciones de oxidación y su dependencia con varios factores, los calores de reacción son razonablemente proporcionales a los consumos de oxígeno [58,59].

- Suceden también reacciones de polimerización que permiten el incremento en el peso molecular promedio sobre todo de las fracciones asfaltenos. [13,20,59].
- El peso molecular de los componentes del asfalto oxidado puede correlacionarse con las propiedades físicas de punto de ablandamiento y penetración y particularmente incide en la importancia de especies con pesos moleculares de 490 y 2 160 para estas correlaciones [72].
- En general se observa que la temperatura de oxidación afecta sustantivamente la velocidad de oxidación y también actúa en los mecanismos de oxidación generando diferentes especies químicas. Existe evidencia de la fuerte dependencia con los niveles de temperatura de los cambios en los porcentajes y características de las fracciones de asfalto, aunque tales pueden no afectar sustantivamente las propiedades físicas del asfalto.
- En las pruebas y experimentos desarrollados que reportan cambios químicos y en las fracciones del asfalto por oxidación, existe una gran dispersión de las condiciones a las cuales dichas pruebas se han realizado, esencialmente por perseguir diferentes objetivos.

Un gran resumen de los cambios químicos y fraccionales con la ventaja que han sido medidos en plantas comerciales y con una gran dispersión en las fuentes de las cargas de oxidación, las condiciones de proceso y los equipos empleados en la oxidación se reproduce en la Tabla 2.19

La información presentada es tomada de Owens Corning/Trumbull publicada en 1995 [9].

Cada análisis fue hecho sobre la carga al oxidador y el bitumen procesado.

Fue hecho por pares de carga-producto para 16 diferentes plantas. En todos los casos el asfalto oxidado correspondió a un PA de 100°C.

Las pruebas incluyeron análisis elemental, separación por Iatroscan (cromatografía de capa fina), peso molecular aparente por cromatografía de permeación de gel y análisis infrarrojo.

Este grupo de datos representa una gran cantidad de fuentes de crudo y de plantas procesadoras. Los valores promedio de las cargas son comparados con aquellos de los productos.

Tabla 2.19. Composición Química media de cargas y productos de la oxidación industrial del asfalto en USA desde 16 plantas de Owens Corning [9]

Property	Bitumen Inputs (Averages)	Bitumen Coatings (Averages)
Softening Point (°F)	Not measured	211
Penetration @ 77°F (dmm)	Not measured	17
Carbon (%)	85.5	85.3
Hydrogen (%)	10.9	10.5
Oxygen (%)	0.58	0.98
Nitrogen (%)	0.48	0.49
Sulfur (%)	2.55	2.92
Saturates (%)	15.1	15.5
Naphthene Aromatics (%)	34.2	24.0
Polar Aromatics (%)	39.8	40.5
Asphaltenes (%)	10.9	20.0
Number Average MW by GPC	309	442
Weight Average MW by GPC	1716	7715
IR Peak Assignment (IR Peak Wave Nos.)		
Aliphatic carbonyl (1700cm ⁻¹)	0.08	1.74
Aromatic quinines (1600cm ⁻¹)	3.97	5.16
Methylene CH ₂ , methyl CH ₃ (1465 cm ⁻¹)	24.97	23.68
Methyl (1370cm ⁻¹)	5.41	5.34
Aromatic amine (1300cm ⁻¹)	0.26	0.27
Aromatic carbon oxygen (1250 to 1098 cm ⁻¹)	0.39	0.58
Sulfoxide (1030 cm ⁻¹)	0.20	0.21
Alkylated aromatic (870 cm ⁻¹)	1.46	1.45
Total absorption (1810 to 920 cm ⁻¹)	83.35	104.17
Total carbonyl (1810 to 1530 cm ⁻¹)	5.09	11.23

Source: Owens Corning

The Bitumen Roofing Industry –

A Global Perspective:

March, 2011 Asphalt Roofing Manufacturers Association (ARMA), Bitumen Waterproofing Association (BWA), National Roofing Contractors Association (NRCA), Roof Coatings Manufacturers Association (RCMA)

Puede ser visto que los cambios químicos guían el cambio en el PA y la PEN incrementando su contenido de oxígeno en 70%, un 30% de decrecimiento en la fracción de nafteno-aromáticos, el 100% de incremento en los asfaltenos, un incremento sustancial en el peso molecular y un fuerte incremento en el

contenido de carbonilos. La resonancia magnética nuclear confirmó que el incremento en el tamaño molecular se debe a enlaces intermoleculares.

2.3. Cambios en las propiedades de los asfaltos

2.3.1. Las propiedades clave en la oxidación de asfaltos. Variación de la Penetración (PEN) y del Punto de Ablandamiento (PA).

Las especificaciones de asfaltos oxidados se centran esencialmente en las propiedades de Penetración (PEN) y Punto de Ablandamiento (PA).

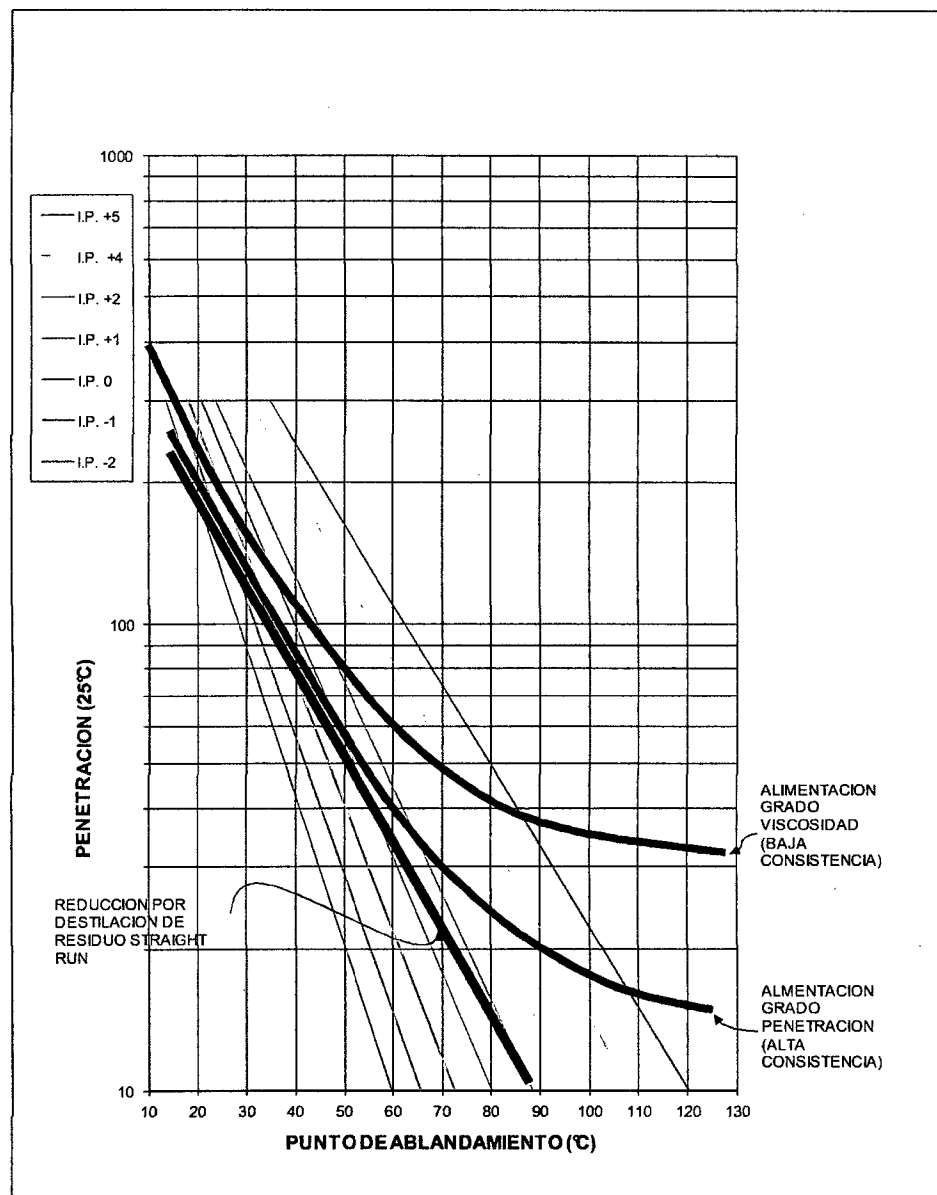


Figura 2.14. Relación General PEN/PA y la variación del índice de penetración

En la Figura 2.14. se muestran curvas genéricas de la variación de la penetración en función del punto de ablandamiento durante la oxidación, comparadas con una curva obtenida de ir reduciendo un residuo asfáltico por destilación, sin oxidar.

La curva más baja representa a un asfalto straight run (SR), es decir, producido por destilación al vacío, donde el punto de ablandamiento más alto que se puede obtener, sin producir cracking térmico en forma extensa, es de 195°F. En esta curva una misma alimentación se procesa en una fraccionadora al vacío haciendo cada vez más exigente el fraccionamiento de tal manera de ir reduciendo progresivamente el valor de la Penetración. Esta curva es esencialmente una línea recta.

Las curvas superiores corresponden a alimentaciones de diferente consistencia que han sido progresivamente oxidadas con aire.

La curva intermedia corresponde a una alimentación de alta consistencia, como por ejemplo una alimentación de 400-500 SSF a 210°F mientras que la curva superior corresponde a una alimentación más blanda, de menor consistencia, como por ejemplo una alimentación de 53 SSF a 210°F.

Muchas veces la curva intermedia o de alimentación de alta consistencia se denomina "Alimentación de Grado Penetración" ya que es tan alta su consistencia que se puede especificar por su valor de penetración a 77°F, por ejemplo en el caso anterior con un valor menor de 300 que es el límite práctico para estas mediciones. La curva superior es convenientemente expresada por su viscosidad y por eso se le llama "Alimentación de Grado Viscosidad".

El hecho de que las pendientes de las curvas PEN/PA, sean en general de mayor valor absoluto para la alimentación de mayor consistencia que para la alimentación de menor consistencia implica una mayor susceptibilidad a los cambios de temperatura de las primeras. Así para una misma PEN el PA de la alimentación de mayor consistencia será menor que el respectivo de la alimentación de menor consistencia.

Luego se concluye que a menor consistencia de la alimentación, se obtiene una más baja (menor) susceptibilidad a la temperatura.

En general se concluye lo siguiente:

- A la misma penetración los asfaltos oxidados muestran un mayor punto de ablandamiento que los asfaltos S-R por lo que tienen una menor susceptibilidad a la temperatura.
- Que se pueden obtener asfaltos con PA tan altos como de 300 °F.
- Al mismo punto de ablandamiento, el material con la más alta penetración exhibe la más baja susceptibilidad a la temperatura, es decir el cambio en la penetración (consistencia) debido a la temperatura es menor. Ésto se observa claramente cuando observamos que los gradientes PEN/PA son más bajos para las cargas más blandas.

Los valores que los asfaltos oxidados exhiban en estas características definirán esencialmente la especificación del asfalto oxidado y serán por ende los parámetros para definir su uso.

2.3.2. Relaciones entre la penetración (PEN) y el punto de ablandamiento (PA).

En la mayoría de los casos se notará que más que el valor individual de cada propiedad resulta importante considerar relaciones de la penetración (PEN) y el punto de ablandamiento (PA) para poder inferir criterios de calidad del asfalto.

Una manera de expresarla sería la relación PA/PEN (°F/(mm/10) ó °C/(mm/10) [21]. Este tipo de relación puede ser muy útil cuando se observa el logro de una especificación de producto. Al respecto se debe considerar lo siguiente:

- Cuanto más alto sea el PA ó más baja sea la PEN el producto será más duro y la profundidad de la oxidación será mayor, lo que correspondería a una alta relación PA/PEN .
- Un asfalto oxidado con bajo PA y alto PEN tiene poco soplado y por lo tanto una alta susceptibilidad a la temperatura, lo que correspondería a una baja relación PA/PEN .

- Probablemente la mejor calidad de un asfalto soplado implique un alto PA para una alta PEN ya que el asfalto será poco susceptible al cambio de temperatura garantizando plasticidad a altas y bajas temperaturas.

Este tipo de asfalto probablemente sea obtenido desde un soplado catalítico y correspondería a un valor medio de la relación PA/PEN .

Cuando se enfoca la investigación del proceso de oxidación en sí, pueden relacionarse la penetración y el punto de ablandamiento de otras maneras, las que podrían tener una utilidad para interpretar la influencia de las variables de proceso de oxidación.

Hemos considerado en esta tesis relaciones PA/PEN que servirán, entre otras, como respuestas a las oxidaciones realizadas en la etapa experimental (ver el punto 4.4.1).

- $(\Delta PA) / (\Delta PEN)$ en $^{\circ}F/(mm/10)$ y que es el cambio en el PA entre el cambio en la PEN observado para un tiempo de soplado. Este tipo de indicador permite observar el cambio relativo de las propiedades desde un valor original de la carga a oxidarse

- $[\ln (\ln PEN / \ln PEN_0)] / [\ln (PA/PA_0)]$. es el logaritmo neperiano de la relación: logaritmo neperiano de la penetración ($\ln PEN$) al logaritmo neperiano de la carga ($\ln PEN_0$) - o sea $\ln [(\ln PEN/\ln PEN_0)]$ - entre el logaritmo neperiano de la relación del punto de ablandamiento al correspondiente de la carga, o sea $\ln(PA/PA_0)$.

2.3.3. Otras propiedades

El $^{\circ}API$ y el Kuop varían en función del PA durante la oxidación, produciéndose un decremento en el $^{\circ}API$ y un incremento en el Kuop [47] es decir se produce un incremento en la densidad del asfalto y una reducción en su carácter aromático.

Esta variación alcanza normalmente una reducción de la gravedad API en dos unidades y el incremento en 2 décimas del Kuop en el soplado de asfaltos comerciales [47].

La viscosidad se incrementa exponencialmente. Otras propiedades que varían son la ductilidad y la adhesión, reduciendo su valor con respecto a los originales de la carga.

Hay algunas propiedades cuya variación debe observarse según el uso específico que se le quiera dar al asfalto oxidado como por ejemplo la solubilidad en ácido sulfúrico (asfalto para sellado de baterías), resistencia a los agentes atmosféricos (uso en asfaltos modificados para pavimentación, fabricación de pinturas, membranas asfálticas para linings y asfalto para impermeabilización de techos), etc. La Solubilidad en Tricloroetileno y Contenido de Cenizas, pueden también ser importantes para ciertas aplicaciones [1,2].

2.3.4. El índice de penetración y la oxidación

El hecho de que la curva semilogarítmica PEN/PA sea una recta para el asfalto SR implica que el gradiente $Ln (PEN)/PA$ es constante, tal como se demuestra en la Figura 2.15

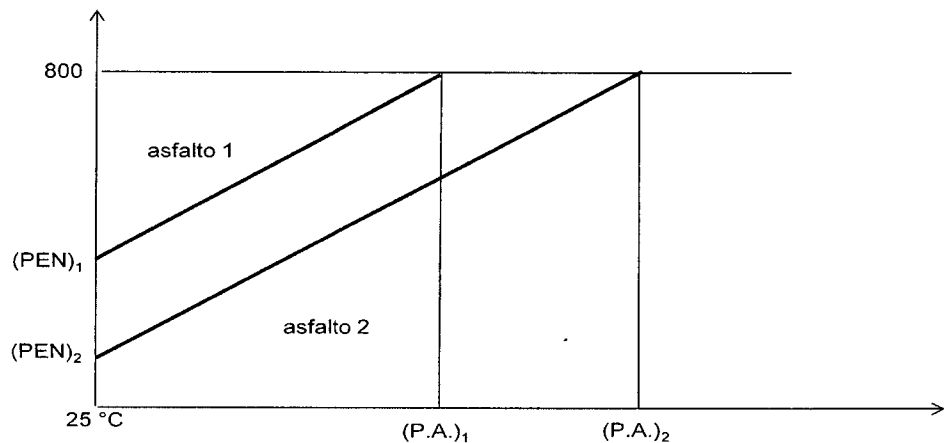


Figura 2.15. Gradiente $Ln (PEN) / PA$

Sean "asfalto 1" y "asfalto 2" dos muestras de asfaltos de igual índice de penetración (igual IP). Entonces si el IP es constante:

$$A = \frac{[\log(800) - \log PEN_{25^{\circ}C}]}{[PA - 25]} \quad (2.9)$$

$$-\log PEN_{25^{\circ}C} = A (PA - 25) - \log (800) \quad (2.10)$$

$$\log PEN_{25^{\circ}C} = [\log (800) + A(25)] - A (PA) \quad (2.11)$$

La ecuación (2.11) corresponde a la gráfica de una línea recta por lo que se demuestra que cuando el IP es constante la gráfica de $\log PEN_{25\text{ }^\circ\text{C}}$ vs el PA es una línea recta.

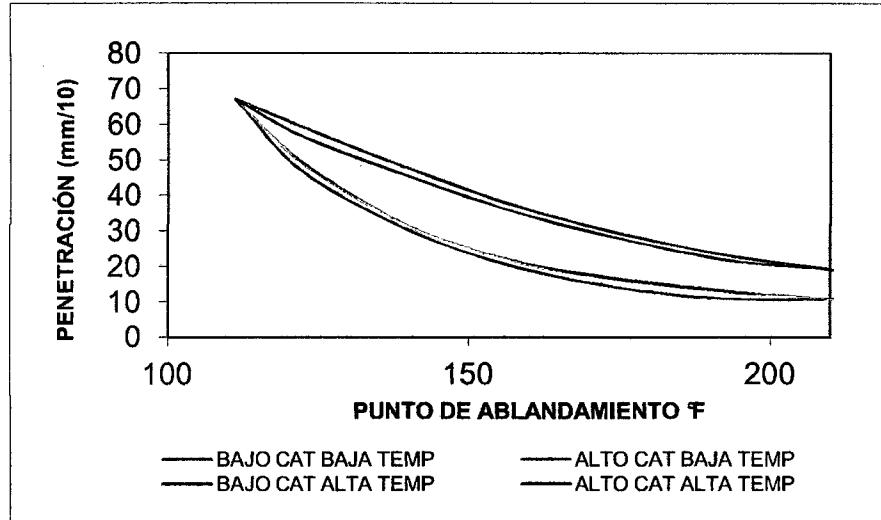
Esto a su vez significa que el IP (Índice de Penetración) es el mismo para cualquier punto de la curva correspondiente al residuo SR de la gráfica 2.14. En ella misma se han graficado las rectas correspondientes a IP constantes desde -1 hasta +5, verificándose como el avance de la oxidación para las curvas de asfalto oxidado implica un incremento en el IP del producto, es decir reduciendo su susceptibilidad térmica.

2.3.5. La adición de catalizadores y la Relación PEN/PA.

Tanto las correspondencias de PA/PEN, así como la velocidad de oxidación pueden controlarse adicionando catalizadores la mayoría de los cuales son sales inorgánicas como P_2O_5 , $FeCl_3$, $ZnCl_2$, O_3Al_2 , $CuSO_4$.

Ellos varían el peso molecular de los asfaltenos producidos y su grado de peptización, aumentando la penetración (disminuyendo la dureza) del asfalto oxidado con respecto al asfalto soplado sin catalizador, para el mismo punto de ablandamiento.

Según Dark [72] cuando el $FeCl_3$ es añadido, los saturados, específicamente los ciclosaturados, que componen el asfalto son involucrados en la reacción de oxidación deshidrogenándose para formar aromáticos los cuales son los mayores contribuidores a los valores de alta penetración, lo que justifica el efecto comentado en el párrafo anterior. Luego los aromáticos formados pasaran a ser asfaltenos. Sin embargo el asfalto oxidado resultante tendrá mayor penetración que el asfalto no catalizado al mismo punto de ablandamiento.



Catalizador pentóxido de fósforo
 Nivel bajo de catalizador 0,10% Nivel bajo de temperatura 450°F
 Nivel alto de catalizador 3,00% Nivel alto de temperatura 500°F
 Elaboración aproximada desde datos originales leídos
 Villavicencio y otros, Oxidación catalítica de asfaltos, 1er. Congreso Latinoamericano de
 Petroquímica, Bariloche, Argentina 1976

Figura 2.16. Efecto del catalizador en la Oxidación de Asfalto

El efecto del catalizador sobre la relación PEN/PA puede interpretarse como un efecto similar al que correspondería el haber reducido la consistencia de la alimentación ya que la curva con catalizador se ubica por encima de la curva original.

Sin embargo como la adición de catalizador no sólo modifica la Relación PEN/PA sino que acelera las reacciones de oxidación, es de esperarse que un PA objetivo se alcance en menor tiempo que el tomaría para una carga de menor consistencia para un similar valor de PEN.

En general realizándose el soplado con un catalizador, se obtiene un producto con mayor penetración y por lo tanto una mayor flexibilidad a temperaturas elevadas para un PA dado [21].

La variación de la PEN con el PA cuando se utiliza catalizador es fuertemente dependiente del nivel de adición de catalizador .

La adición de catalizador como el P_2O_5 se acostumbra aplicar hasta en un 3% de la carga dependiendo de la naturaleza de ésta última y de las características deseadas en el producto final.

2.4. Las variables del proceso de oxidación.

Establecido el objetivo de obtener un asfalto oxidado debemos considerar que la calidad de dicho producto dependerá principalmente de:

- Las propiedades de la Carga, esencialmente definidas por la Gravedad API, Kuop, viscosidad y composición expresada en los componentes definidos anteriormente..
- El grado de Soplado, es decir la extensión de la oxidación a la que se someta la carga. En un proceso batch esencialmente el grado de soplado dependerá del tiempo de oxidación.

Dentro del proceso en sí, establecida una carga y un tiempo de oxidación, las variables importantes en orden de jerarquía son:

- El catalizador si se emplea
- La temperatura de Soplado
- La velocidad de aire (por unidad de volumen o peso de carga)
- La presión en el oxidador
- Variables de Diseño del Oxidador que afectan la intensidad y dirección de la reacción de oxidación, como son parámetros de diseño del distribuidor de aire de oxidación, velocidad y tipo de agitación en el oxidador, recirculaciones de producto en proceso, altura del asfalto en el oxidador, temperatura de ingreso del aire al oxidador, etc.

2.4.1. Efecto general de las variables operativas sobre la oxidación del Asfalto

Se extraen las siguientes afirmaciones del UOP Design Engineer Seminar [47]:

- Oxidando a un mismo nivel de punto de ablandamiento en el producto, conforme el punto de ablandamiento de la carga se hace más alto la penetración del producto será más baja, el porcentaje de pérdida de producto será más pequeño, el tiempo de soplado será menor y la ductilidad será más alta.
- Para una misma alimentación si se desea incrementar el grado de soplado el tiempo de sopado será mayor, la penetración del producto

- será más baja, las pérdidas serán mayores y (para los niveles promedio de oxidación) la ductilidad será menor.
- Al incrementar la temperatura de soplado, para obtener un producto del mismo punto de ablandamiento desde la misma alimentación (carga) el tiempo de soplado será más corto, la penetración será más baja y el porcentaje de pérdidas será mayor.
 - Al incrementar el flujo de aire por unidad de peso de carga, para obtener un producto del mismo punto de ablandamiento desde la misma alimentación (carga) el tiempo de soplado será más corto, la penetración será más alta (en la mayor parte de los casos) y el porcentaje de pérdidas será mayor.
 - Al incrementar la presión en el oxidador, para obtener un producto del mismo punto de ablandamiento desde la misma alimentación (carga) el tiempo de soplado será más corto, la penetración será más alta y el porcentaje de pérdidas será mayor.

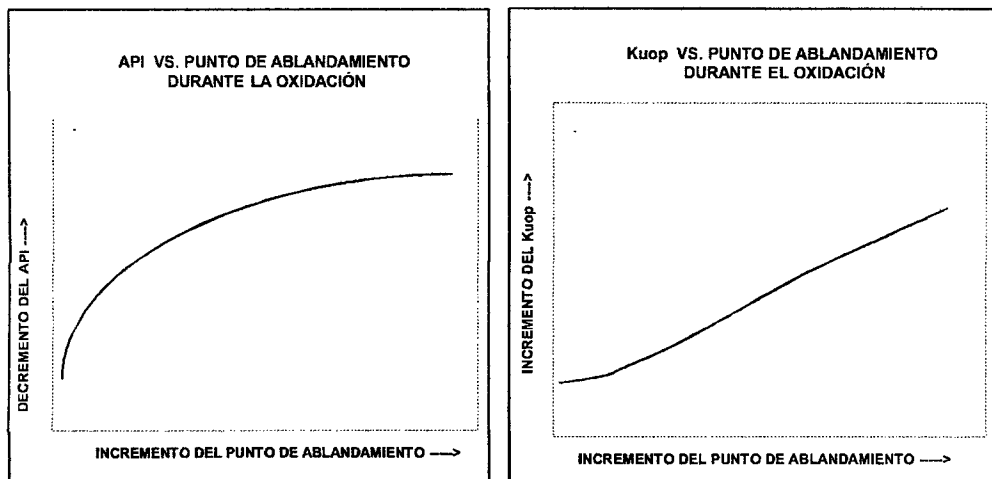


Figura 2.17. Efectos de Variables y su cambio en la Oxidación

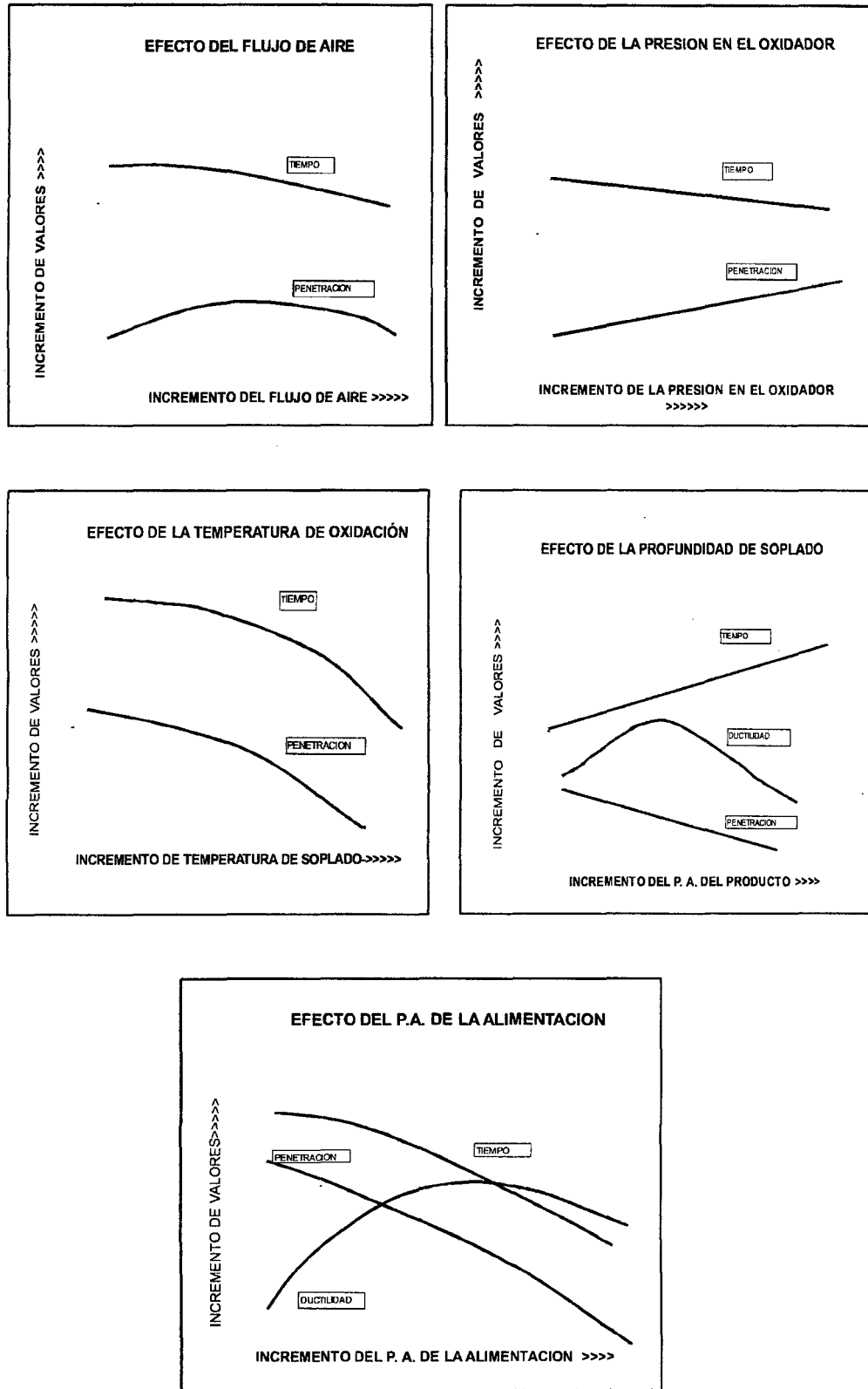


Figura 2.17. Efectos de Variables y su cambio en la Oxidación (continuación)

2.4.2. Las variables importantes durante el proceso

Establecido el objetivo de obtener un asfalto oxidado a partir de una carga disponible para un tiempo de oxidación dado, y establecido si se usará o no catalizador las variables manipulables durante el proceso que quedarían por considerar son:

- Temperatura de Soplado
- El flujo de aire (por unidad de volumen o peso de carga)
- La velocidad de agitación en el oxidador.

2.5. Prácticas usuales de producción comercial de asfaltos oxidados

Para comentar este punto hemos tomado la información de producción de asfaltos en Estados Unidos de América y Europa reportada en el “The Bitumen Roofing Industry – A Global Perspective” March, 2011 [9].

2.5.1. Materias Primas

La carga al proceso de soplado con aire son normalmente residuos de la destilación al vacío de crudos ligeros de bajo contenido de azufre, los que producen bitúmenes menos viscosos comparados a los grados usuales de pavimentación y que son conocidos, a través de la experiencia y la investigación, ser adecuados para tener las propiedades adecuadas después de la oxidación.

Sin embargo no hay una clara delimitación entre los “roofing fluxes” (cargas para la oxidación) y los asfaltos de pavimentación.

En algunos casos éstos pueden corresponder a un asfalto de pavimentación grado viscosidad AC-5 ó un 150/200 o un asfalto grado performance (superpave) como el PG64-22.

Mezclas de bitumen de baja viscosidad con asfaltos de pavimentación y aún residuo de deasfaltado con solvente, son usados como cargas

En Estados Unidos de América la mayoría del asfalto oxidado es producido solamente de asfalto directo. Sin embargo se emplean también gasóleos pesados de alto punto de inflamación (ejemplo “bright stock”) o aceite usado de motor reciclado.

Los productores se aseguran que el punto de inflamación de la carga sea por lo menos 550°F para evitar riesgo de incendio o explosión.

2.5.2. Procesamiento

En Europa la mayoría de la producción es realizada por las propias refinerías de petróleo. En contraste en Estados Unidos de América la producción es hecha por fabricantes que adquieren asfalto SR de las refinerías y al que se le denomina “roofer’s flux” para emplearlo como carga en la oxidación.

El asfalto soplado es producido por inyección de aire a bitumen (asfalto) caliente y controlando la reacción exotérmica que se genera.

Es llevado a cabo en torres verticales o reactores con chaquetas de agua de enfriamiento para un control preciso de la temperatura. Se realiza un control estricto de la polución, que pueden generar los humos que salen del reactor por medio de incineradores y previamente se emplean éstos en sistemas de recuperación de calor para generar vapor de agua o precalentar el asfalto de carga.

Los reactores son denominados “stills” “oxidizers” ó “converters”.

La temperatura, el flujo de aire y el tiempo de la reacción son cuidadosamente controlados.

Los reactores modernos son típicamente de 2,4 m a 3,7 m (8 ft a 12 ft) de diámetro y 9,1 m a 18,3 m (30 ft a 60 ft) de alto, equipados con distribuidores de aire y sin mayores partes internas adicionales.

Su capacidad oscila entre 45 m³ a 150 m³ (12 000 a 40 000 galones) y el proceso es preferentemente realizado por lotes (batch), aunque la operación continua también existe.

El proceso es típicamente corrido a presión atmosférica.

El bitumen es típicamente soplado a temperaturas entre 204 °C a 277 °C (400 °F a 530 °F). El límite superior en la temperatura de la reacción es escogido para permitir el control de la reacción usando agua de enfriamiento, control de formación de sub-productos y mantener una diferencia segura con el punto de inflamación del asfalto.

El flujo de aire ingresado al reactor a través de los distribuidores de aire y que proviene de los sopladores está típicamente en el rango de 0,4 m³ a 1,4 m³ (15

$\text{ft}^3 \cdot \text{min}^{-1} \cdot \text{t}^{-1}$ - pies cúbicos de aire por minuto por tonelada métrica de asfalto a $30 \text{ ft}^3 \cdot \text{min}^{-1} \cdot \text{t}^{-1}$), mientras que la velocidad superficial del gas está generalmente en el rango de 0,06 m/s a 0,15 m/s (0,2 ft/s a 0,5 ft/s). Este nivel de flujo de aire pone al gas y al líquido en la región turbulenta de mezcla lográndose un contacto notable entre las fases reaccionantes.

Varias mejoras al típico proceso descrito arriba (agitación para la dispersión de burbujas, coalescencia periódica, redispersión de aire y reacción presurizada) han sido propuestos Rescorla [71] pero al menos en Estados Unidos de América no ha sido ampliamente adoptado.

Durante el soplado el punto de ablandamiento del bitumen se incrementa aproximadamente linealmente con el tiempo, la viscosidad se incrementa exponencialmente y la penetración decrece asintóticamente.

Oxígeno es consumido por las reacciones que toman lugar en el proceso, resultando humos que típicamente contienen menos de 10% vol. de oxígeno.

El proceso de soplado transcurre a temperatura constante y tiene inicialmente altas velocidades de reacción que luego van decreciendo conforme la reacción procede.

Los humos también contienen hidrocarburos ligeros, dióxido de carbono y agua formada, vapor y sulfuro de hidrógeno.

En adición a las chaquetas de agua, puede haber la adición directa de agua al oxidador para controlar la temperatura. Esto es efectivo pero trae como desventaja el incremento de los humos de salida por el vapor generado y mayor carga de humos al incinerador.

Los tiempos de producción y las temperaturas son determinadas monitoreando las propiedades físicas del bitumen, típicamente el punto de ablandamiento y la penetración. Cuando las propiedades físicas requeridas son alcanzadas se detiene el flujo de aire al oxidador y el producto es bombeado al tanque de almacenamiento.

Hay un gran interés por la adición de catalizadores al proceso que afectan las propiedades físicas y el tiempo de oxidación. De los cientos de compuestos explorados sólo dos, el cloruro férrico y ferroso y el ácido fosfórico o pentaóxido de fósforo, permanecen en uso a la fecha.

El cloruro férrico acelera la velocidad de reacción produciendo una mayor penetración a igual punto de ablandamiento, mientras que el ácido fosfórico impacta las propiedades físicas.

2.6. Estudios cinéticos de la oxidación industrial del asfalto

Holmgren [13] Chelton y otros [73], Rescorla y otros [71], Lockwood [56], Hughes [54], Smith y otros [58,59] y algunos autores más han realizado estudios específicos relacionados con la cinética de la oxidación industrial del asfalto, los calores de la reacción de oxidación y las propiedades del asfalto. Todos ellos fueron realizados sin adicionar catalizador a la oxidación y han sido seleccionados así, dado que las pruebas experimentales en esta tesis tampoco lo han incluido. Los efectos del catalizador han sido discutidos previamente en este capítulo.

Ha sido común expresar la velocidad de oxidación de las relaciones que han definido una cinética para el PA ya que durante el proceso en planta se retiran regularmente muestras para determinación del punto de ablandamiento hasta llegar al valor de especificación del producto. Cabe mencionar que las especificaciones de productos de oxidación de asfalto son más críticas con respecto al punto de ablandamiento que con la penetración, por lo que la primera es normalmente la propiedad controlante.

2.6.1. Experiencias de Hughes

Según Hughes la presencia de un componente insoluble formado en el asfalto oxidado justificaría la rajadura del asfalto de pavimentación después de un tiempo de servicio expuesto al ambiente. En sus pruebas cuando la concentración de este material excedía el 10% en la superficie de la película de asfalto, se iniciaba su ruptura. A este tiempo transcurrido le denominó tiempo de ruptura (TR) y lo relacionó con la temperatura.

Si el tiempo de ruptura es inversamente proporcional a la velocidad de reacción, es decir que representa un tiempo de una cantidad constante de reacción:

$$\ln (TR) = -\ln k + constante \quad (2.12)$$

$$\ln (TR) = \frac{E_a}{RT} + constante \quad (2.13)$$

Donde:

TR = Tiempo de ruptura de la película

k = Constante cinética de reacción

E_a = Energía de activación de Arrhenius

R = Constante de los Gases

T = Temperatura absoluta

De la data experimental identificó cuatro rangos de temperatura y encontró cuatro pendientes que asociadas a la E_a resultaron ser:

Entre 200 y 275 °F 25 kcal/g.mol

Entre 300 y 375 °F 9 kcal/g.mol

Entre 400 y 450 °F 32 kcal/g.mol

Entre 450 y 500 °F 9 kcal/g.mol

Sugiriendo tres mecanismos de velocidad controlante:

Por debajo de 300 °F la descomposición de peróxidos; entre 300 °F y 375°F y por encima de 450°F la difusión de oxígeno es el controlante dados los bajos valores de la energía de activación y entre 375°F y 450°F las reacciones de dehidrogenación.

2.6.2. Experiencias de Holmgren

Holmgren estudió la cinética de la reacción, el mecanismo de la reacción y el “scale up” de la relación cinética a unidades comerciales continuas.

La reacción de oxidación puede ser considerada como una operación de absorción de gas en la cual una reacción ocurre. La reacción puede ocurrir en la interfase o en los films de líquido o gas adyacentes a la interface en función del orden de la reacción, la solubilidad del oxígeno en el asfalto, la concentración de los reaccionante en éste [12], etc. En cualquier caso hay un problema de transferencia de masa entre los films o con la interfase involucrada. La velocidad global de reacción es determinada por la velocidad de la reacción química en sí y por las velocidades de transferencia de masa de las especies reactantes.

$$\text{Veloc. Global Rxn} = \frac{\text{Potencial}}{\text{Resistencia a la difusión} + \text{Resistencia química}}$$

Holmgren trabajó oxidando cuatro asfaltos con las características indicadas en la Tabla 2.13, a varias temperaturas y concentraciones de oxígeno en la corriente de oxidación y a varios flujos de gas de oxidación expresado como pies cúbicos de gas por minuto por tonelada métrica de asfalto oxidándose ($\text{ft}^3 \cdot \text{min}^{-1} \cdot \text{t}^{-1}$ o más comúnmente simbolizado como cfm/ton) en un reactor piloto equipado con agitación constante a 700 RPM (700 min^{-1}) e incluyó una prueba a mayor velocidad de 1300 RPM). La resistencia difusional la relacionó a la concentración del oxígeno y a la velocidad espacial del gas demostrando que la velocidad de agitación al nivel establecido en sus experiencias no tenía efecto en la velocidad de reacción por lo que no la consideró en su modelo. La resistencia química está relacionada con el nivel de la temperatura de oxidación. En cada experimento, definido por un particular grupo de condiciones de procesamiento, midió para intervalos de tiempos de oxidación, la penetración, el punto de ablandamiento, la concentración de oxígeno en el gas de salida y el contenido de éste en las especies que abandonaban el reactor como humos, a fin de determinar por balance su utilización en las reacciones que se desarrollaban.

Tabla 2.20. Condiciones de procesamiento de asfaltos por Holmgren

Asfalto	TA-1023-2	TA-1024	TA-1025	TA-1026
Temperatura °F	450-550	500	500	500
Velocidad Espacial cfm/ton	25-200	25-100	25-100	25-100
Concentración de Oxígeno %	21-50	21-50	21-50	21-50
Agitador RPM	700-1300*	700	700	700

En cada experimento, definido por un particular grupo de condiciones de procesamiento, midió para intervalos de tiempos de oxidación, la penetración, el punto de ablandamiento, la concentración de oxígeno en el gas de salida y el contenido de éste en las especies que abandonaban el reactor como humos, a

fin de determinar por balance su utilización en las reacciones que se desarrollaban.

2.6.2.1. Ecuación cinética

Bajo un modelo general de velocidad de reacción expresado en función del cambio en el Punto de Ablandamiento.

$$\frac{d(PA)}{d t} = k_0(PA)^n \quad (2.14)$$

Desdobló la constante global de reacción “ k_0 ” en la constante de reacción “ k ” y términos relacionados a las resistencias difusionales, como:

$$\frac{d(PA)}{d t} = k P^p Q^q (PA)^n \quad (2.15)$$

Donde

- k : Constante cinética de la reacción química
- P : Concentración volumétrica de oxígeno en el gas de entrada
- Q : Flujo de gas en CF/M/TM
- (PA) : Punto de Ablandamiento del asfalto °F
- t : tiempo de oxidación en horas
- n : Exponente, orden de Reacción con respecto al PA
- p : Exponente, orden de Reacción con respecto a P
- q : Exponente, orden de Reacción con respecto a Q

Sus pruebas le permitieron definir la ecuación cinética, según:

$$\frac{d(PA)}{d t} = k P^{0,9} Q^{0,2} (PA) \quad (2.16)$$

La que sugiere que la reacción global sigue una ecuación cinética es de orden $n = 1$ con respecto al Punto de Ablandamiento.

Encontró los valores de la constante cinética de la reacción “ k ” según se muestra en la Tabla 2.21

Tabla 2.21. Constante cinética de reacción encontradas por Holmgren

Temperatura °F	Constantes Pseudocinética de reacción k			
	TA-1023-2	TA-1024	TA-1025	TA-1026
450	0,0045
500	0,0061	0,0090	0,0070	0,0056
550	0,0081

y probó su consistencia en el gráfico de Arrhenius.

Dado que la velocidad de agitación usada resultó tal que no afectaba la velocidad de reacción (como lo demuestra Loockwood [56]) no consideró este efecto en su ecuación cinética. Loockwood [56] empleó la data de Holmgren para arribar a importantes conclusiones.

2.6.2.2. Consumo de oxígeno y punto de ablandamiento

Se ha analizado la data de Holmgren de sus balances de oxígeno para un grupo de experimentos seleccionados, con la muestra TA-1023-2 (Tabla 2.13)

Se obtuvieron parámetros de consumo y de velocidad de consumo de oxígeno que se reportan el Anexo "C".

El consumo de oxígeno por °F de cambio en el punto de ablandamiento (PA) se reduce conforme este último se incrementa. Hay un punto notable de reducción de velocidad de consumo cuando el PA llega a alrededor de los 110°F.

No hay diferencias sustanciales en el oxígeno requerido por lo que es relativamente independiente de las condiciones operativas de temperatura y flujo de caudal de aire oxidante.

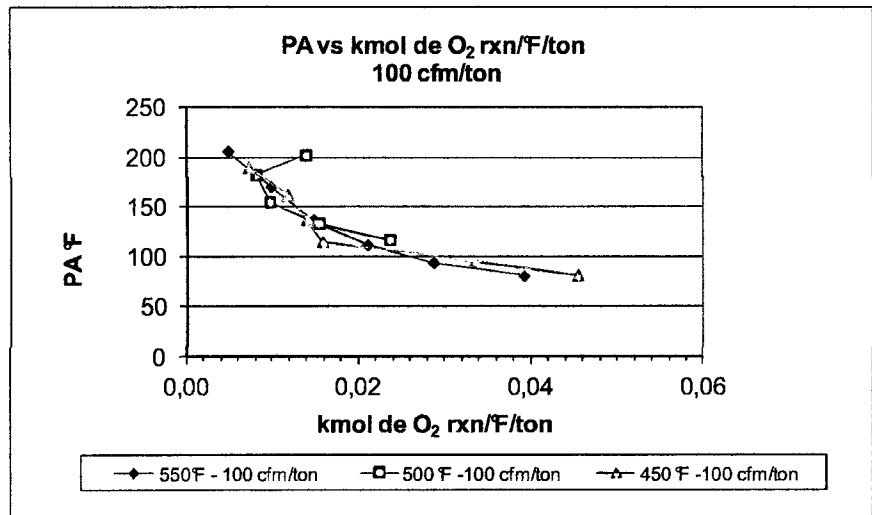
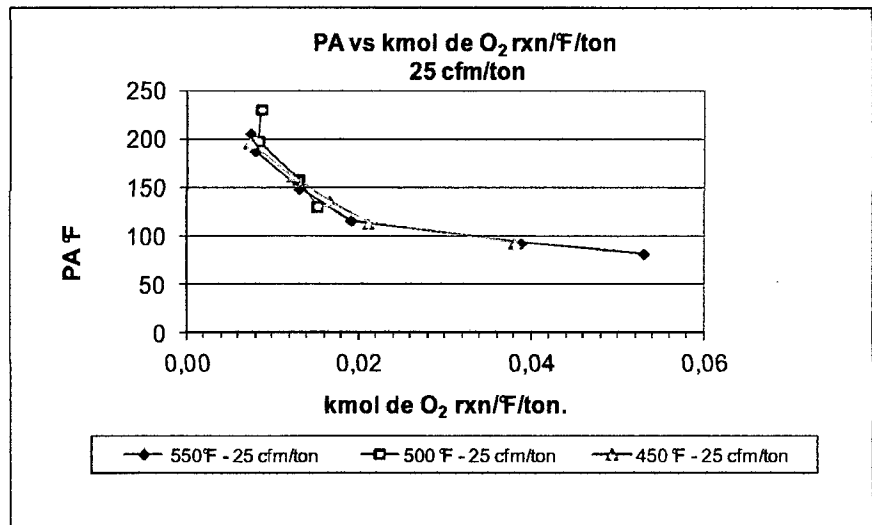


Figura 2.18. Cambio en el Punto de Ablandamiento vs consumo de oxígeno

Se verifica que la concentración de oxígeno a la salida del oxidador se incrementa conforme se incrementa el PA

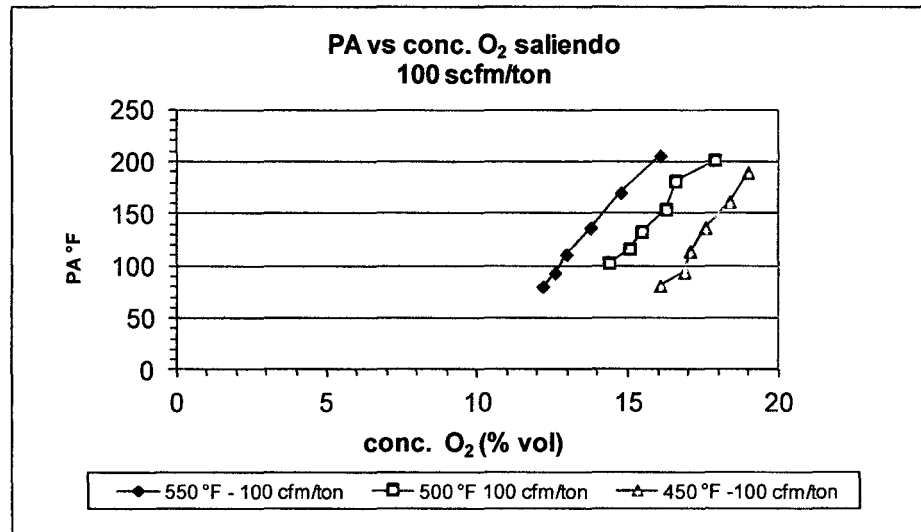
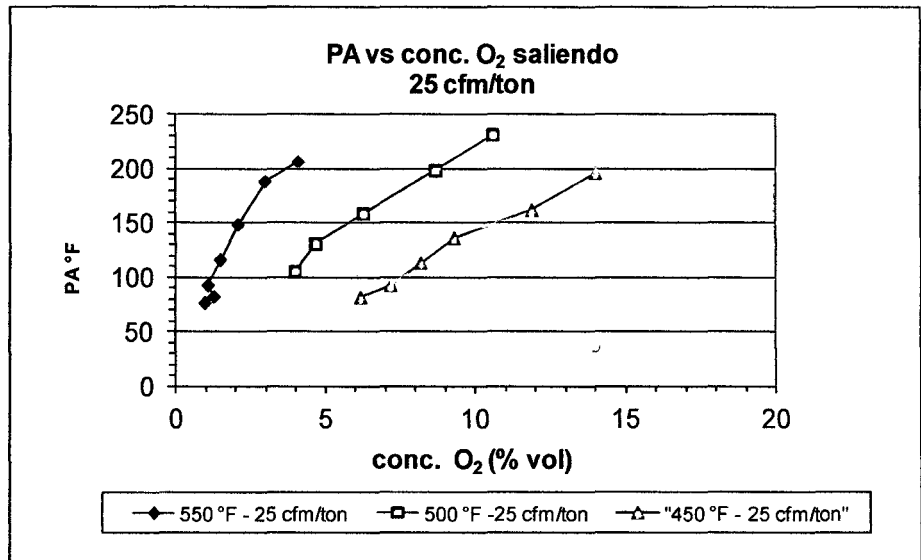


Figura 2.19. Cambio en el Punto de Ablandamiento vs concentración de salida de oxígeno

2.6.3. Experiencias de Chelton y otros

Chelton y otros hicieron pruebas en una planta piloto que tenía un oxidador de treinta galones de capacidad de 12 ft de altura por 10" de diámetro. Los batches de prueba fueron de diez galones, excepto para las pruebas de cambio de profundidad del líquido en el oxidador.

Para sus pruebas empleó dos residuos asfálticos, provenientes de Louisiana y Texas con Viscosidad Saybolt Furol de 45 y 90 SSF a 210 °F.

Los resultados fueron presentados como variación del PA con el tiempo (PA vs t) para expresar la velocidad de oxidación y como gráficos (PEN vs PA) para considerar el efecto de la oxidación sobre las propiedades del asfalto.

Los resultados muestran que;

Temperatura

La temperatura afecta la velocidad de oxidación, habiéndose probado temperaturas en un rango de 350°F a 550°F. Así, por ejemplo para obtener un asfalto con PA de 150°F a 0 psig y 100 cfm/ton el tiempo de oxidación variaba entre 13 h y 2 h respectivamente.

La temperatura también afecta la calidad del asfalto. Para lograr un asfalto de PA 150°F a 0 psig y 100 cfm/ton, la PEN es de alrededor de 175 mm/10 y de 60 mm/10 oxidando a 350°F y 550 °F respectivamente.

En el rango usual en que la oxidación se lleva a cabo industrialmente, es decir entre 450 °F y 550 °F para el caso anterior la PEN varía desde 80 mm/10 a 450°F a 60 mm/10 a 550°F aproximadamente, rango que podría estar comprendido dentro de la especificación de un mismo tipo de asfalto oxidado (ver especificaciones de asfaltos oxidados en el capítulo 2).

Flujo de Aire

El flujo de aire en cfm/ton afecta la velocidad de oxidación Así, por ejemplo para obtener un asfalto con PA de 150°F a 0 psig y 450 °F el tiempo de oxidación variaba entre 11 h y 1,7 h para flujos de aire de 30 cfm/ton y 600 cfm/ton respectivamente.

El flujo de aire también afecta la calidad del asfalto. Para lograr un asfalto de PA 150°F a 0 psig y 450 °F, la PEN es de alrededor de 60 mm/10 y de 100 mm/10 para flujos de aire de 30 cfm/ton y 600 cfm/ton respectivamente.

El rango de flujos de aire en las pruebas es muy amplio comparado con los usuales rangos en planta. En general industrialmente no se exceden los 200 cfm/ton. Tomando este valor para las condiciones anteriores la PEN estaría en el orden de los 80 mm/10, es decir una diferencia de 20 mm/10 con respecto al valor a 30 cfm/ton, que también podría estar comprendido dentro de la especificación de un mismo tipo de asfalto oxidado.

Presión

La presión afecta la velocidad de oxidación. Así, por ejemplo para obtener un asfalto con PA de 150°F a 100 cfm/ton y 450 °F el tiempo de oxidación variaba entre 4,6 h y 1,5 h para presiones de 0 psig y 210 psig respectivamente.

La presión también afecta la calidad del asfalto. Para lograr un asfalto de PA 150°F a 100 cfm/ton y 450 °F, la PEN es de alrededor de 85 mm/10 y de 140 mm/10 para presiones de 0 psig y 70 psig respectivamente.

Industrialmente la presión no supera las 30 psi y lo más usual es llevar la oxidación a presión atmosférica.

Nivel de Líquido

La altura del asfalto en el oxidador afecta la velocidad de oxidación. Así, por ejemplo para obtener un asfalto con PA de 150°F a 100 cfm/ton, 450 °F y 0 psig, el tiempo de oxidación variaba entre 4 h y 2,2 h para niveles de 2,5 pies y 7,5 pies respectivamente.

La altura del asfalto en el oxidador no afecta la calidad del asfalto.

Como conclusión podemos indicar que las variaciones de temperatura afectan importantemente la oxidación, en menor intensidad el flujo de aire, luego la altura del asfalto en el oxidador y finalmente la presión.

En general el incremento de cualquiera de estas variables aumenta la velocidad de reacción.

El incremento de temperatura permite obtener para una consistencia dada (PEN) menores PA.

Los incrementos de flujo de aire y de presión permiten obtener para una consistencia dada (PEN) mayores PA.

La altura del asfalto en el oxidador no afecta la calidad del asfalto. Notamos que en el desarrollo de estas pruebas no se ha implementado un agitador para mover la masa reaccionante, por lo que el efecto difusional de la transferencia de masa del oxígeno en la fase líquida en la reacción, se observa en la diferente altura del asfalto.

Los cambios tienen la misma dirección en ambos residuos asfálticos probados, pero hay diferencias en su intensidad, la que se debe a su diferente composición fraccional y diferente crudo de origen. Luego estas constituyen

tal vez la principal variable en la oxidación que son las características de la carga.

2.6.4. Experiencias de Rescorla y otros

Rescorla y otros estudian la oxidación del asfalto enfocando el efecto de la agitación sobre la oxidación, por lo que conduce varias pruebas a diferentes niveles de agitación (590 RPM, 880 RPM y 1 100 RPM) aunque conduce varias corridas variando la temperatura de oxidación (valores de 450°F, 500°F, 525°F y 550°F) y el flujo de aire (valores aproximados de 0,4- 0,55-0,7-0,84-1,0 y 1,2 ft³/min, que equivalen aproximadamente a 16-22-28-34-40 y 48 cfm/ton). La presión de oxidación fue la atmosférica.

También reportaron las concentraciones típicas de oxígeno a la salida de los gases de reactores de planta.

El equipo de experimentación consistió en un reactor de 12 pulgadas de diámetro y 21 pulgadas de alto, equipado con cuatro baffles rectos y un agitador de velocidad variable desde 200 RPM hasta 1 400 RPM con un rotor tipo turbina de 6 hojas planas de 7/8" x 1" de 4" de diámetro y un distribuidor de aire de 4" de diámetro con agujeros de 1/16" en el lado superior del anillo.

Los asfaltos usados para carga fueron cuatro y provenían dos de Venezuela y los otros dos de México. Las cargas venezolanas tenían una PEN de 360 mm/10, viscosidad promedio de 222 SSF a 210°F y las mexicanas una PEN promedio 187 mm/10 y viscosidad promedio de 925 SSF a 210°F con PA de 102°F.

Temperatura

La temperatura afecta la velocidad de oxidación, habiéndose probado temperaturas en un rango de 450°F a 550°F . Así, por ejemplo para obtener un asfalto con PA de 220°F a 40 cfm/ton y agitación de 880 RPM y 1 100 RPM, el tiempo de oxidación variaba entre 4 h y 2 h respectivamente.

Los tiempos de oxidación no variaron prácticamente para temperaturas superiores a los 500°F a estos niveles de agitación.

Cuando la velocidad de agitación fue baja (590 RPM) se observaron tiempos aproximados de oxidación entre 5,5 h y 2,3 h, para el mismo rango de temperaturas.

Flujo de aire

El flujo de aire afecta la velocidad de oxidación, habiéndose probado valores en un rango de 28 a 48 cfm/ton (0,7 a 1,2 ft³/min) para obtener un asfalto con PA de 220°F a 495°F y agitación de 880 RPM y 1 100 RPM. El tiempo de oxidación variaba entre 2,8 h y 2 h, respectivamente.

Flujos de aire por encima de 40 cfm/ton (1 ft³/min) ya no tienen efecto sobre la velocidad de oxidación a estos niveles de agitación.

Cuando la velocidad de agitación fue baja (590 RPM) se observaron tiempos aproximados de oxidación entre 6 h y 3 h, para obtener un asfalto con PA de 220°F en el rango de flujos de aire de 16 cfm/ton a 40 cfm/ton (0,4 a 1 ft³/min) respectivamente

Agitación

La agitación afecta la velocidad de oxidación. En un rango de 590 RPM a 1 100 RPM, para obtener un asfalto con PA de 220°F a 500°F y flujo de aire de 40 cfm/ton, el tiempo de oxidación variaba entre 3,9 h y 2,3 h, respectivamente.

Agitación por encima de 880 RPM ya no tiene efecto sobre la velocidad de oxidación.

Los autores informan que en unidades comerciales se produce un incremento en la concentración de oxígeno en el gas de salida después de la primera hora de oxidación (habiéndose llegado a un PA del orden de los 140°F) hasta llegar al orden del 18% después de dos horas de oxidación (habiéndose llegado a un PA del orden de los 200°F). A partir de allí la variación de la concentración de oxígeno se hace más lenta pero continúa creciendo hasta llegar casi a la concentración del oxígeno en el aire.

2.6.5. Deduciones de Loockwood

Loockwood estudió la data de Holmgren y de Rescorla y otros. Planteó la ecuación cinética de primer orden con respecto al PA (punto de ablandamiento) sin efectos difusionales por lo que las segregó para condiciones similares de velocidad espacial del gas y agitación para cada temperatura de oxidación.

Esta consideración parte del hecho de suponer que la concentración del material reactante “c” es inversamente proporcional al PA:

$$c = \frac{a}{PA} \quad (2.17)$$

Siendo “a” una constante de proporcionalidad y que la cinética de reacción corresponde a una de primer orden:

$$\frac{dc}{dt} = -k_0 c \quad (2.18)$$

Donde k_0 es una constante de reacción global.

De las ecuaciones anteriores y haciendo operaciones tenemos que:

$$\frac{d(PA)}{dt} = k_0 PA \quad (2.19)$$

Calculó las constantes k_0 para la data experimental y observó en general que un ploteo de Arrhenius era consistente excepto en las oxidaciones a altas temperaturas (550°F) y bajos flujos de aire (25 y hasta 40 cfm/ton) donde se observaba una caída del valor de la constante de velocidad.

Expuso que la mejor explicación a tal comportamiento es que la cinética no es de primer orden cuando se verifican bajas concentraciones de oxígeno en la reacción y altas temperaturas, lo que estaría ligado a bajas concentraciones de oxígeno en el gas de salida del reactor. (ver el punto 6.1.2.2 para una explicación más detallada).

Finalmente Loockwood expresa que la reacción de oxidación del asfalto puede ser función de la difusión líquida, la reacción química y la difusión vapor. Por lo que la constante global cinética de verificarse una reacción de primer orden podría relacionarse como:

$$1/k_0 = 1/f(k_e) + 1/g(k_L) + 1/h(k_G) \quad (2.20)$$

donde :

k_o = constante global de la velocidad de reacción

k_e = constante de velocidad de la reacción química

k_L = coeficiente de difusión del oxígeno en la fase líquida

k_G = coeficiente de difusión de oxígeno en la fase gaseosa.

f, g y h son funciones genéricas de los parámetros anteriores.

Los efectos difusionales en la fase líquida son controlados por la velocidad de agitación. Ejemplo de los datos de Holmgren se considera que el efecto difusional del oxígeno en la fase líquida es inexistente cuando obtiene los mismos valores de constante cinética haciendo corridas a 700 RPM y 1300 RPM para las condiciones establecidas de temperatura de oxidación a 500 °F y flujo de aire de 25 cfm/ton, o lo mismo de los datos de Rescorla y otros, cuando la velocidad de agitación supera las 880 RPM y ya no se verifica incidencia de la agitación en la velocidad de la reacción.

Respecto a los efectos difusionales de la fase vapor, los relaciona con los flujos de aire

Luego, Lockwood hace un ploteo log-log de la recíproca de la constante de velocidad de reacción global contra la recíproca del flujo de aire específico con respecto al área transversal del reactor $(ft^3/ft^2)^{-1}$ para los datos de Holmgren y de Rescorla, para una misma temperatura de 500 °F y por encima de 700 RPM y 880 RPM respectivamente (de tal manera de suponer eliminado el efecto difusional por la agitación) verificando que los puntos caen cercanamente en una línea recta, lo que implicaría la dependencia lineal de la velocidad de reacción en función del flujo de aire según la ecuación anterior. Lockwood reporta que en las unidades comerciales que no contienen agitador, también se verifica la relación de una línea recta aunque con diferente pendiente a la observada de los datos de Holmgren y Rescorla.

Luego concluye que la difusión en la fase gaseosa es una función de la velocidad superficial del aire y las recíprocas de las constantes o funciones difusionales son aditivas, tal como se ha escrito líneas más arriba.

CAPITULO III DESARROLLO EXPERIMENTAL

3.1. Hipótesis

- Sería posible encontrar mediante experimentos para un asfalto escogido, la variación de las propiedades del asfalto, como la penetración y el punto de ablandamiento en función del tiempo de oxidación, y que de estas relaciones se puedan obtener constantes pseudocinéticas para uno o varios modelos de ecuación pseudocinética, que establezcan la velocidad de cambio de estas propiedades. Es probable que estas relaciones se limiten al tipo de asfalto que se oxide, esencialmente relacionado al petróleo crudo del cual provenga.
- Sería posible, por deducción de lo anterior, obtener una o varias expresiones de relación entre la penetración y el punto de ablandamiento durante la oxidación, desde los correspondientes valores iniciales de la carga al proceso, de tal manera que el valor de una propiedad pueda predecir el valor de la otra para un tiempo dado y que se relacione con la calidad del asfalto oxidado.
- Dado que la literatura establece que las reacciones de oxidación del asfalto son en cuanto a velocidad y naturaleza dependientes de la temperatura y en cuanto a la velocidad global dependientes de las resistencias difusionales en las fases, sería posible observar y cuantificar el efecto primario y de interacción sobre la velocidad y calidad de asfalto oxidado, de la temperatura, el flujo específico del aire (oxidante) y la velocidad de agitación variando estos parámetros dentro de un rango adecuado en los experimentos de oxidación.

3.2. Diseño del experimento

Para determinar el efecto de las variables operativas para el proceso de oxidación, se consideraron temperatura, flujo de aire y velocidad de agitación.

Se ajustó el experimento para un diseño factorial 2^3 sin réplica y los niveles bajo y alto para cada variable fueron escogidos de la literatura de otras pruebas experimentales así como de reportes de unidades comerciales en operación.

El diseño del experimento se muestra en la Tabla 3.1

-Temperatura a niveles de 450°F y 540°F

-Flujo de aire, a niveles de 90 cfm/ton y 180 cfm/ton

-Velocidad de Agitación, a niveles de 500 RPM y 1 000 PM

Para cada experiencia del diseño se midieron el punto de ablandamiento (PA), la penetración (PEN) y complementariamente en algunas corridas la ductilidad, para intervalos de tiempo de oxidación (t) se muestran en las Tablas 5.12 y 5.13

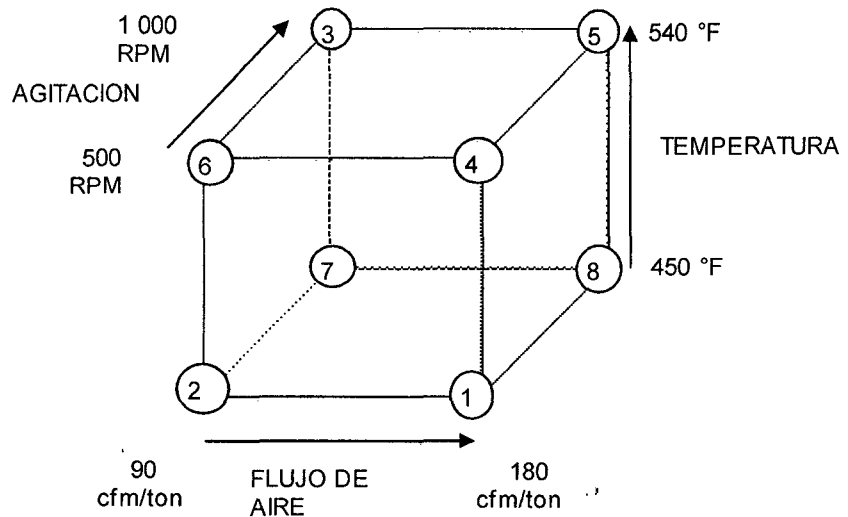
Tabla 3.1. Tabla de Variables de Proceso

CARACTERÍSTICAS DE LA CARGA

DENOMINACION	CARGA "A"
PENETRACIÓN (mm/10)	85
PUNTO DE ABLANDAMIENTO, °F	119

VARIABLES DE TRATAMIENTOS

TRATAMIENTO SECUENCIAL	1	2	3	4	5	6	7	8
TEMPERATURA, °F	450	450	540	540	540	540	450	450
AIRE, cfm/ton	90	180	180	90	90	180	180	90
AGITACION, RPM	500	500	1000	500	1000	500	1000	1000



3.3. Equipo de investigación

El equipo de investigación consta de lo siguiente (Figura 3.1):

- Reactor de Oxidación
 - Sistema de Calefacción
 - Sistema de Agitación

- Sistema de Inyección de aire
- Sistema de Inyección de nitrógeno
- Sistema de Control de Temperatura
- Sistema de Evacuación de Gases de Oxidación
- Equipo Auxiliar
 - Controlador ON-OFF del sistema de control de temperatura
 - Motor agitador de velocidad variable
 - Rotámetro para medición de flujo de aire
 - Rotámetro para medición de flujo de nitrógeno
 - Regulador de presión de aire
 - Válvula de regulación de flujo de aire
 - Válvulas de derivación del flujo de nitrógeno al distribuidor de aire.

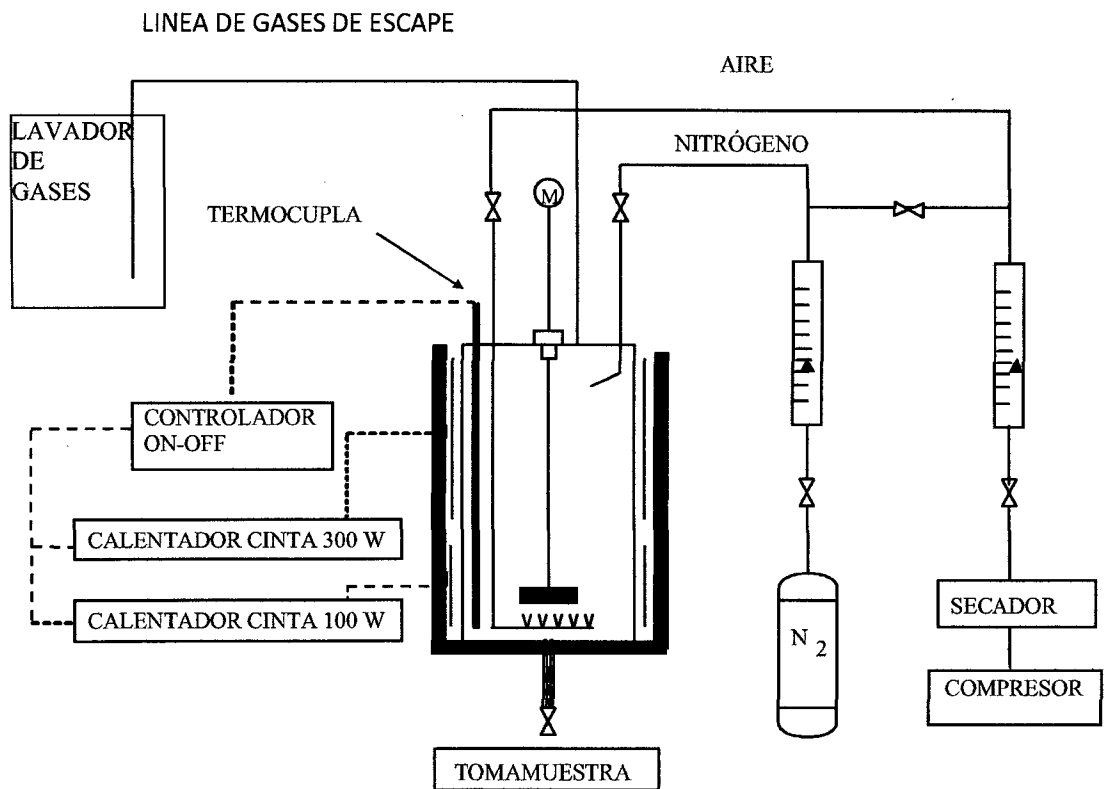


Figura 3.1. Diagrama del equipo piloto de investigación

3.3.1. Descripción del oxidador

El reactor de oxidación fue construido en acero inoxidable AISI 316 de 1/8" de espesor, de cuerpo cilíndrico de 3 7/8" de diámetro por 8 1/2" de altura con fondo y tapa planos en terminación bridada de 3 7/8" de diámetro interior por 1" de ancho para conexión.

En el fondo del reactor se ubica una salida de producto y de muestreo del asfalto oxidado de 1/4" de diámetro que termina con un extremo roscado al que se le ha acoplado una válvula de compuerta.

En la parte superior del reactor se acopla la tapa que se sujeta al cuerpo del reactor empernado a la brida superior del reactor.

La tapa sirve de soporte mecánico a todos los elementos auxiliares que requiere el reactor como del sistema de agitación incluidos los deflectores, sistema de inyección de aire y nitrógeno, termopozo y salidas de gases de escape. Todas las conexiones de estos sistemas, que ingresan o salen del reactor se montan/desmontan de la tapa para limpieza y manipulación mediante conexiones pasantes que se ajustan a ésta con empaques de asbesto y tuercas.

Esto permite que el interior del reactor no tenga ningún elemento fijo que dificulte las operaciones de limpieza del mismo reactor y de sus componentes.

3.3.1.1. Sistema de inyección de aire

Consistente de un tubo de 3/16" de acero inoxidable que se fija a la tapa y que termina en un distribuidor consistente en un anillo de 1.5" de diámetro fabricado con la misma tubería. El anillo tiene 15 perforaciones de 1 mm de diámetro hechas a un ángulo de 45° con la vertical y orientadas hacia abajo.

El distribuidor una vez colocado en el reactor se ubica coaxial al cuerpo del reactor y a una altura sobre el fondo aproximada de 0.5".

3.3.1.2. Sistema de agitación

Consiste de una turbina de 1 3/4" de diámetro y 6 paletas rectas de 10 mm de ancho por 9 mm de altura.

El eje del agitador es de 3/8", de acero inoxidable al cual se le fija la turbina con perno en el extremo inferior y por el otro extremo lleva una polea dentada para acoplar al motor. Intermedio tiene un elemento que

permite fijarlo a la tapa donde encaja en un alojamiento para un rodaje de billas montado en el mismo eje.

Instalado en el reactor la turbina queda coaxial al cuerpo del reactor a una altura de 10mm desde el fondo de éste.

El sistema de agitación implica también 4 platinas de 3/8" de ancho por 1/8" de espesor las que se encuentran soldadas a la tapa y que servirán de deflectores para eliminación de vórtices. Una vez instalada la tapa dentro del reactor los baffles toman una posición diametral 90° pegadas a la pared y extendiéndose a todo lo largo del reactor.

3.3.1.3. Sistema de inyección de nitrógeno.

Con el fin de asegurar una atmósfera inerte o de baja explosividad en el espacio superior vacío del reactor adonde llegan los gases calientes de oxidación se inyecta nitrógeno mediante una línea de 3/16" de acero inoxidable que también se fija a la tapa y que termina como una tobera dirigiendo su flujo horizontalmente al eje del reactor y a una profundidad de 4 cm. dentro de éste.

3.3.1.4. Sistema de evacuación de gases de oxidación.

Consiste en una tubería de acero inoxidable de 3/8" que sale de la tapa del reactor y que termina dirigiéndose al ambiente exterior del cuarto de ensayos.

Se dispuso instalar un analizador de gases en la línea para determinar concentración de oxígeno en los gases de escape.

3.3.1.5. Sistema de control de temperatura

Se instaló un termopozo consistente en un tubo de acero inoxidable de 3/16" de espesor x 8" de longitud, con un extremo sellado y el otro acoplado a la tapa del reactor.

Instalado dentro del reactor permite alojar una termocupla cuyo punto de toma de medida se ubica a 7/8" de la pared y a 3/4" del fondo del reactor.

Adicionalmente y para corroborar lecturas una perforación de 1/4" con tapón roscado en la tapa del reactor permite introducir un termómetro de vidrio con marcadores a diferentes alturas que se comparan con las lecturas de la termocupla.

3.3.1.6. Sistema de calefacción

El sistema de calefacción consiste de dos resistencias eléctricas tipo banda que se sujetan al cuerpo cilíndrico del reactor. Una de 300 W y la otra de 100 W, diseñadas con una entrega de potencia de 5 W por pulgada cuadrada de área, que es un valor recomendado a fin de evitar exceso de flujos de calor que signifiquen peligro de descomposición (craqueo térmico del asfalto).

Un molde de fibra de vidrio y asbesto de 2" de espesor que rodea al fondo y área lateral del reactor permite aislar térmicamente al oxidador.

3.3.2. Equipo auxiliar

3.3.2.1. Sistema de calefacción y control de temperatura

Se empleó un controlador ON-OFF marca Koeler Instrument Co. Modelo 550 con relé de capacidad de 5 A y 240 VAC, el cual controla el prendido / apagado de las resistencias de calefacción para un rango de 10°C para arriba o para abajo del valor especificado de temperatura de la prueba.

La señal de ingreso del controlador es la de la termocupla instalada en el reactor.

3.3.2.2. Sistema de agitación

Se empleó un motor de velocidad variable con control de velocidad y torque de 500 W y lector indicador Fisher Scientific Co. para el control de la velocidad de agitación. El motor va acoplado al eje del agitador a través de una faja dentada y transmisión por poleas 1:1.

3.3.2.3. Sistema de inyección de aire

Un rotámetro Fisher-Potter modelo 10A355 con capacidad de 0-6 l/min de aire medidos a condiciones estándar y recalibrado habiéndose levantado curva patrón.

Un compresor de aire de 5 HP con tanque regulador a 120 psig, un filtro de silica gel consistente en un tubo empacado naturalmente con silica gel de ½" de diámetro por 30" de longitud, un regulador de presión 0-50 psig operado a 20 psig y una válvula de aguja para regular el flujo de aire a la línea de inyección al reactor.

3.3.2.4. Sistema de adición de nitrógeno

Un rotámetro Fisher-Potter modelo 10A355 con tubo FP-1/8"-32-G-6 para la medición de nitrógeno y con capacidad de 0-2,2 l/min medidos a condiciones estándar y recalibrado habiéndose levantado curva patrón.

Un balón de nitrógeno comprimido con regulador de presión fijado a 20 psig.

Una válvula de regulación de flujo de nitrógeno.

Una línea by-pass equipada con válvulas de globo para derivar la inyección de nitrógeno al distribuidor de aire del oxidador como medida de emergencia cuando se descontrole la temperatura a fin de detener la reacción y enfriar homogéneamente la masa asfáltica oxidándose, así como al inicio de la oxidación mientras se realiza el ajuste del equipo y se llega a la temperatura de oxidación.

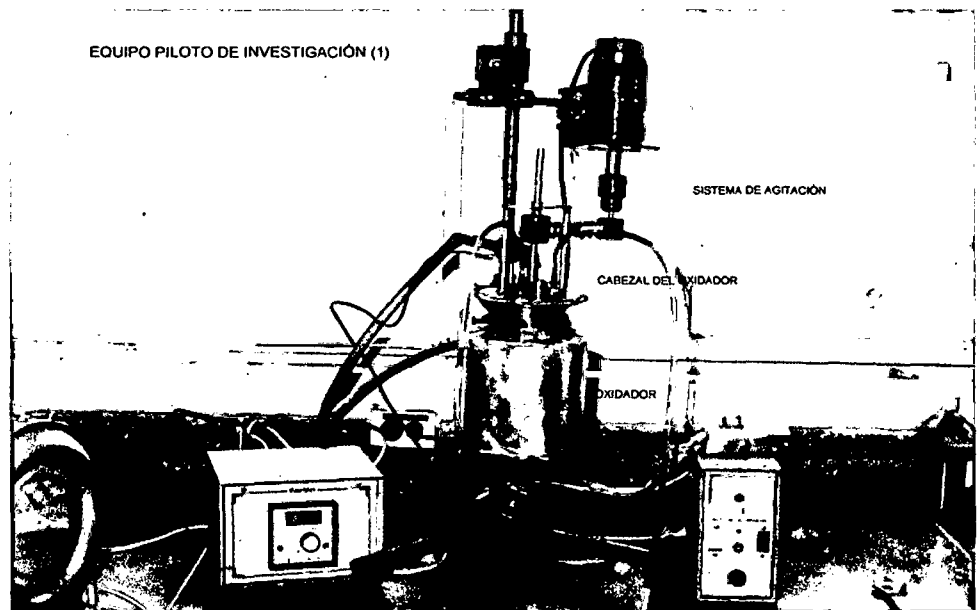


Figura 3.2. Equipo de investigación

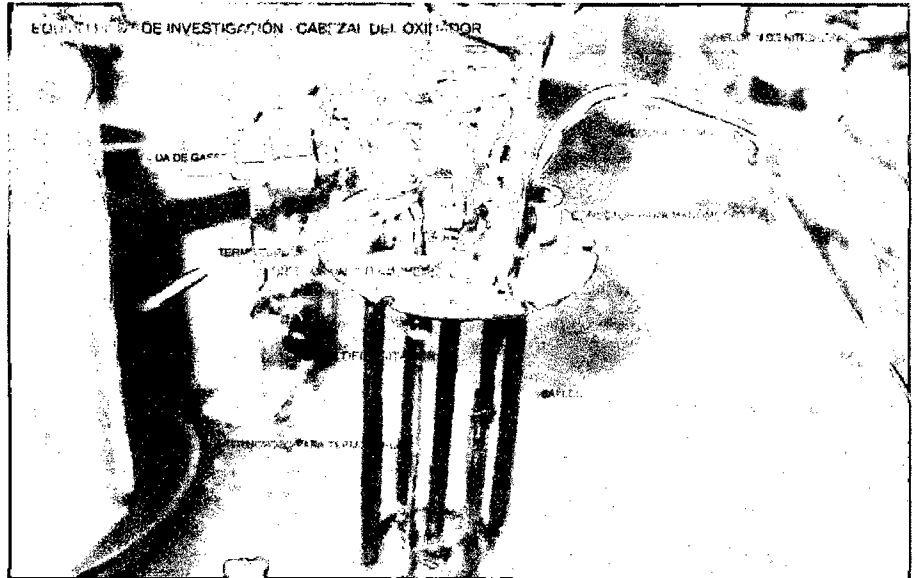


Figura 3.3. Equipo de investigación cabezal del oxidador

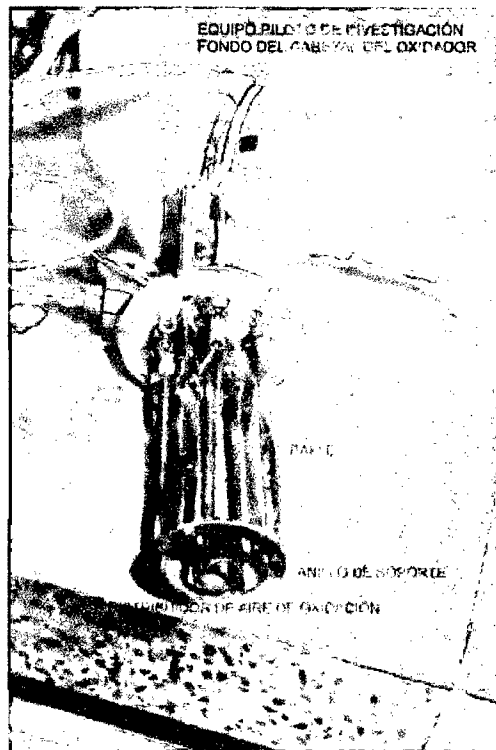


Figura 3.4. Equipo de investigación- fondo cabezal del oxidador



Figura 3.5. Equipo de Investigación - retiro de muestra



Figura 3.6. Equipo de Investigación - medidores de flujo



Figura 3.7. Equipo de Investigación - equipo de investigación – compresor y balón de N₂

3.4. Procedimiento experimental

Los rotámetros de flujo de aire y nitrógeno fueron calibrados de acuerdo a instrucciones de los fabricantes, antes de cada corrida.

Los termómetros fueron verificados calibrados por el fabricante. La termocupla que redonda la lectura de temperatura en el oxidador fue calibrada por el personal de instrumentación de la Refinería Conchán y verificada en cuatro oportunidades.

La velocidad de agitación en los dos valores de prueba se lograban por reemplazo de la polea del eje del agitador. Estas fueron fabricadas en taller y en todas las pruebas siempre fueron las mismas (un solo juego).

La muestra que se tiene en almacén en latas de galón es pesada para una cantidad de 1.1 kg netos en envases de hojalata tarados. Luego es precalentada hasta alrededor de 125°F en un calefactor de plancha de laboratorio con el fin de fluídizarla.

Posteriormente la muestra es vaciada al reactor lo que se realiza fácilmente considerando que todos los aditamentos del reactor se remueven con la tapa.

Luego se tara el envase original para determinar exactamente el peso de la carga depositada dentro del reactor.

Posteriormente se coloca la tapa del reactor empernándola contra el anillo superior del recipiente.

La tapa lleva con ella el termopozo de la termocupla, el distribuidor de aire, la línea de nitrógeno y los baffles así como el eje del agitador con la turbina de agitación.

Luego se coloca la termocupla y se conectan las líneas de nitrógeno y aire, así como la faja de transmisión del motor de agitación.

Inmediatamente se hace circular nitrógeno por el distribuidor de aire abriendo la válvula by pass con la línea de aire. La salida del nitrógeno en el balón se fija a 20 psig y el rotámetro se fija para una posición de aproximadamente 1 lt/min.

Se inicia el calentamiento de la carga dentro del reactor fijando la temperatura de oxidación deseada en el controlador de temperatura.

Una vez alcanzada la temperatura de oxidación se introduce un termómetro de mercurio para verificar la lectura de la termocupla.

Luego se alinea el aire al distribuidor cerrando el by pass y desde ese momento se considera el inicio de la oxidación.

Se verifica en el rotámetro de aire que el flujo concuerde con el establecido para la prueba. Este estará inicialmente entre 2,8 y 5,6 l/min de aire a condiciones estándar y se ajustará conforme se retire las muestras de asfalto durante el proceso.

Cada cierto tiempo (entre 0,5 a 1,5 h) se retira una muestra de aproximadamente 60 g por el toma muestra inferior.

Con el fin de asegurar la representatividad de la muestra se realizan previamente uno o dos retiros que se devuelven al reactor.

Luego se ajusta el flujo de aire para mantener el valor establecido de flujo de aire por unidad de masa.

Al término de la oxidación (entre 3 h a 6 h) el producto se descarga a latas pequeñas, las que se identifican con el número de corrida.

3.5. Cargas de ensayo

En general se puede comentar lo siguiente respecto a los crudos peruanos:

El crudo de la Selva confiere a los asfaltos buena adherencia, pero pobre ductilidad y están conformados por hidrocarburos mixtos.

Los crudos livianos de la Selva tienen un rendimiento muy bajo de asfalto. Están conformados por una alta cantidad de hidrocarburos parafínicos y presentan pésima ductilidad.

Los crudos HCT de Talara y del Zócalo Continental del noroeste (HCT-ONO) permiten obtener asfaltos de muy buena ductilidad pero una adherencia que a lo máximo llega al 95%. Está conformado por mezcla de hidrocarburos parafínicos e intermedios.

Los crudos LCT-ONO de la misma zona confieren buena ductilidad y mejor adherencia que los crudos HCT anteriormente mencionados. Están conformados por hidrocarburos nafténicos y aromáticos y presentan una mayor proporción en hidrocarburos polares-aromáticos que el crudo HCT-ONO.

A continuación se muestra un cuadro de las características de crudos reducidos (fondos de la columna de destilación atmosférica) obtenidos de los crudos peruanos cuando se desarrolló el proceso experimental [74].

Tabla 3.2. Características de Crudos Reducidos Peruanos (*)

REFINERIA DE PROCESAMIENTO HABITUAL	TALARA	TALARA	IQUITOS
DENOMINACIÓN	C.R. LCT	C.R. HCT	C.R. SELVA
CRUDO DE ORIGEN	ONO - LCT	ONO-HCT	SELVA
GRAVEDAD °API, 60°F	18,2	22,2	19
VISCOSIDAD 122 °F, CST	338,7	96,5	418,3
VISCOSIDAD 210°F, CST	27,6	13,8	41,3
RESIDUO CARBON CONRADSON,%	4,03	3,41	8,62
CONT. DE AZUFRE, %	0,18	0,3	0,72
CONTENIDO DE METALES			
Na (ppm)	35,37	17,05	
K (ppm)	0,96	0,72	0,48
Ca (ppm)	8,54	3,24	3,59
Fe (ppm)	67,14		9,58
V (ppm)		10,8	3,59
Ni (ppm)	33,69	12	7,18
Cu (ppm)		0,24	0,48
COMPOSICION (AJUSTADA A 100%)			
ASFALTENOS	1,00	4,15	11,88
SATURADOS	6,92	7,38	3,06
AROMATICOS-NAFTENICOS	69,87	69,75	64,48
AROMATICOS-POLARES	22,21	18,73	20,58

PETROPERU- Area de Investigación y Desarrollo - PROYECTO DE CARACTERIZACION FONDOS DE BARRIL .

Andrade, S., Caracterización de Fondos de Barril para su Optimización como Combustible Industrial y/o Asfalto, Tesis, UNMSM-Petroperú, 1992

(*): Información del año 1992 en que se realizó el desarrollo experimental

Las diferencias más saltantes son el alto contenido de asfaltenos, viscosidad y azufre en el crudo reducido Selva, con respecto a los otros.

Las diferencias se resaltan nuevamente en los cementos asfálticos derivados de los crudos reducidos [52,74].

Tabla 3.3 Inspecciones Especiales de Cementos Asfálticos peruanos ()**

REFINERIA	CONCHAN	TALARA	IQUITOS (*)
DENOMINACION	C.A P 60/70	CAP 60/70	CAP 40/50
CRUDO DE ORIGEN	SELVA/ECUA TORIANO:2/3	ONO-HCT	SELVA NO SEGREGADO
PENETRACION, 25°C	62	59	40
DUCTILIDAD, 25°C, 5 CM/MIN	>150	>151	3
VISCOSIDAD 210°F, CST	4987	2305	5109
CONTENIDO DE METALES			
Na (ppm)	2,03	8,27	1,09
K (ppm)	1,13	1,75	1,15
Ca (ppm)	2,28	17,28	5,9
Fe (ppm)	9,03	19,05	12,8
V (ppm)	360,9	80,9	24,6
Ni (ppm)	138,75	1,58	16,8
Cu (ppm)	1,13	0	1,9
COMPOSICION (AJUSTADA A 100%)			
ASFALTENOS	31,91	6,15	31,32
SATURADOS	10,54	8,65	9,24
AROMATICOS-NAFTENICOS	24,06	18,59	38,96
AROMATICOS-POLARES	33,49	66,60	20,48

Fuente: PETROPERU-Area de Investigacion y Desarrollo

Proyecto de Caracterización Fondos De Barril

Andrade, S., Caracterización de Fondos de Barril para su Optimización como Combustible Industrial y/o

Asfalto, Tesis, UNMSM-Petroperú, 1993

(*) Desde Muestra Experimental

(**): Información del año 1992 en que se realizó el desarrollo experimental

Se seleccionaron dos cargas para correr las pruebas de laboratorio.

Carga A

Cemento asfáltico en especificación procedente del procesamiento de un crudo mezcla de crudo Selva nacional con crudo HCT-ONO en la proporción 2 a 1 respectivamente, en las instalaciones de Refinería Conchán.

Las principales características de esta carga fueron:

Penetración: 85 (mm/10)

Punto de Ablandamiento: 119°F

Ductilidad: 97 cm a 77 °F

Viscosidad: 2 049 cst a 210°F

La composición de la muestra no fue medida. Sin embargo en base a la información típica se estima:

Asfaltenos 23%, Saturados 9%, N-aromáticos 32%, P-aromáticos 36%

Carga B

Residual de Vacío o fondos de la columna de vacío obtenida de procesar un crudo 100% Selva Peruana en la Refinería Conchán.

Las principales características de esta carga fueron:

Penetración: > 200 (mm/10)

Punto de Ablandamiento: 88°F

Punto de Inflamación: 530 °F

Viscosidad: 357 cst a 210°F

La composición de la muestra no fue medida. Sin embargo en base a la información típica se estima:

Asfaltenos 30%, Saturados 10%, N-aromáticos 40%, P-aromáticos 20%

3.6. Resultados medidos

Se ha hecho el análisis de la data correspondiente a la carga “A”, la que se consigna en los siguientes cuadros:

Tabla 3.2. Data Experimental (Carga "A")

tiempo (h)	pen (mm/10)	pa (°F)	ductilidad (cm)	viscosidad (cst a 210°F)	# experimentos
carga A					
	85	119	97	2049	4
tratamiento 1					
0	85	119	97		
2,67	41	143			2
4,67	29,5	168			3
6	26	178			2
tratamiento 2					
0	85	119	97		
1,5	41	148	17		3
3	29	169	6		3
4,5	23	192,5	4		3
5,45	18,5	206,5	3		3
tratamiento 3					
0	85	119	97		3
0,75	28	171			2
1,75	12,5	250	<1		3
tratamiento 4					
0	85	119	97		
0,5	46,5	130,5			2
1,25	31	150,5			2
2	22,5	182			2
3	13	208			2
4,17	6	241			2
tratamiento 5					
0	85	119	97		
0,5	35	155			2
1,75	13	229			2
tratamiento 6					
0	85	119	97		3
0,5	45,5	138	22		3
1,17	31	163,5	7		3
2	19	199,5	3		3
tratamiento 7					
0	85	119	97		
1,5	26	172,5			2
2,75	17	209			2
4,5	11	257			2
tratamiento 8					
0	85	119	97		
1,5	30,5	161			2
2,5	22,5	183			2
3,5	17,5	208			2
Total experimentos					69

Los resultados de penetración (PEN) y punto de ablandamiento (PA) para la carga “A” han sido graficados (Figura 3.8) con las especificaciones típicas de productos, a fin de verificar que esta carga es adecuada. Los puntos experimentales corresponden a productos en especificación, lo que demuestra la representatividad comercial de la data empleada. Se han considerado las especificaciones de la ASTM D 312 (recuadros en líneas punteadas) y también como referencia las de las antiguas especificaciones nacionales (recuadros en línea sólida). El producto más importante por el mayor consumo es el aquel cuyo P.A. se ubica entre 160°F y 180°F (ASI 160-180 ó ASTM D312 tipo II). Todos los productos pueden hacerse con la carga excepto las breas 160/180 y 180/200 de escasísimo requerimiento, cuando se producían.

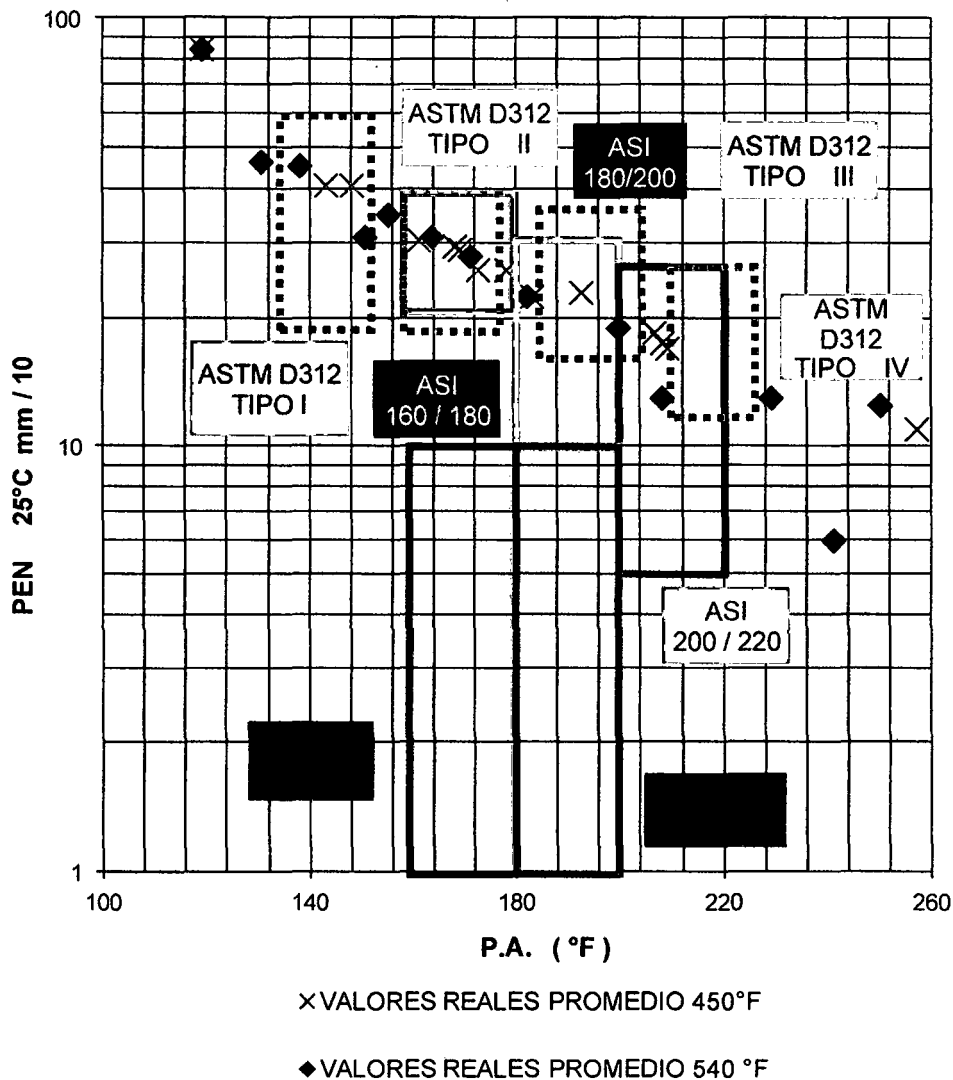


Figura 3.8. Ploteo de la Penetración y Punto de ablandamiento (Carga “A”)

CAPITULO 4. MODELAMIENTO DE LA OXIDACION DE ASFALTO

4.1. Relaciones Matemáticas para obtener Constantes Pseudocinéticas

Las relaciones matemáticas que continúan no segregan los efectos difusionales que actúan sobre la velocidad de reacción. Luego las constantes se refieren a velocidades globales de reacción.

4.1.1. Constante Pseudocinética para la Variación de la Penetración (PEN) con el tiempo de oxidación ($-m$)

La variación de la PEN en función del tiempo se correlaciona por una relación del tipo exponencial:

$$\ln(PEN) = \ln(PEN)_0 e^{-mt} \quad (4.1)$$

donde:

PEN es el valor de la penetración a 25 °C

$\ln(PEN)$ es el logaritmo natural de la penetración

$\ln(PEN)_0$ es el logaritmo natural de la penetración de la carga

m es una constante dependiente tanto de factores físicos como cinéticos

t es el tiempo de oxidación.

De la expresión anterior podríamos obtener una relación para el tiempo de oxidación como:

$$t = \frac{1}{(-m)} \ln \frac{\ln(PEN)}{\ln(PEN)_0} \quad (4.2)$$

Como quiera que la penetración es una característica cuyo valor decrece con la oxidación, si de esta relación se define una variable ficticia tal que:

$$RPEN = \frac{\ln(PEN)}{\ln(PEN)_0} \quad (4.3)$$

haciendo operaciones sobre la relación anterior, puede escribirse:

$$\frac{d RPEN}{d t} = -m RPEN \quad (4.4)$$

Luego puede interpretarse que existe una variación cinética de primer orden con respecto a la inversa del logaritmo de la propiedad de penetración.

4.1.2. Constante Pseudocinética para la velocidad de oxidación en función del cambio del Punto de Ablandamiento (PA) (k_0)

Como quiera que la velocidad de oxidación del asfalto involucra múltiples reactantes ni siquiera estrictamente definidos debido a la complejidad de la composición química de la carga, una manera adecuada es tratar de expresarla por la velocidad con la que se incrementa el punto de ablandamiento del asfalto (PA).

En general podríamos escribir:

$$\frac{d (PA)}{d t} = k_0''(PA)^n \quad (2.14) , (4.5)$$

donde:

PA es el punto de ablandamiento.

k_0 es la constante global de reacción que depende de es una constante dependiente tanto de factores físicos comocinéticos

t es el tiempo de oxidación.

n es el orden de la ecuación cinética

Se está expresando que la velocidad de cambio del PA es una función cinética de orden “n”.

Una integración de la relación anterior para un valor de “n” diferente de 1 mostraría para el tiempo que:

$$t = \frac{1}{k_0''} \frac{1}{1-n} [(PA)^{1-n} - (PA)_0^{1-n}] \quad (4.6)$$

$(PA)_0$ es el punto de ablandamiento de la carga

Particularmente si el orden de la reacción es cero ($n=0$)

$$\frac{d(PA)}{dt} = k_0' \quad (4.5A)$$

$$t = \frac{1}{k_0'} [(PA) - (PA)_0] \quad (4.6A)$$

Para el caso de una ecuación cinética de orden $n = 1$

$$\frac{d(PA)}{dt} = k_0(PA) \quad (4.7)$$

y correspondientemente:

$$t = \frac{1}{k_0} \text{Ln} \frac{(PA)}{(PA)_0} \quad (4.8)$$

La variación del PA en función del tiempo de soplado es correlacionada en la literatura por una ecuación de velocidad que representa la cinética de la reacción de oxidación como una de primer orden con respecto al punto de ablandamiento:

4.2. Relación de las propiedades clave de penetración y punto de ablandamiento ($-m/k_0$)

De las relaciones anteriores se puede deducir una relación general entre la penetración y el PA de un asfalto, al igualar las expresiones para el tiempo de oxidación, ecuaciones (4.2) y (4.8)

Para $n = 0$

$$\text{Ln} \frac{\text{Ln}(PEN)}{\text{Ln}(PEN)_0} = -\frac{m}{k_0} [(PA) - (PA)_0] \quad (4.9)$$

Se particulariza este caso pues algunos autores dentro de un variación de PA del orden de los 100°F (ó 50 °C) simplifican la relación PA vs t a una línea recta lo que además ha sido verificado en ciertas experiencias de oxidación

Para $n \neq 1$ en general:

$$\text{Ln} \frac{\text{Ln}(PEN)}{\text{Ln}(PEN)_0} = -\frac{m}{k_0''} \frac{1}{1-n} [(PA)^{1-n} - (PA)_0^{1-n}] \quad (4.10)$$

Para $n = 1$

$$\text{Ln} \frac{\text{Ln}(PEN)}{\text{Ln}(PEN)_0} = \text{Ln}_{PEN} = -\frac{m}{k_0} \text{Ln} \frac{(PA)}{(PA)_0} \quad (4.11)$$

$$-\frac{m}{k_0} = \frac{\text{Ln} \frac{\text{Ln}(PEN)}{\text{Ln}(PEN)_0}}{\text{Ln} \frac{(PA)}{(PA)_0}} \quad (4.12)$$

De esta última relación se obtiene la respuesta $(-m/k_0)$

Los resultados de la investigación que se desarrollan en la presente tesis muestra que los valores regresionados logran las mejores correlaciones considerando un valor alrededor de $n = 1,2$. Sin embargo las regresiones para $n=1$ tienen prácticamente el mismo nivel de correlación por lo que es escogido este modelo como respuesta de tratamiento, permitiendo un tratamiento más simple de la data.

4.3. Relaciones matemáticas para la estimación de errores

4.3.1. Estimación del error en la determinación de la penetración $-\Delta(PEN)$ - a partir de los errores de la regresión.

Con el objetivo de a partir del error de la regresión estimar el error en la determinación de la penetración PEN, tanto en unidades de penetración (ΔPEN) como en error porcentual $(\Delta PEN/PEN)$ se realizan las siguientes deducciones (en general el operador Δ indica error en la variable):

Como el modelo es:

$$RPEN = \frac{\text{Ln}(PEN)}{\text{Ln}(PEN)_0} \quad (4.3)$$

Se ha denominado Ln_PEN a:

$$\text{Ln_PEN} = \text{Ln} \frac{\text{Ln}(PEN)}{\text{Ln}(PEN)_0} = (-m)t \quad (4.13)$$

Los valores de Ln_PEN son los regresionados directamente por el modelo (ver capítulo 5.1)

Luego:

$$\Delta(LN_PEN) \cong \frac{\delta\left(\ln \frac{Ln(PEN)}{Ln(PEN)_0}\right)}{\delta(PEN)} \Delta(PEN) \quad (4.14)$$

y:

$$\frac{\delta\left(\ln \frac{Ln(PEN)}{Ln(PEN)_0}\right)}{\delta(PEN)} \Delta(PEN) = \frac{1}{(PEN)Ln(PEN)} \Delta(PEN) \quad (4.15)$$

resolviendo para $\Delta(PEN)$:

$$\Delta(PEN) \cong (PEN) Ln(PEN) \Delta(Ln_PEN) \quad (4.16)$$

y:

$$\frac{\Delta(PEN)}{(PEN)} \cong Ln(PEN) \Delta(Ln_PEN) \quad (4.17)$$

En el capítulo 5 para cada experimento, se muestran los estimados de errores para la penetración (en unidades de penetración) y en forma porcentual, según las ecuaciones deducidas, tomando los errores de regresión $\Delta(Ln_PEN)$.

Los errores determinados $\Delta(PEN)$ y $\Delta(PEN)/(PEN)$ pueden ser comparados con las variaciones de repetibilidad y reproducibilidad de la prueba normalizada por ASTM para la determinación de la Penetración.

4.3.2. Estimación del error en la determinación del punto de ablandamiento $\Delta(PA)$ a partir de los errores de la regresión.

Con el objetivo de a partir del error de la regresión estimar el error en la determinación del PA, tanto en grados fahrenheit $\Delta(PA)$ como en error porcentual $(\Delta(PA)/PA)$, se realizan las siguientes deducciones:

Como el modelo es para $n=1$:

$$\frac{d(PA)}{d t} = k_0(PA) \quad (4.7)$$

$$Ln \frac{(PA)}{(PA)_0} = k_0 t \quad (4.7A)$$

$$\Delta \text{Ln} \frac{(PA)}{(PA)_0} \cong \frac{\delta \left(\text{Ln} \frac{(PA)}{(PA)_0} \right)}{\delta(PA)} \Delta(PA) = \frac{1}{(PA)} \Delta(PA) \quad (4.18)$$

y

$$\Delta(PA) \cong (PA) \Delta \text{Ln} \frac{(PA)}{(PA)_0} \quad (4.19)$$

El error porcentual sería:

$$\frac{\Delta(PA)}{(PA)} \cong \Delta \text{Ln} \frac{(PA)}{(PA)_0} \quad (4.20)$$

En el capítulo 5, para cada experimento, se muestran los estimados de errores para el punto de ablandamiento (en grados fahrenheit) y en forma porcentual, según las ecuaciones deducidas, tomando los errores de regresión $\Delta \text{LN}(PA/PA_0)$.

Los errores determinados (ΔPA y $\Delta PA/PA$) pueden ser comparados con las variaciones de repetibilidad y reproducibilidad de la prueba normalizada por ASTM para la determinación del Punto de Ablandamiento.

4.3.3. Error en la relación ($-m/k_0$) entre la penetración (PEN) y el punto de ablandamiento (PA) estimada por la regresión.

Los errores de regresión para el parámetro ($-m/k_0$) se obtienen directamente de la regresión.

Sin embargo es también necesario determinar a partir de la reproducibilidades de las pruebas normalizadas por ASTM de punto de ablandamiento y penetración, las variaciones aceptables en ($-m/k_0$) y compararlas con los errores provenientes de la regresión de este parámetro.

Para un orden de reacción $n = 1$:

$$-\frac{m}{k_0} = \frac{\left(\text{Ln} \frac{\text{Ln}(PEN)}{\text{Ln}(PEN)_0} \right)}{\text{Ln} \frac{(PA)}{(PA)_0}} \quad (4.21)$$

sean:

$$b = -\frac{m}{k_0} \quad (4.22)$$

$$z = \text{Ln} \frac{\text{Ln}(\text{PEN})}{\text{Ln}(\text{PEN})_0} \quad (4.23)$$

$$s = \text{Ln} \frac{(PA)}{(PA)_0} \quad (4.24)$$

entonces:

$$b = \frac{z}{s}$$

$$\Delta b \cong \frac{\delta(z/s)}{\delta z} \Delta z + \frac{\delta(z/s)}{\delta s} \Delta s \quad (4.25)$$

$$|\Delta b| \cong \left| \frac{1}{s} \right| \Delta z + \left| -\frac{z}{s^2} \right| \Delta s \quad (4.26)$$

como:

$$\Delta z = \Delta(\text{Ln}_{\text{PEN}}) \cong \frac{1}{(\text{PEN}) \text{Ln}(\text{PEN})} \Delta(\text{PEN}) \quad (4.27)$$

y:

$$\Delta s = \Delta \text{Ln} \frac{(PA)}{(PA)_0} \cong \frac{1}{(PA)} \Delta(PA) \quad (4.28)$$

$$\Delta\left(-\frac{m}{k_0}\right) \cong \left| \text{Ln} \frac{(PA)_0}{(PA)} \right| \Delta(\text{Ln}_{\text{PEN}}) + \left| -\frac{\text{Ln}_{\text{PEN}}}{\left(\text{Ln} \frac{(PA)}{(PA)_0}\right)^2} \right| \Delta\left(\text{Ln} \frac{(PA)}{(PA)_0}\right) \quad (4.29)$$

o:

$$\Delta\left(-\frac{m}{k_0}\right) \cong \left| \text{Ln} \frac{(PA)_0}{(PA)} \right| \frac{1}{\text{Ln}(\text{PEN})} \frac{\Delta(\text{PEN})}{(\text{PEN})} + \left| -\frac{\text{Ln} \frac{\text{Ln}(\text{PEN})}{\text{Ln}(\text{PEN})_0}}{\left(\text{Ln} \frac{PA}{PA_0}\right)^2} \right| \frac{\Delta(PA)}{(PA)} \quad (4.30)$$

Con esta última expresión, empleando los valores máximos de reproducibilidad de $\Delta(\text{PA})$ y $\Delta(\text{PEN})$ se pueden estimar las variaciones máximas aceptables en el parámetro $(-m/k_0)$ y compararlas con las correspondientes de regresión de la data.

4.3.4. Ecuación de Arrhenius

La ecuación de Arrhenius describe la dependencia de la constante cinética con la temperatura [12].

$$K = K_0 e^{-\frac{E_a}{RT}} \quad (4.31)$$

Donde:

K : constante cinética

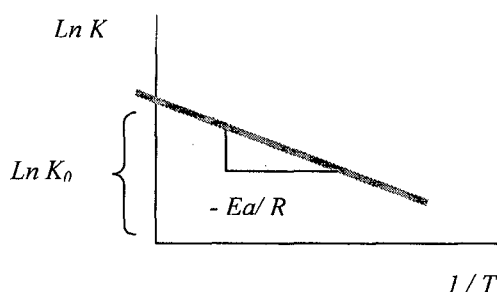
K_0 constante de proporcionalidad o factor de frecuencia

E_a : energía de activación, calorías ó calorías por mol

R : constante universal de los gases

T : temperatura absoluta

Si la ecuación de Arrhenius se cumple, la representación del $\ln K$ vs $1/T$ debe producir una línea recta de pendiente grande cuando E_a es grande y de pendiente pequeña cuando E_a es pequeña también.



Las reacciones con E_a grandes son muy sensibles a la temperatura y en forma inversa las reacciones con E_a pequeñas son poco sensibles a la temperatura.

El efecto de la temperatura sobre una reacción química es mucho mayor a temperatura baja que a temperatura alta.

Valores de E_a del orden de las 6 000 calorías por mol para las reacciones de oxidación de asfalto se consideran bajas y estarían demostrando un marcado efecto difusional [13].

Si se realizan varios ploteos de Arrhenius para el mismo proceso y cada uno a las mismas condiciones que influyen a la difusión, las pendientes deben ser

razonablemente iguales ya que las energías de activación de la reacción química deben ser las mismas. Caso contrario el mecanismo de reacción planteado no sería consistente.

4.3.5. Ploteos de Arrhenius.

Se realizan los ploteos de Arrhenius para encontrar la dependencia de las constantes pseudocinéticas con la temperatura, $(-m)$ para la penetración y (k_0) para el punto de ablandamiento, de las relaciones:

$$R_{PEN} = \frac{\ln(PEN)}{\ln(PEN)_0} \quad (4.3)$$

y:

$$\frac{d(PA)}{d t} = k_0(PA)^n \quad (4.5)$$

4.4. Determinación del efecto de las variables operativas en la oxidación

4.4.1. Definición de las respuestas del diseño experimental

El diseño experimental corresponde a un análisis factorial 2^3 sin réplica, dos niveles de cada variable y tres variables consideradas.

Las variables operativas consideradas son la temperatura (T), la agitación (N) y flujo de aire de oxidación (Q).

Se escogen las siguientes respuestas derivadas de las mediciones de punto de ablandamiento (PA), penetración (PEN) para un tiempo de oxidación de 3 horas, adecuado para cubrir los niveles de PA y PEN requeridos en las especificaciones de asfaltos oxidados:

1ra. respuesta

Dada por el cambio observado en el punto de ablandamiento después de 3 horas de oxidación (ΔPA). Esta respuesta es importante pues mide el cambio del PA que es la propiedad más importante en la especificación del asfalto oxidado.

De esta primera respuesta también se deriva la respuesta dada por $(\Delta PA / \Delta t)$ que mide la velocidad de oxidación. La estadística de esta respuesta es completamente derivable de la primera.

2da. Respuesta

($\Delta PA / \Delta PEN$) en °F/(mm/10) y que es el cambio en el PA entre el cambio en la PEN observado para 3 h de soplado. Este tipo de indicador permite observar el cambio relativo de las propiedades desde un valor original de la carga. También es una medida de la calidad del asfalto (ver el punto 2.1.2.1).

Debido a que la variación en la PEN es mucho más rápida que la variación en el PA su utilidad estaría un poco limitada.

3ra. respuesta(-m/K₀)

- $(-m/k_0) = [\ln (\ln PEN / \ln PEN_0) / \ln PA/PA_0]$. La tercera respuesta está relacionada con la búsqueda de un parámetro que describa la relación entre el PA y la PEN durante la oxidación y que tal como se demostrará luego tendrá utilidad para describir en general procesos de oxidación de asfalto. Es el logaritmo neperiano de la relación: logaritmo neperiano de la penetración ($\ln PEN$) al logaritmo neperiano de la carga ($\ln PEN_0$), o sea $-\ln [(\ln PEN / \ln PEN_0)]$ - entre el logaritmo neperiano de la relación del punto de ablandamiento al correspondiente de la carga, o sea $\ln(PA/PA_0)$.

Las respuestas son obtenidas a partir de las mediciones y de las regresiones de la data experimental.

4.4.2. Estadística para la determinación de los efectos y análisis de varianza

La determinación de los efectos: global ([I]), medios ([T], [Q],[N]) y de los efectos de interacción ([TQ], [TN], [QN], [TQN]) de las variables de oxidación temperatura (T), agitación (N) y flujo de aire (Q) sobre las respuestas, se desarrolla de acuerdo a la teoría estadística [75] para el diseño factorial escogido 2³.

4.4.2.1. Error experimental en diseños factoriales no replicados.

Como el diseño del experimento no fue replicado, para obtener estimados de error de los efectos, se recurre a suponer como primera aproximación que las interacciones de mayor orden y con menor efecto son despreciables, bajo la asunción de suavizamiento y similaridad de las funciones respuesta [75] de tal manera que se supone que sus valores son generados principalmente del error experimental.

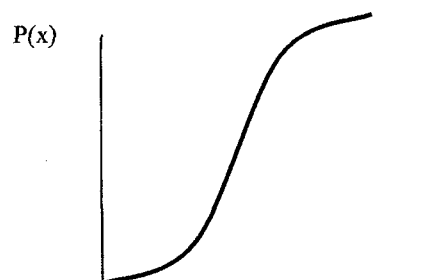
Sin embargo puede darse el caso que efectivamente las interacciones de mayor nivel sean reales o que puedan existir otras interacciones que a pesar de ser de menor nivel (ejemplo [TQ] ó [QN]) puedan considerarse como provenientes del error experimental.

Estos dos problemas pueden analizarse mediante un **ploteo de efectos sobre papel de probabilidad normal** que tentativamente seleccionaría los efectos que puedan considerarse como ruido experimental y posteriormente un **ploteo de residuales sobre papel de probabilidad normal** para confirmar la selección anterior [75].

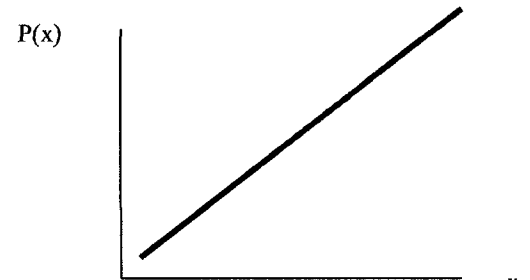
Un papel de probabilidad normal es aquel en el que las probabilidades acumulativas de la distribución normal ($P(x)$) se grafican con el valor de la variable (x), pero en una escala tal que la gráfica resultante sería una línea recta.

$$P(x) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} e^{-\frac{x^2}{2}} \quad (4.32)$$

La distribución tiene una media de 0 (cero) y una desviación estándar de 1 (uno).



Probabilidad normal
acumulativa sobre papel
común

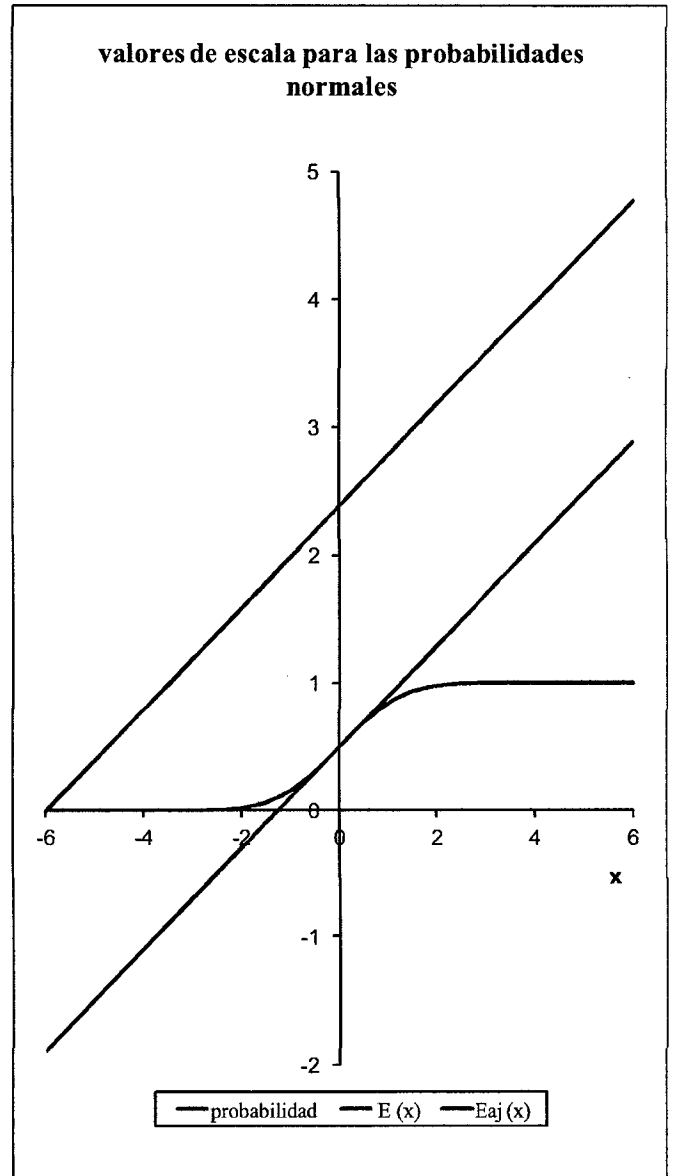


Probabilidad normal
acumulativa sobre papel
de probabilidad normal

La curva de la distribución normal se ha linearizado para obtener los valores de escala positivos según $Eaj(x)$ y emplearlos en el equivalente, al ploteo de efectos y residuales sobre papel de probabilidad normal.

Tabla 4.1. Valores de escala para papel de Distribución Normal

distribución de probabilidad normal		pcte. para $x=0$	
x	probabilidad	valor de escala $E(x)$	valor de escala $Eaj(x)$
-6	9,86587645E-10	-1,8880	0,0000
-5	2,86651572E-07	-1,4900	0,3980
-4	3,16712418E-05	-1,0920	0,7960
-3	1,34989803E-03	-0,6940	1,1940
-2,5	6,20966533E-03	-0,4950	1,3930
-2,4	8,19753592E-03	-0,4552	1,4328
-2,3	1,07241100E-02	-0,4154	1,4726
-2,2	1,39034475E-02	-0,3756	1,5124
-2,1	1,78644206E-02	-0,3358	1,5522
-2	2,27501319E-02	-0,2960	1,5920
-1,9	2,87165598E-02	-0,2562	1,6318
-1,8	3,59303191E-02	-0,2164	1,6716
-1,7	4,45654628E-02	-0,1766	1,7114
-1,6	5,47992917E-02	-0,1368	1,7512
-1,5	6,68072013E-02	-0,0970	1,7910
-1,4	8,07566592E-02	-0,0572	1,8308
-1,3	9,68004846E-02	-0,0174	1,8706
-1,2	1,15069670E-01	0,0224	1,9104
-1,1	1,35666061E-01	0,0622	1,9502
-1	1,58655254E-01	0,1020	1,9900
-0,9	1,84060125E-01	0,1418	2,0298
-0,8	2,11855399E-01	0,1816	2,0696
-0,7	2,41963652E-01	0,2214	2,1094
-0,6	2,74253118E-01	0,2612	2,1492
-0,5	3,08537539E-01	0,3010	2,1890
-0,4	3,44578258E-01	0,3408	2,2288
-0,3	3,82088578E-01	0,3806	2,2686
-0,2	4,20740291E-01	0,4204	2,3084
-0,1	4,60172163E-01	0,4602	2,3482
0	5,00000000E-01	0,5000	2,3880
0,1	5,39827837E-01	0,5398	2,4278
0,2	5,79259709E-01	0,5796	2,4676
0,3	6,17911422E-01	0,6194	2,5074
0,4	6,55421742E-01	0,6592	2,5472
0,5	6,91462461E-01	0,6990	2,5870
0,6	7,25746882E-01	0,7388	2,6268
0,7	7,58036348E-01	0,7786	2,6666
0,8	7,88144601E-01	0,8184	2,7064
0,9	8,15939875E-01	0,8582	2,7462
1	8,41344746E-01	0,8980	2,7860
1,1	8,64333939E-01	0,9378	2,8258
1,2	8,84930330E-01	0,9776	2,8656
1,3	9,03199515E-01	1,0174	2,9054
1,4	9,19243341E-01	1,0572	2,9452
1,5	9,33192799E-01	1,0970	2,9850
1,6	9,45200708E-01	1,1368	3,0248
1,7	9,55434537E-01	1,1766	3,0646
1,8	9,64069681E-01	1,2164	3,1044
1,9	9,71283440E-01	1,2562	3,1442
2	9,77249868E-01	1,2960	3,1840
2,1	9,82135579E-01	1,3358	3,2238
2,2	9,86096552E-01	1,3756	3,2636
2,3	9,89275890E-01	1,4154	3,3034
2,4	9,91802464E-01	1,4552	3,3432
2,5	9,93790335E-01	1,4950	3,3830
3	9,98650102E-01	1,6940	3,5820
4	9,99968329E-01	2,0920	3,9800
5	9,99999713E-01	2,4900	4,3780
6	9,99999999E-01	2,8880	4,7760



Si hay efectos que han ocurrido como resultado de la variación random, aproximadamente normal, alrededor de una media fija, al ser graficados en un papel de distribución normal deberán distribuirse alrededor del valor cero, alineándose en recta. Aquellos efectos que no caigan en la alineación difícilmente pueden explicarse como error experimental.

Los efectos se ordenan del menor valor (el más negativo) al mayor valor (el más positivo) y a cada uno se le asigna un número de orden "i" (a partir del número "1"). La probabilidad total de 100% se parte en rangos según el número de los efectos, un rango por cada efecto. Ejemplo para el caso de 7 rangos, cada uno de 100/7 de extensión, dado que hay 7 efectos (3 principales, 3 de interacción de segundo nivel y 1 de interacción de tercer nivel).

Empezando con el efecto de menor valor ("i"=1) se asigna a cada uno de ellos, como probabilidad, el valor medio de cada rango que le corresponda:

$$P = 100(i-1/2)/7$$

De la tabla 4.1 se obtiene (por lectura o interpolación) el valor de escala lineal del argumento ($E_{aj}(x)$) y cuya magnitud es la que se graficará contra el efecto.

Para confirmar la selección de los efectos considerados ruido experimental se hace un ploteo de residuales, excluyendo esos efectos.

Los residuales son obtenidos como la diferencia entre los valores medidos de las respuestas y los calculados a partir de los efectos considerados válidos.

Si los residuales se alinean aproximadamente en una línea recta se demuestra que la eliminación de los efectos considerados ruido ha sido acertada pues tendrían un pequeño efecto sobre los resultados.

Para completar el análisis como los efectos calculados, parámetros de significancia y errores, se explican en la discusión de resultados, aplicándolos en cada caso.

CAPITULO V: CÁLCULOS

5.1. Regresiones para el desarrollo de los resultados experimentales

Se aplicaron regresiones para encontrar los mejores valores de los parámetros de cada modelo según la teoría estadística

5.1.1. Variación de la penetración con el tiempo de oxidación

En la Figura 5.1 se muestra la variación de la PEN con el tiempo de oxidación para todos los tratamientos. Del modelo:

$$\ln(PEN) = \ln(PEN)_0 e^{-mt} \quad (4.1)$$

se deduce:

$$\ln_PEN = \ln \frac{\ln(PEN)}{\ln(PEN)_0} = (-m)t \quad (4.13)$$

Se realizó un análisis de regresión para cada tratamiento para las relaciones de la Penetración (PEN) con respecto al tiempo, en la forma \ln_PEN vs t , líneas cuya pendiente representa el parámetro $(-m)$

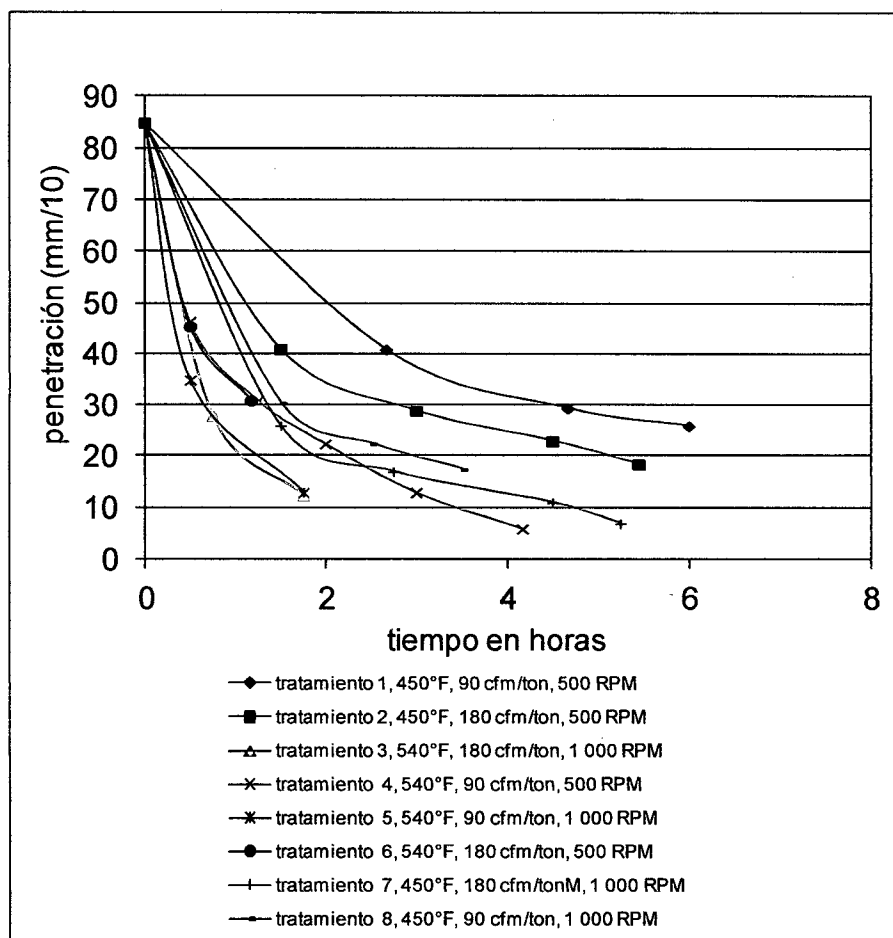


Figura 5.1. Penetración vs Tiempo

Tabla 5.1. Determinación de valores típicos de la constante "-m" del modelo:

$$\ln(PEN) = \ln(PEN)_0 e^{-mt} - \text{Carga "A"}$$

tratamiento 1, 450°F, 90 cfm/ton, 500 RPM

data

t (hr)	PEN	Ln (PEN)	Ln(PEN) / Ln(PEN) ₀	Ln PEN
0	85	4,443	1,000	0,000
2,67	41	3,714	0,836	-0,179
4,67	29,5	3,384	0,762	-0,272
6	26	3,258	0,733	-0,310

regresión

-m	-0,0556	
error en - m	0,0029	
r ² / error en Ln PEN	0,9918	0,023
F / dF	363,7090	3
ss reg / ssresid	0,2007	0,002

tratamiento 2, 450°F, 180 cfm/ton, 500 RPM

data

t (hr)	PEN	Ln (PEN)	Ln(PEN) / Ln(PEN) ₀	Ln PEN
0	85	4,443	1,000	0,000
1,5	41	3,714	0,836	-0,179
3	29	3,367	0,758	-0,277
4,5	23	3,135	0,706	-0,348
5,45	18,5	2,918	0,657	-0,420

regresión

-m	-0,0810	
error en - m	0,0046	
r ² / error en Ln PEN	0,9872	0,036
F / dF	309,1570	4
ss reg / ssresid	0,4019	0,005

tratamiento 3, 540°F, 180 cfm/ton, 1 000 RPM

data

t (hr)	PEN	Ln (PEN)	Ln(PEN) / Ln(PEN) ₀	Ln PEN
0	85	4,443	1,000	0,000
0,75	28	3,332	0,750	-0,288
1,75	12,5	2,526	0,569	-0,565

regresión

-m	-0,3321	
error en - m	0,0156	
r ² / error en Ln PEN	0,9956	0,030
F / dF	455,3876	2
ss reg / ssresid	0,3999	0,002

tratamiento 4, 540°F, 90 cfm/ton, 500 RPM

data

t (hr)	PEN	Ln (PEN)	Ln(PEN) / Ln(PEN) ₀	Ln PEN
0	85	4,443	1,000	0,000
0,5	46,5	3,839	0,864	-0,146
1,25	31	3,434	0,773	-0,258
2	22,5	3,114	0,701	-0,355
3	13	2,565	0,577	-0,549
4,17	6	1,792	0,403	-0,908

regresión

-m	-0,2031	
error en - m	0,0086	
r ² / error en Ln PEN	0,9911	0,049
F / dF	558,7336	5
ss reg / ssresid	1,3284	0,012

tratamiento 5, 540°F, 90 cfm/ton, 1 000 RPM

data

t (hr)	PEN	Ln (PEN)	Ln(PEN) / Ln(PEN) ₀	Ln PEN
0	85	4,443	1,000	0,000
0,5	35	3,555	0,800	-0,223
1,75	13	2,565	0,577	-0,549

regresión

-m	-0,3238	
error en - m	0,0246	
r ² / error en Ln PEN	0,9886	0,045
F / dF	173,2889	2
ss reg / ssresid	0,3474	0,004

tratamiento 6, 540°F, 180 cfm/ton, 500 RPM

data

t (hr)	PEN	Ln (PEN)	Ln(PEN) / Ln(PEN) ₀	Ln PEN
0	85	4,443	1,000	0,000
0,5	45,5	3,818	0,859	-0,152
1,17	31	3,434	0,773	-0,258
2	19	2,944	0,663	-0,411

regresión

-m	-0,2135	
error en - m	0,0117	
r ² / error en Ln PEN	0,9910	0,028
F / dF	331,7290	3
ss reg / ssresid	0,2562	0,002

tratamiento 7, 450°F, 180 cfm/ton, 1 000 RPM

data

t (hr)	PEN	Ln (PEN)	Ln(PEN) / Ln(PEN) ₀	Ln PEN
0	85	4,443	1,000	0,000
1,5	26	3,258	0,733	-0,310
2,75	17	2,833	0,638	-0,450
4,5	11	2,398	0,540	-0,617
5,25	7	1,946	0,438	-0,826

regresión

-m	-0,1529	
error en - m	0,0075	
r ² / error en Ln PEN	0,9904	0,057
F / dF	414,5344	4
ss reg / ssresid	1,3473	0,013

tratamiento 8, 450°F, 90 cfm/ton, 1 000 RPM

data

t (hr)	PEN	Ln (PEN)	Ln(PEN) / Ln(PEN) ₀	Ln PEN
0	85	4,443	1,000	0,000
1,5	30,5	3,418	0,769	-0,262
2,5	22,5	3,114	0,701	-0,355
3,5	17,5	2,862	0,644	-0,440

regresión

-m	-0,1360	
error en - m	0,0089	
r ² / error en Ln PEN	0,9872	0,041
F / dF	232,1136	3
ss reg / ssresid	0,3835	0,005

Tabla 5.2. Resumen valores obtenidos de la constante (-m)

tratamiento	#obs	(-m)	error en (-m)	error en Ln_PEN	r ²
1	4	-0,0556	0,0029	0,0235	0,9918
2	5	-0,0810	0,0046	0,0361	0,9872
3	3	-0,3321	0,0156	0,0296	0,9956
4	6	-0,2031	0,0086	0,0488	0,9911
5	3	-0,3238	0,0246	0,0448	0,9886
6	4	-0,2135	0,0117	0,0278	0,9910
7	4	-0,1529	0,0075	0,0570	0,9904
8	4	-0,1360	0,0089	0,0406	0,9872

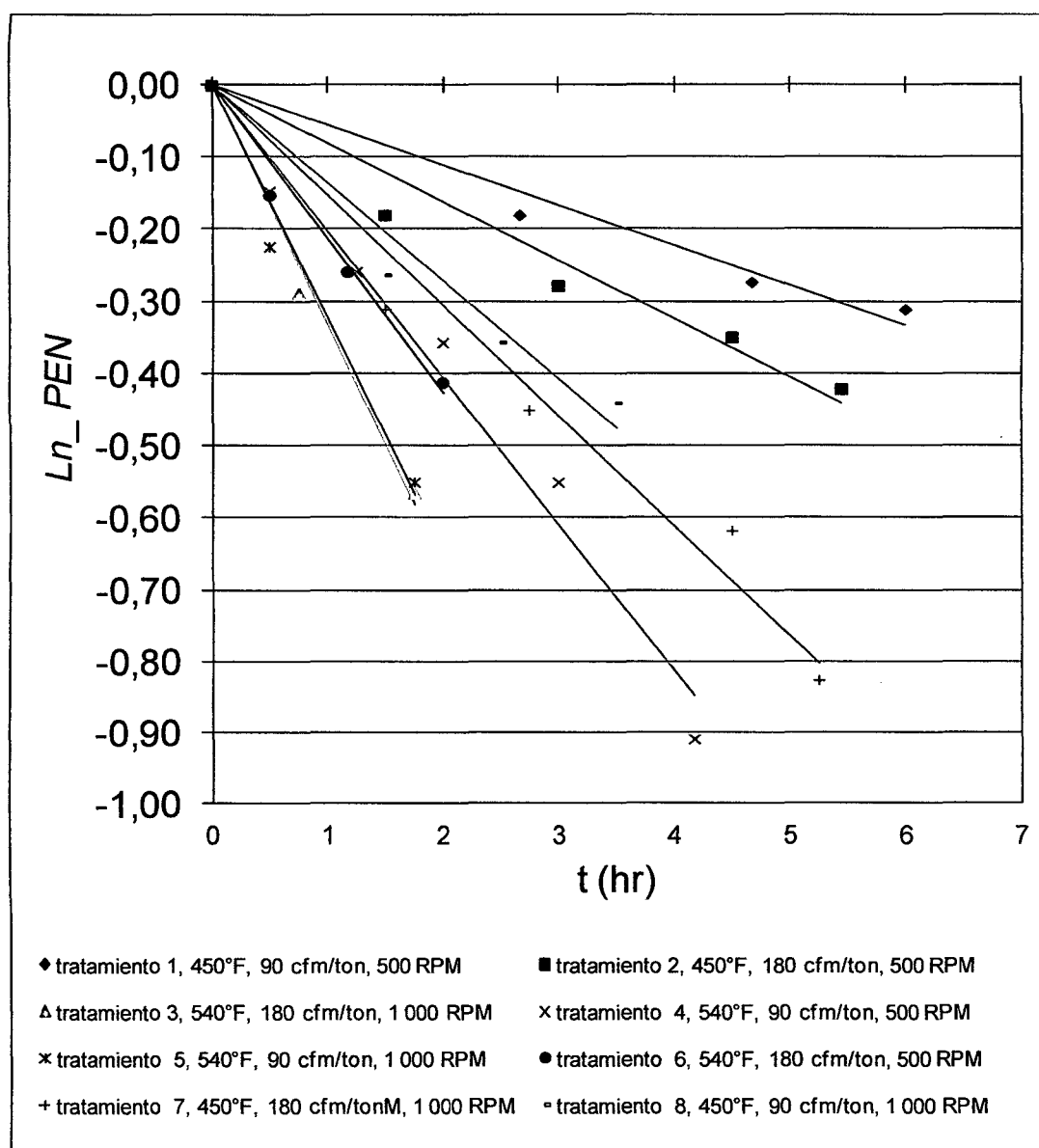


Figura 5.2. Ploteo de Ln_PEN vs tiempo

Si la penetración fuera la propiedad representativa para la velocidad de la reacción de oxidación (aunque sabemos es mejor representarla por el cambio del punto de ablandamiento) podría establecerse un ploteo de Arrhenius tomando la constante $(-m)$ a iguales valores de las otras variables de proceso a fin de verificar las pendientes de las curvas.

Como

$$RPEN = \frac{\ln(PEN)}{\ln(PEN)_0} \quad (4.3)$$

Se sigue que:

$$\frac{d RPEN}{d t} = -m RPEN \quad (4.4)$$

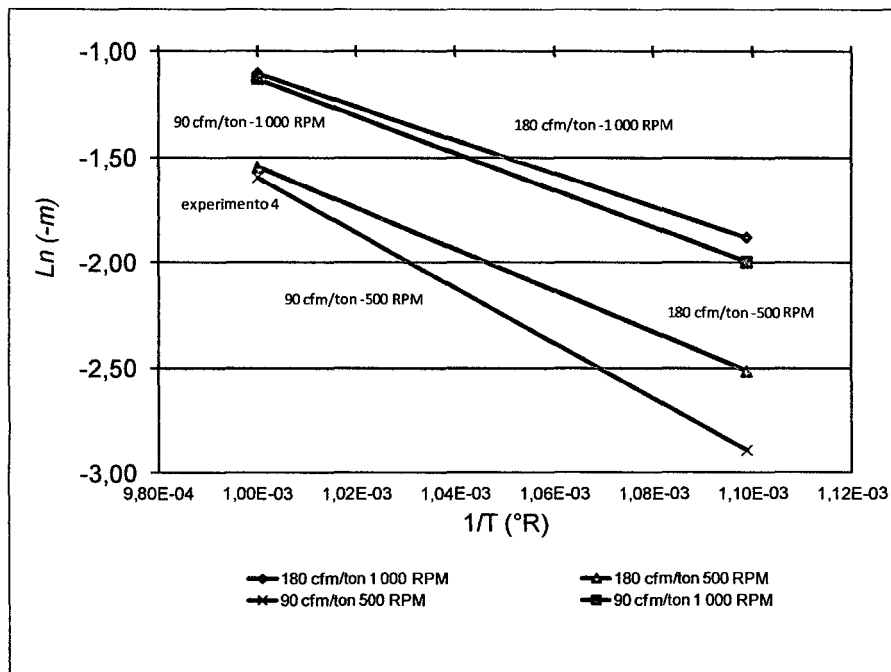


Figura 5.3. Ploteo de Arrhenius para $(d RPEN)/(d t) = -m RPEN$

El gráfico de Arrhenius sería con “ $-m$ ” como constante cinética.

Todos los pares de datos alinean bien a pendiente constante excepto para los experimentos hechas a bajo flujo de aire y baja velocidad de agitación, en que el valor del experimento “4”, a alta temperatura produce un valor de la constante “ $-m$ ” más alto que el esperado.

Las energías de activación son

Energías de activación E_a cal/mol			
180 CF/M/TM	90 CF/M/TM	180 CF/M/TM	90 CF/M/TM
1000 RPM	1000 RPM	500 RPM	500 RPM
exper 3-7	exper 5-8	exper 2-6	exper 1-4
- 8 658,9	-9 688,3	-10 814,6	-14 463,8

El promedio de E_a considerando las tres primeras sería de -9720,6 cal/ mol

5.1.2. Variación del punto de ablandamiento con el tiempo de oxidación

A continuación se muestra la curva de variación del Punto de Ablandamiento con el tiempo de oxidación.

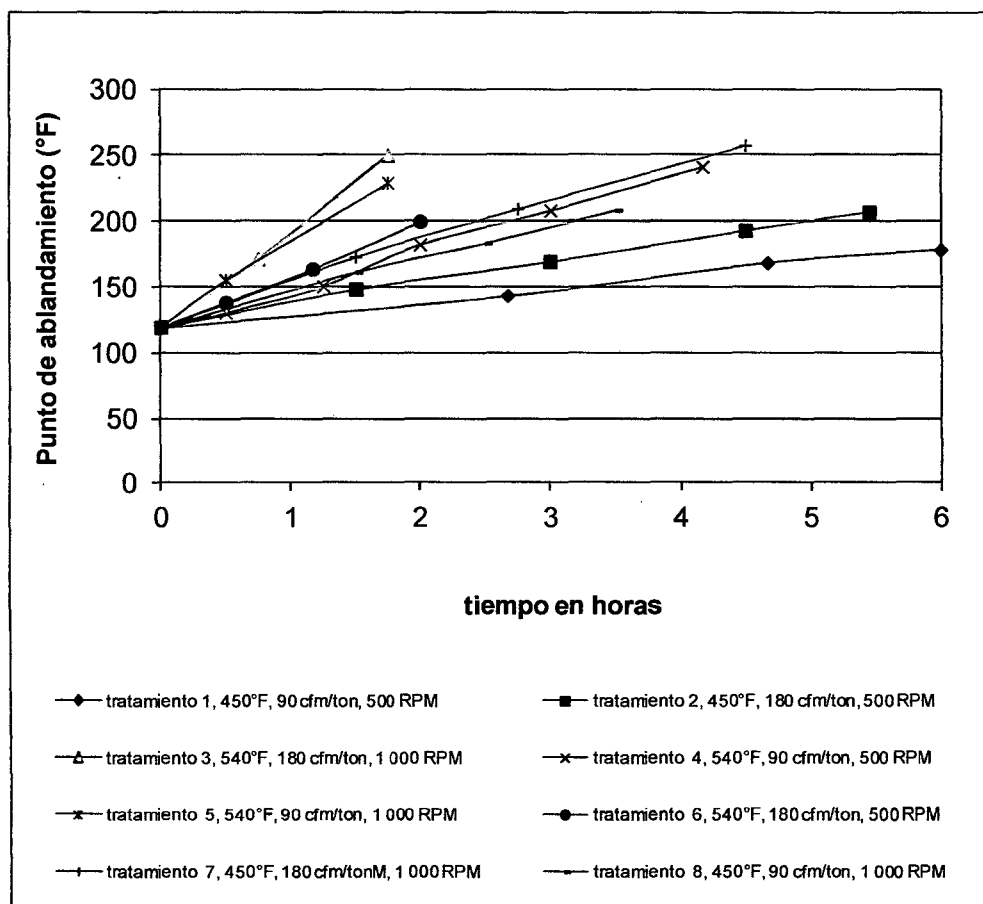


Figura 5.4. Punto de Ablandamiento vs Tiempo

Del modelo general:

$$\frac{d(PA)}{dt} = k_0(PA)^n \quad (4.5)$$

Para $n=1$:

$$\frac{d(PA)}{dt} = k_0(PA) \quad (4.7)$$

$$\text{Ln} \frac{(PA)}{(PA)_0} = k_0 t \quad (4.7A)$$

La regresión de $\text{Ln} \frac{(PA)}{(PA)_0}$ en función de t permite calcular k_0 como la pendiente de la líneas recta.

Para $n=0$:

$$\frac{d(PA)}{dt} = k_0' \quad (4.5A)$$

$$(PA - PA_0) = k_0' t \quad (4.6A)$$

La regresión de $(PA - PA_0)$ en función de t permite calcular k_0' como la pendiente de las línea recta.

La data de las regresiones considerando ambos órdenes de reacción se muestran en la Tabla 5.3

Tabla 5.3. Determinación de valores típicos de la constante "k₀" del modelo:

$$\frac{d(PA)}{dt} = k_0 (PA)^n \quad - \text{ para } n=1 (k_0) \text{ y } n=0 (k_0') \quad - \text{ Carga "A"}$$

tratamiento 1, 450°F, 90 cfm/ton, 500 RPM

data

t (hr)	PA	Ln (PA / PA ₀)	PA- PA ₀
0	119	0,0000	0
2,67	143	0,1837	24
4,67	168	0,3448	49
6	178	0,4027	59

regresión

n=1		n=0	
k ₀	0,0696	k ₀ '	9,9620
error en k ₀	0,0018	error en k ₀ '	0,2631
r ² / error en Ln (PA / PA ₀)	0,9980	r ² / error en (PA- PA ₀)	0,9979
F / dF	1520,4503	3 F / dF	1433,5794
ss reg / ssresid	0,3142	0,0006 ss reg / ssresid	6444,5138

tratamiento 2, 450°F, 180 cfm/ton, 500 RPM

data

t (hr)	PA	Ln (PA / PA ₀)	PA- PA ₀
0	119	0	0
1,5	148	0,2181	29
3	169	0,3508	50
4,5	192,5	0,4810	73,5
5,45	206,5	0,7556	87,5

regresión

n=1		n=0	
k ₀	0,1252	k ₀ '	16,3576
error en k ₀	0,0075	error en k ₀ '	0,3099
r ² / error en Ln (PA / PA ₀)	0,9859	r ² / error en (PA- PA ₀)	0,9986
F / dF	280,1821	4 F / dF	2785,7083
ss reg / ssresid	0,9592	0,0137 ss reg / ssresid	16375,9857

tratamiento 3, 540°F, 180 cfm/ton, 1 000 RPM

data

t (hr)	PA	Ln (PA / PA ₀)	PA- PA ₀
0	119	0	0
0,75	171	0,3625	52
1,75	250	0,7423	131

regresión

n=1		n=0	
k ₀	0,4334	k ₀ '	74,0000
error en k ₀	0,0152	error en k ₀ '	1,4142
r ² / error en Ln (PA / PA ₀)	0,9976	r ² / error en (PA- PA ₀)	0,9993
F / dF	817,7618	2 F / dF	2738,0000
ss reg / ssresid	0,6808	0,0017 ss reg / ssresid	19850,5000

tratamiento 4, 540°F, 90 cfm/ton, 500 RPM

data

t (hr)	PA	Ln (PA / PA ₀)	PA- PA ₀
0	119	0	0
0,5	130,5	0,0922	11,5
1,25	150,5	0,2348	31,5
2	182	0,4249	63
3	208	0,5584	89
4,17	241	0,7057	122

regresión

n=1		n=0	
k ₀	0,1803	k ₀ '	29,4045
error en k ₀	0,0064	error en k ₀ '	0,5921
r ² / error en Ln (PA / PA ₀)	0,9937	r ² / error en (PA- PA ₀)	0,9980
F / dF	785,6429	5 F / dF	2466,5420
ss reg / ssresid	1,0473	0,0067 ss reg / ssresid	27842,0605

tratamiento 5, 540°F, 90 cfm/ton, 1 000 RPM

data

t (hr)	PA	Ln (PA / PA ₀)	PA- PA ₀
0	119	0	0
0,5	155	0,2643	36
1,75	229	0,6546	110

regresión

n=1		n=0	
k ₀	0,3857	k ₀ '	63,5472
error en k ₀	0,0289	error en k ₀ '	1,7077
r ² / error en Ln (PA / PA ₀)	0,9889	r ² / error en (PA- PA ₀)	0,9986
F / dF	178,5458	2 F / dF	1384,6953
ss reg / ssresid	0,4928	0,0055 ss reg / ssresid	13376,6792

tratamiento 6, 540°F, 180 cfm/ton, 500 RPM

data

t (hr)	PA	Ln (PA / PA ₀)	PA- PA ₀
0	119	0	0
0,5	138	0,1481	19
1,17	163,5	0,3177	44,5
2	199,5	0,5167	80,5

regresión

n=1		n=0	
k ₀	0,2632	k ₀ '	39,6101
error en k ₀	0,0052	error en k ₀ '	0,5808
r ² / error en Ln (PA / PA ₀)	0,9988	r ² / error en (PA- PA ₀)	0,9994
F / dF	2525,7881	3 F / dF	4651,6091
ss reg / ssresid	0,3894	0,0005 ss reg / ssresid	8815,8143

tratamiento 7, 450°F, 180 cfm/tonM, 1 000 RPM

data

t (hr)	PA	Ln (PA / PA ₀)	PA- PA ₀
0	119	0	0
1,5	172,5	0,3713	53,5
2,75	209	0,5632	90
4,5	257	0,7700	138

regresión

n=1		n=0	
k ₀	0,1853	k ₀ '	31,5593
error en k ₀	0,0132	error en k ₀ '	0,8451
r ² / error en Ln (PA / PA ₀)	0,9850	r ² / error en (PA- PA ₀)	0,9979
F / dF	197,6276	3 F / dF	1394,6879
ss reg / ssresid	1,0322	0,0157 ss reg / ssresid	29941,8399

tratamiento 8, 450°F, 90 cfm/ton, 1 000 RPM

data

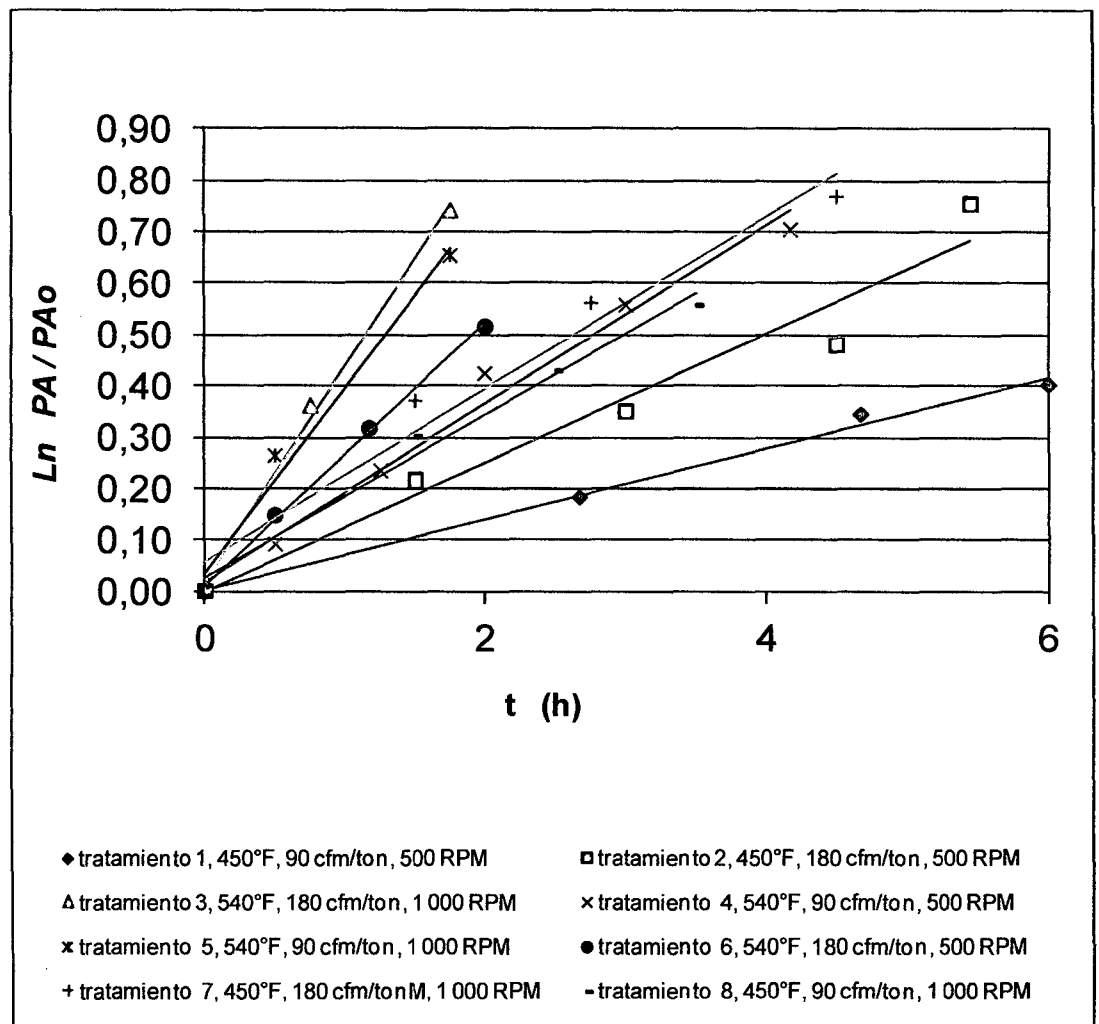
t (hr)	PA	Ln (PA / PA ₀)	PA- PA ₀
0	119	0	0
1,5	161	0,3023	42
2,5	183	0,4304	64
3,5	208	0,5584	89

regresión

n=1		n=0	
k ₀	0,1679	k ₀ '	25,7590
error en k ₀	0,0075	error en k ₀ '	0,4534
r ² / error en Ln (PA / PA ₀)	0,9940	r ² / error en (PA- PA ₀)	0,9991
F / dF	499,8294	3 F / dF	3228,1384
ss reg / ssresid	0,5849	0,0035 ss reg / ssresid	13768,2048

Tabla 5.4. Resumen valores obtenidos de las constantes (k_0 y k_0')

tratamiento	#obs	n=1				n=0			
		k_0	error en $\ln(PA/PA_0)$	error en k_0	r^2	k_0'	error en k_0'	error en $(PA - PA_0)$	r^2
1	4	0,0696	0,0144	0,0018	0,9980	9,9620	0,2631	2,1202	0,99791
2	5	0,1252	0,0585	0,0075	0,9859	16,3576	0,3099	2,4246	0,99857
3	3	0,4334	0,0289	0,0152	0,9976	74,0000	1,4142	2,6926	0,99927
4	6	0,1803	0,0365	0,0064	0,9937	29,4045	0,5921	3,3597	0,99798
5	3	0,3857	0,0525	0,0289	0,9889	63,5472	1,7077	3,1081	0,99856
6	4	0,2632	0,0124	0,0052	0,9988	39,6101	0,5808	1,3767	0,99936
7	4	0,1853	0,0723	0,0132	0,9850	31,5593	0,8451	4,6336	0,99785
8	4	0,1679	0,0342	0,0075	0,9940	25,7590	0,4534	2,0652	0,99907


Figura 5.5. Ln (PA/PA₀) vs Tiempo

Los ploteos de Arrhenius tanto para $n = 1$ (orden de reacción 1) y $n = 0$ (orden de reacción cero) se muestran a continuación.

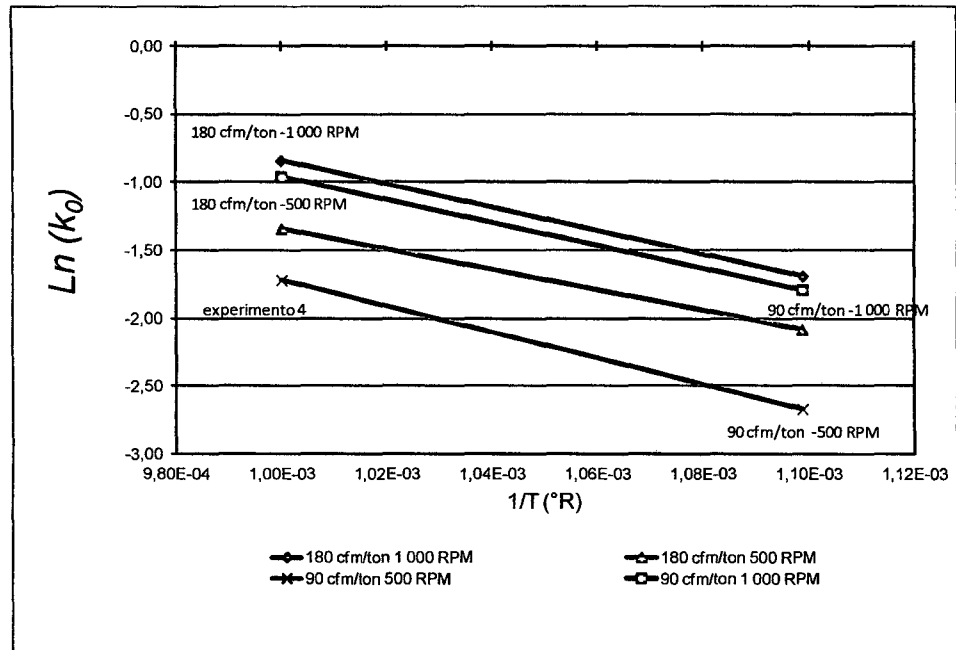


Figura 5.6. Ploteo de Arrhenius para $\frac{d(PA)}{dt} = k_0(PA)$

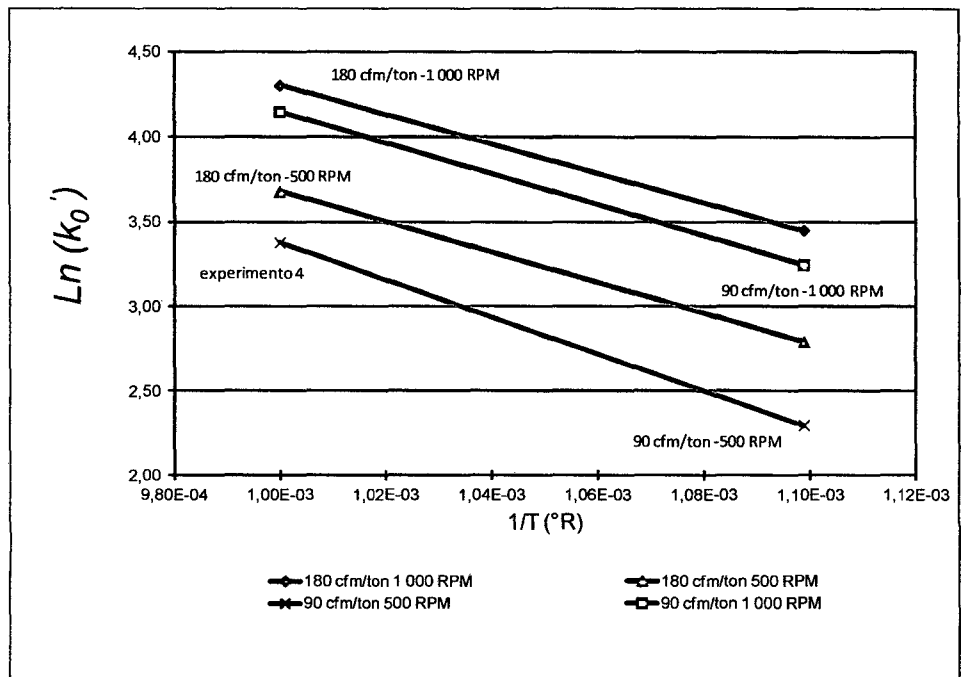


Figura 5.7. Ploteo de Arrhenius para $\frac{d(PA)}{dt} = k_0'$

Para $n = 1$ (reacción de primer orden) el valor promedio resultó en $-9021,9$ y para $n = 0$ (reacción de orden cero) el valor promedio es de $9821,5$ cal/ mol, en ambos casos exceptuando el experimento a 90 CF/M/TM y 500 RPM que muestra desviaciones por los resultados del experimento 4.

Las energías de activación calculadas se muestran a continuación

Energías de activación E_a cal/mol ($n = 1$)

180 CF/M/TM	90 CF/M/TM	180 CF/M/TM	90 CF/M/TM
1000 RPM	1000 RPM	500 RPM	500 RPM
exper 3-7	exper 5-8	exper 2-6	exper 1-4
-9 484,2	-9 284,8	-8 296,7	-10 634,7

Energías de activación E_a cal/mol ($n = 0$)

180 CF/M/TM	90 CF/M/TM	180 CF/M/TM	90 CF/M/TM
1000 RPM	1000 RPM	500 RPM	500 RPM
exper 3-7	exper 5-8	exper 2-6	exper 1-4
-9 512,7	-10 079,7	-9 872,0	-12 081,9

5.1.3. Variación de la relación de la penetración y el punto de ablandamiento.

Se graficaron los resultados de la Penetración con el Punto de Ablandamiento como se muestra en la Figura 5.8, para cada tratamiento.

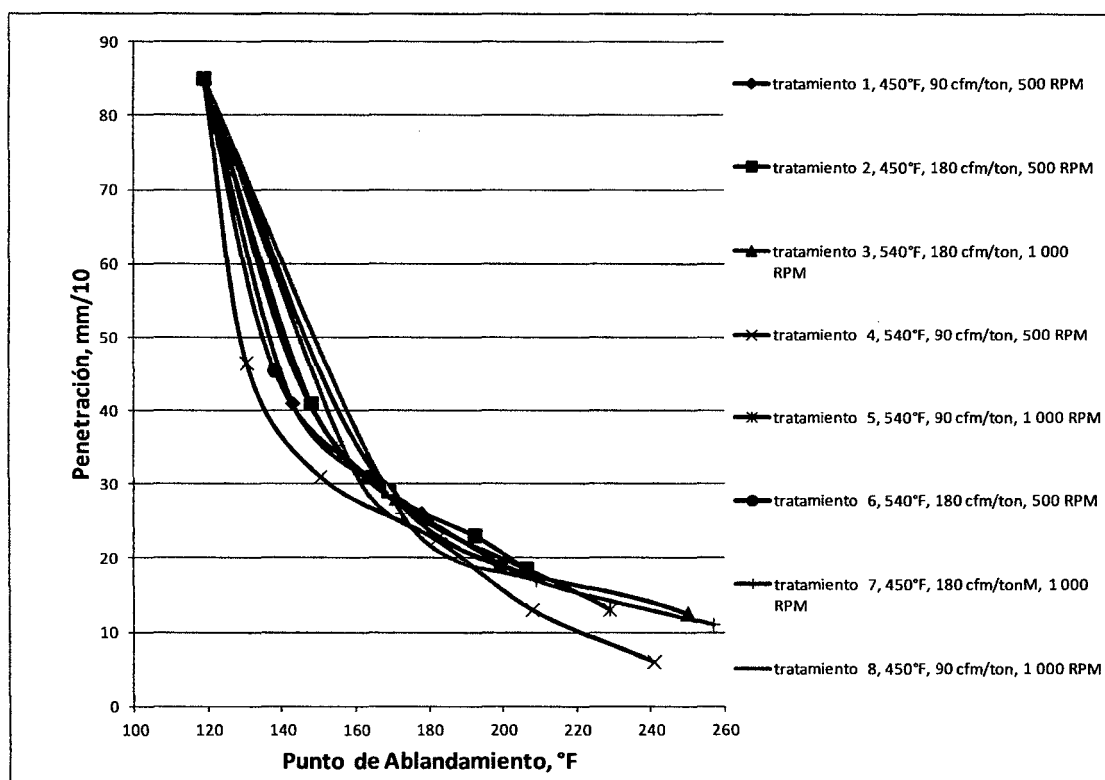


Figura5.8. Penetración vs Punto de Ablandamiento

Luego se graficó la relación $\text{Ln} \frac{\text{Ln}(\text{PEN})}{\text{Ln}(\text{PEN})_0}$ vs $[(\text{PA}) - (\text{PA})_0]$ para cada tratamiento, como se muestra en la Figura 5.9

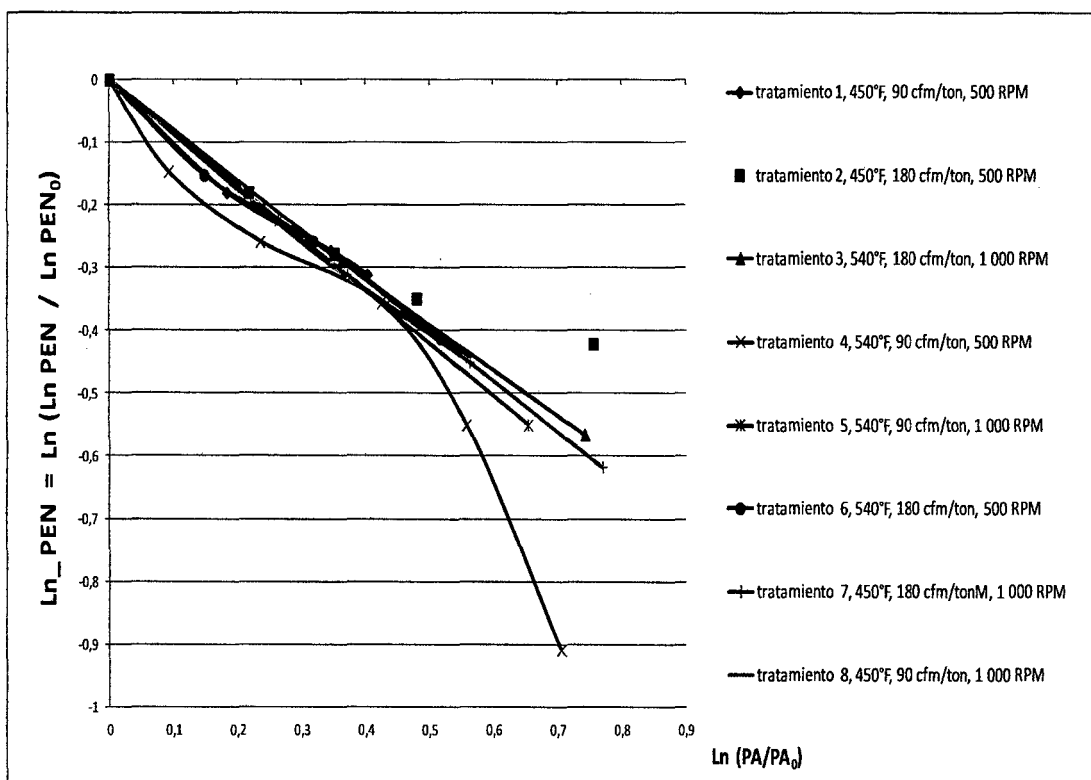


Figura 5.9. $\text{Ln} \frac{\text{Ln}(\text{PEN})}{\text{Ln}(\text{PEN})_0}$ vs $\text{Ln} \frac{(\text{PA})}{(\text{PA})_0}$

De las curvas se hace evidente que son líneas rectas en primer lugar y en segundo lugar tienen prácticamente igual pendiente, excepto por la experiencia 4 cuyas desviaciones podrían tener una justificación en la literatura y experiencias de otros autores (ver discusión de resultados) además de un punto en el experimento 2 que probablemente se deba a un error puntual de medición.

El hecho adicional que tengan igual pendiente involucra de que la relación entre la penetración y el punto de ablandamiento (expresada con las variables derivadas consideradas en el gráfico anterior), podría considerarse cercanamente independiente de las variables operativas de la oxidación, inclusive de la temperatura, lo que representa un hallazgo muy importante. Según el orden de la reacción respecto al PA, las variables graficadas se relacionan con los parámetros pseudocinéticos según:

Para $n \neq 1$ en general:

$$\text{Ln} \frac{\text{Ln}(PEN)}{\text{Ln}(PEN)_0} = \frac{m}{k_0''} \frac{1}{1-n} [(PA)^{1-n} - (PA)_0^{1-n}] \quad (4.10)$$

Por lo que en general un gráfico de $\text{Ln} \frac{\text{Ln}(PEN)}{\text{Ln}(PEN)_0}$ vs $[(PA)^{1-n} - (PA)_0^{1-n}]$ tiene una pendiente igual a $\frac{m}{k_0''}$

Nota: Hemos colocado el doble apóstrofe a k_0'' para identificarlo como constante asociada a un orden de reacción $n = 2$

Si $n = 0$

$$\text{Ln} \frac{\text{Ln}(PEN)}{\text{Ln}(PEN)_0} = -\frac{m}{k_0'} [(PA) - (PA)_0] \quad (4.9)$$

Por lo que en general un gráfico de $\text{Ln} \frac{\text{Ln}(PEN)}{\text{Ln}(PEN)_0}$ vs $[(PA) - (PA)_0]$ tiene una pendiente igual a $-\frac{m}{k_0'}$

Nota: Hemos colocado el apóstrofe a k_0' para identificarlo como constante asociada a un orden de reacción $n = 0$

Para $n = 1$

$$\text{Ln} \frac{\text{Ln}(PEN)}{\text{Ln}(PEN)_0} = -\frac{m}{k_0} \text{Ln} \frac{(PA)}{(PA)_0} \quad (4.11)$$

En este último caso

$$-\frac{m}{k_0} = \frac{\text{Ln} \frac{\text{Ln}(PEN)}{\text{Ln}(PEN)_0}}{\text{Ln} \frac{(PA)}{(PA)_0}} \quad (4.12)$$

Por lo que para el orden probable de la relación de la reacción ($n = 1$), la pendiente de las línea corresponde al valor $-\frac{m}{k_0}$ al graficar $\text{Ln} \frac{\text{Ln}(PEN)}{\text{Ln}(PEN)_0}$ vs

$$\text{Ln} \frac{(PA)}{(PA)_0}$$

Tabla 5.5. Determinación de la Relación PEN/PA como $-\frac{m}{k_0}$ según la relación

$$-\frac{m}{k_0} = \frac{\frac{\text{Ln}(\text{PEN})}{\text{Ln}(\text{PEN})_0}}{\frac{\text{Ln}(\text{PA})}{\text{Ln}(\text{PA})_0}} \quad \text{válida para } n=1 \text{ regresionados por experimento.}$$

tratamiento 1, 450°F, 90 cfm/ton, 500 RPM

PEN	PA	Ln PEN	Ln(PA/PA ₀)	(-m/K ₀)	n = 1		
					(-m/K ₀)	-0,7993	0
85	119	0	0		error en (-m/K ₀)	0,0357	
41	143	-0,1793	0,1837	-0,9757	r ² / error en Ln PEN	0,9941	0,0200
29,5	168	-0,2721	0,3448	-0,7890	F / dF	502,5055	3
26	178	-0,3101	0,4027	-0,7701	ss reg / ssresid	0,2011	0,0012

tratamiento 2, 450°F, 180 cfm/ton, 500 RPM

PEN	PA	Ln PEN	Ln(PA/PA ₀)	(-m/K ₀)	n = 1		
					(-m/K ₀)	-0,6389	0
85	119	0	0		error en (-m/K ₀)	0,0507	
41	148	-0,1793	0,2181	-0,8219	r ² / error en Ln PEN	0,9755	0,0500
29	169	-0,2771	0,3508	-0,7901	F / dF	159,1118	4
23	192,5	-0,3485	0,4810	-0,7245	ss reg / ssresid	0,3971	0,0100
18,5	206,5	-0,4204	0,7556	-0,5564			

tratamiento 3, 540°F, 180 cfm/ton, 1 000 RPM

PEN	PA	Ln PEN	Ln(PA/PA ₀)	(-m/K ₀)	n = 1		
					(-m/K ₀)	-0,7670	
85	119	0,0000	0,0000		error en (-m/K ₀)	0,0091	
28	171	-0,2876	0,3625	-0,7933	r ² / error en Ln PEN	0,9997	0,0075
12,5	250	-0,5647	0,7423	-0,7607	F / dF	7118,1837	2
					ss reg / ssresid	0,4015	0,0001

tratamiento 4, 540°F, 90 cfm/ton, 500 RPM

PEN	PA	Ln PEN	Ln(PA/PA ₀)	(-m/K ₀)	n = 1		
					(-m/K ₀)	-1,1125	
85	119	0	0,0000		error en (-m/K ₀)	0,0826	
46,5	130,5	-0,1459	0,0922	-1,5818	r ² / error en Ln PEN	0,9732	0,0848
31	150,5	-0,2575	0,2348	-1,0966	F / dF	181,5662	5
22,5	182	-0,3555	0,4249	-0,8367	ss reg / ssresid	1,3044	0,0359
13	208	-0,5493	0,5584	-0,9837			
6	241	-0,9081	0,7057	-1,2868			

tratamiento 5, 540°F, 90 cfm/ton, 1 000 RPM

PEN	PA	Ln PEN	Ln(PA/PA ₀)	(-m/K ₀)	n = 1		
					(-m/K ₀)	-0,8397	
85	119	0	0,0000		error en (-m/K ₀)	0,0009	
35	155	-0,2228	0,2643	-0,8430	r ² / error en Ln PEN	1,0000	0,0007
13	229	-0,5493	0,6546	-0,8392	F / dF	805801,2223	2
					ss reg / ssresid	0,3514	0,0000

tratamiento 6, 540°F, 180 cfm/ton, 500 RPM

PEN	PA	Ln PEN	Ln(PA/PA ₀)	(-m/K ₀)	n = 1		
					(-m/K ₀)	-0,8127	
85	119	0	0,0000		error en (-m/K ₀)	0,0299	
45,5	138	-0,1516	0,1481	-1,0234	r ² / error en Ln PEN	0,9959	0,0187
31	163,5	-0,2575	0,3177	-0,8106	F / dF	736,6799	3
19	199,5	-0,4113	0,5167	-0,7961	ss reg / ssresid	0,2575	0,0010

tratamiento 7, 450°F, 180 cfm/tonM, 1 000 RPM

PEN	PA	Ln PEN	Ln(PA/PA ₀)	(-m/K ₀)	n = 1		
					(-m/K ₀)	-0,8048	
85	119	0,0000	0,0000		error en (-m/K ₀)	0,0069	
26	172,5	-0,3101	0,3713	-0,8353	r ² / error en Ln PEN	0,9998	0,0070
17	209	-0,4498	0,5632	-0,7987	F / dF	13699,2978	3
11	257	-0,6167	0,7700	-0,8009	ss reg / ssresid	0,6786	0,0001

}

tratamiento 8, 450°F, 90 cfm/ton, 1 000 RPM

PEN	PA	Ln PEN	Ln(PA/PA ₀)	(-m/K ₀)	n = 1		
					(-m/K ₀)	-0,8120	
85	119	0	0,0000		error en (-m/K ₀)	0,0170	
30,5	161	-0,2623	0,3023	-0,8677	r ² / error en Ln PEN	0,9987	0,0130
22,5	183	-0,3555	0,4304	-0,8260	F / dF	2285,5099	3
17,5	208	-0,4397	0,5584	-0,7873	ss reg / ssresid	0,3880	0,0005

Tabla 5.6. Valores de Regresión para $-\frac{m}{k_0}$ - Resumen de la Tabla 5.5

experimento	#obs	$(-m/K_0)$	error en $(-m/K_0)$	error en Ln_PEN	r^2	error porcentual
1	4	-0,7993076	0,0357	0,0200	0,99407	4,5%
2	5	-0,6389267	0,0507	0,0500	0,97548	7,9%
3	3	-0,7670135	0,0091	0,0075	0,99972	1,2%
4	6	-1,1124594	0,0826	0,0848	0,97320	7,4%
5	3	-0,8396937	0,0009	0,0007	1,00000	0,1%
6	4	-0,8126515	0,0299	0,0187	0,99594	3,7%
7	4	-0,8047587	0,0069	0,0070	0,99978	0,9%
8	4	-0,8119935	0,0170	0,0130	0,99869	2,1%

Con estos resultados se amplió la regresión para considerar toda la data de los diferentes experimentos e identificar la mejor correlación y el mejor ajuste en el orden de la reacción n. Dado que la variable es el punto de ablandamiento y no una concentración el orden de reacción podría ser fraccional.

Tabla 5.7. Cálculo de valores para la regresión de toda la data para encontrar mejores valores de $-\frac{m}{k_0}$ para órdenes de reacción n = 0, n = 1 y n ≠ 1

PEN	PA	Ln PEN	n igual a 1		n igual a 0		n diferente de 1	
			1		0		1,2003	
			$Ln(PA/PA_0)$	$(-m/K_0)$	$(PA - PA_0)$	$(-m/K_0)$	$(1/n) - PA_0^{(1/n)}$	$(-m/K_0) * [1/(1-n)]$
	85	119	0	0	0,0	0,00055		
46,5	130,5	-0,1459	0,0922	-1,5818	11,5000	-0,0127	-0,0065	22,5257
45,5	138	-0,1516	0,1481	-1,0234	19,0000	-0,0080	-0,0107	14,2039
41	143	-0,1793	0,1837	-0,9757	24,0000	-0,0075	-0,0133	13,4570
41	148	-0,1793	0,2181	-0,8219	29,0000	-0,0062	-0,0159	11,3029
35	155	-0,2228	0,2643	-0,8430	36,0000	-0,0062	-0,0192	11,5765
31	150,5	-0,2575	0,2348	-1,0966	31,5000	-0,0082	-0,0171	15,0685
31	163,5	-0,2575	0,3177	-0,8106	44,5000	-0,0058	-0,0231	11,1392
30,5	161	-0,2623	0,3023	-0,8677	42,0000	-0,0062	-0,0220	11,9186
29,5	168	-0,2721	0,3448	-0,7890	49,0000	-0,0056	-0,0251	10,8513
29	169	-0,2771	0,3508	-0,7901	50,0000	-0,0055	-0,0255	10,8687
28	171	-0,2876	0,3625	-0,7933	52,0000	-0,0055	-0,0263	10,9188
26	172,5	-0,3101	0,3713	-0,8353	53,5000	-0,0058	-0,0270	11,5002
26	178	-0,3101	0,4027	-0,7701	59,0000	-0,0053	-0,0292	10,6204
23	192,5	-0,3485	0,4810	-0,7245	73,5000	-0,0047	-0,0347	10,0387
22,5	183	-0,3555	0,4304	-0,8260	64,0000	-0,0056	-0,0312	11,4091
22,5	182	-0,3555	0,4249	-0,8367	63,0000	-0,0056	-0,0308	11,5525
19	199,5	-0,4113	0,5167	-0,7961	80,5000	-0,0051	-0,0372	11,0579
18,5	206,5	-0,4204	0,5512	-0,7628	87,5000	-0,0048	-0,0396	10,6219
17,5	208	-0,4397	0,5584	-0,7873	89,0000	-0,0049	-0,0401	10,9697
17	209	-0,4498	0,5632	-0,7987	90,0000	-0,0050	-0,0404	11,1321
13	208	-0,5493	0,5584	-0,9837	89,0000	-0,0062	-0,0401	13,7056
13	229	-0,5493	0,6546	-0,8392	110,0000	-0,0050	-0,0466	11,7799
12,5	250	-0,5647	0,7423	-0,7607	131,0000	-0,0043	-0,0525	10,7569
11	257	-0,6167	0,7700	-0,8009	138,0000	-0,0045	-0,0543	11,3515
6	241	-0,9081	0,7057	-1,2868	122,0000	-0,0074	-0,0501	18,1396

Se corrieron las regresiones considerando todos los modelos de relación según la suposición de la cinética del PA, es decir $n=0$, $n=1$ y $n \neq 1$. Para este último caso se determinó que la mejor correlación se obtiene para un $n = 1,203$, tanteando le mejor índice r^2 para un $n \neq 0, 1$.

n	0	1	1,2000	1,2002	1,2003	1,2004
Coefficiente de correlación	-0,0053	-0,8595	11,8057	11,9268	11,9880	12,0497
Error en coef de correlación	0,0002	0,0310	0,4320	0,4361	0,4383	0,4406
r^2	0,8398	0,8521	0,8475	0,8478	0,8478	0,8478
error en y (y es la variable según "n")	0,0741	0,0712	0,0723	0,0722	0,0722	0,0722
F	131,0136	144,0604	138,9880	139,2466	139,2914	139,2774
dF	25	25	25	25	25	25
ss reg	0,7189	0,7295	0,7256	0,7258	0,7258	0,7258
ssresid	0,0331	0,1266	0,1305	0,1303	0,1303	0,1303

Tabla 5.8. Cálculos de $-\frac{m}{k_0}$ regresionados para diferentes órdenes de reacción "n"

regresiones para las mejores opciones de n

n=1

$(-m / K_0)$	-0,8595	
error en $(-m / K_0)$	0,0310	
r^2 / error en $\ln(PA / PA_0)$	0,9686	0,0712
F / dF	770,5296	25,0000
ss reg / ssresid	3,9019	0,1266

n=0

$(-m / K_0')$	-0,0053	
error en $(-m / K_0')$	0,0002	
r^2 / error en $(PA - PA_0)$	0,9659	0,0741
F / dF	709,1366	25,0000
ss reg / ssresid	3,8913	0,1372

n=1.2003

$(-m / K_0) * [1/(1-n)]$	11,9880	
error en $(-m / K_0) * [1/(1-n)]$	0,4383	
r^2 / error en $PA^{(1/n)} - PA_0^{(1/n)}$	0,9677	0,0722
F / dF	748,0885	25,0000
ss reg / ssresid	3,8983	0,1303

Eliminando la data de el experimento 4 las regresiones se tienen mejor índices de correlación lo que se muestra en la Tablas 5.9 y 5.10
Se determinó que la mejor correlación se obtiene para un $n = 1,2$. Sin embargo la diferencia no es apreciable con $n=1$.

Tabla 5.9. Cálculo de valores para la regresión de toda la data para encontrar mejores valores de $-\frac{m}{k_0}$ para órdenes de reacción $n = 0, n = 1$ y $n \neq 1$ eliminando la data del experimento 4

pen	pa	Ln_PEN	n igual a 1		n igual a 0		n diferente de 1	
			1		0		1,2	
			Ln (PA / PA ₀)	(-m / K ₀)	(PA - PA ₀)	(-m / K ₀)	PA ^(1h) - PA ₀ ^(1h)	(-m / K ₀) * [1/(1-n)]
85	119	0,00000	0,00000		0,0		0,00000	
45,5	138	-0,15160	0,14813	-1,02342	19,0	-0,00798	-0,01122	13,50679
41	143	-0,17926	0,18372	-0,97570	24,0	-0,00747	-0,01387	12,92264
41	148	-0,17926	0,21809	-0,82195	29,0	-0,00618	-0,01641	10,92344
35	155	-0,22280	0,26430	-0,84297	36,0	-0,00619	-0,01980	11,25433
31	163,5	-0,25753	0,31769	-0,81063	44,5	-0,00579	-0,02367	10,87996
30,5	161	-0,26228	0,30228	-0,86766	42,0	-0,00624	-0,02256	11,62756
29,5	168	-0,27208	0,34484	-0,78900	49,0	-0,00555	-0,02562	10,61803
29	169	-0,27714	0,35078	-0,79008	50,0	-0,00554	-0,02605	10,63890
28	171	-0,28762	0,36254	-0,79334	52,0	-0,00553	-0,02689	10,69518
26	172,5	-0,31011	0,37127	-0,83525	53,5	-0,00580	-0,02752	11,26997
26	178	-0,31011	0,40266	-0,77015	59,0	-0,00526	-0,02975	10,42375
23	192,5	-0,34846	0,48097	-0,72450	73,5	-0,00474	-0,03526	9,88186
22,5	183	-0,35550	0,43036	-0,82604	64,0	-0,00555	-0,03171	11,21087
19	199,5	-0,41133	0,51669	-0,79609	80,5	-0,00511	-0,03775	10,89654
18,5	206,5	-0,42043	0,55118	-0,76279	87,5	-0,00480	-0,04013	10,47613
17,5	208	-0,43966	0,55841	-0,78734	89,0	-0,00494	-0,04063	10,82097
17	209	-0,44984	0,56321	-0,79871	90,0	-0,00500	-0,04096	10,98239
13	229	-0,54931	0,65460	-0,83916	110,0	-0,00499	-0,04718	11,64240
12,5	250	-0,56472	0,74234	-0,76073	131,0	-0,00431	-0,05305	10,64518
11	257	-0,61666	0,76995	-0,80091	138,0	-0,00447	-0,05488	11,23753

Cuadro del mejor valor de “n”

n	0	0,6	1	1,19	1,2	1,21	1,4
Coefficiente de correlación	-0,0049	-0,2624	-0,7965	10,9485	10,9396	10,9581	14,9985
Error en coef. de correlación	0,0001	0,0039	0,0087	0,1139	0,1138	0,1141	0,1645
r ²	0,9253	0,9729	0,9855	0,9869	0,9869	0,9869	0,9855
error en y	0,0407	0,0245	0,0179	0,0170	0,0170	0,0170	0,0180
F	247,7354	716,9846	1357,3367	1506,8468	1506,9120	1506,1415	1355,0286
dF	20,0000	20,0000	20,0000	20,0000	20,0000	20,0000	20,0000
ss reg	0,4104	0,4315	0,4371	0,4378	0,4378	0,4378	0,4371
ss resid	0,0331	0,0120	0,0064	0,0058	0,0058	0,0058	0,0065

Tabla 5.10. Cálculos de $-\frac{m}{k_0}$ regresionados para diferentes órdenes de reacción "n" eliminando la data del experimento 4

n=1		
$(-m / K_0)$	-0,7965	
error en $(-m / K_0)$	0,0087	
r2 / error en $Ln (PA / PA_0)$	0,9976	0,0179
F / dF	8327,0726	20
ss reg / ssresid	2,6818	0,0064
n=0		
$(-m / K_0)$	-0,0049	
error en $(-m / K_0)$	0,0001	
r2 / error en $(PA - PA_0)$	0,9877	0,0407
F / dF	1602,5565	20
ss reg / ssresid	2,6551	0,0331
n=1.2		
$(-m / K_0) * [1/(1-n)]$	10,9396	
error en $(-m / K_0) * [1/(1-n)]$	0,1138	
r2 / error en $PA^{(1/n)} - PA_0^{(1/n)}$	0,9978	0,0170
F / dF	9233,5439	20
ss reg / ssresid	2,6824	0,0058

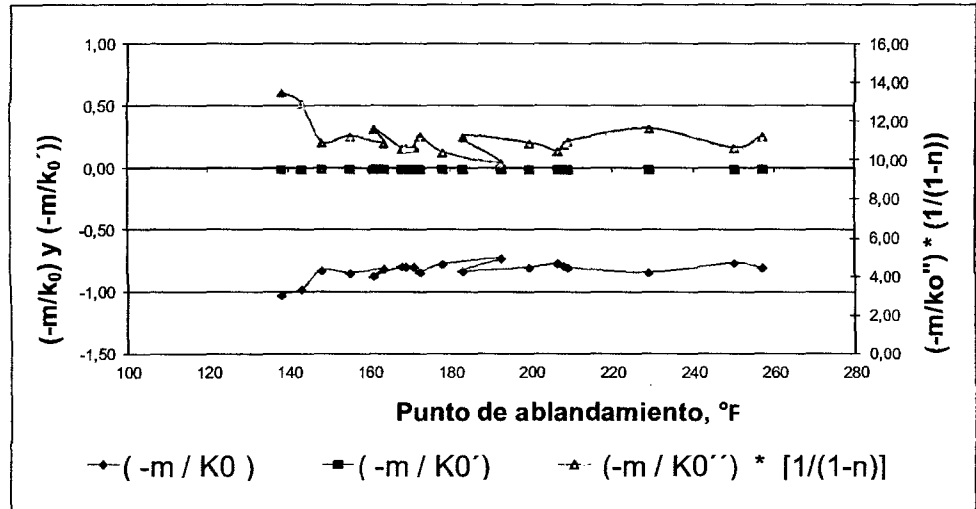


Figura 5.10. Valores de los parámetros relacionados a $-m/k_0$ en función del Punto de Ablandamiento.

La Figura 5.10 muestra los valores de los parámetros relacionados a $-m/k_0$ en función del punto de ablandamiento donde se observa que no hay tendencias en los valores, lo que demuestra su independencia de éste y de las variables operativas. Además los índices r^2 de estas regresiones son altos mostrando su acuerdo con la tesis esbozada.

Tabla 5.11. Resúmenes de las regresiones

a. variación de la penetración (PEN) con el tiempo de oxidación

tratamiento	#obs	(-m)	error en (-m)	error de (-m) en %	error en Ln PEN	r ²
1	4	-0,0556	0,0029	5,2435	0,0235	0,9712
2	5	-0,0810	0,0046	5,6874	0,0361	0,9513
3	3	-0,3321	0,0156	4,6861	0,0296	0,9890
4	6	-0,2031	0,0086	4,2306	0,0488	0,9772
5	3	-0,3238	0,0246	7,5965	0,0448	0,9737
6	4	-0,2135	0,0117	5,4905	0,0278	0,9743
7	4	-0,1529	0,0075	4,9116	0,0570	0,9667
8	4	-0,1360	0,0089	6,5637	0,0406	0,9545
promedio		-0,1873	0,0106	5,5512	0,0385	

b. variación del Punto de Ablandamiento (PA) con el tiempo de oxidación (n=1)

tratamiento	#obs	k ₀	error en k ₀	error de k ₀ en %	error en Ln (PA / PA ₀)	r ²
1	4	0,0696	0,0018	2,5646	0,01437	0,9937
2	5	0,1252	0,0075	5,9742	0,05851	0,9573
3	3	0,4334	0,0152	3,4969	0,02885	0,9940
4	6	0,1803	0,0064	3,5677	0,03651	0,9823
5	3	0,3857	0,0289	7,4839	0,05254	0,9745
6	4	0,2632	0,0052	1,9898	0,01242	0,9969
7	4	0,1853	0,0132	7,1134	0,07227	0,9513
8	4	0,1679	0,0075	4,4729	0,03421	0,9796
promedio		0,2263	0,0107	4,5829	0,03871	

c. variación de la Penetración (PEN) con el Punto de Ablandamiento (PA) (n=1)

tratamiento	#obs	(-m / k ₀)	error en (-m / k ₀)	error de (-m / k ₀) en %	error en Ln PEN	r ²
1	4	-0,7993	0,0357	4,4610	0,0200	0,9791
2	5	-0,6389	0,0507	7,9277	0,0500	0,9066
3	3	-0,7670	0,0091	1,1853	0,0075	0,9993
4	6	-1,1125	0,0826	7,4213	0,0848	0,9311
5	3	-0,8397	0,0009	0,1114	0,0007	1,0000
6	4	-0,8127	0,0299	3,6843	0,0187	0,9884
7	4	-0,8048	0,0069	0,8544	0,0070	0,9993
8	4	-0,8120	0,0170	2,0917	0,0130	0,9953
promedio		-0,8234	0,0291	3,4671	0,0252	

(*): Condiciones de tratamientos

Tratamiento	1	2	3	4
TEMPERATURA, °F	450	450	540	540
AIRE, cfm/ton	90	180	180	90
AGITACION, RPM	500	500	1000	500

Tratamiento	5	6	7	8
TEMPERATURA, °F	540	540	450	450
AIRE, cfm/ton	90	180	180	90
AGITACION, RPM	1000	500	1000	1000

5.2. Determinación de errores en la penetración y el punto de ablandamiento

De la estimación de los errores de las variables regresionadas se hace un estimado de los errores que los primeros suponen en los valores de la penetración y el punto de ablandamiento.

5.2.1. Error en la penetración

De las ecuaciones:

$$\Delta(PEN) \cong (PEN) \text{Ln}(PEN) \Delta(\text{Ln}_PEN) \quad (4.16)$$

$$\frac{\Delta(PEN)}{(PEN)} \cong \text{Ln}(PEN) \Delta(\text{Ln}_PEN) \quad (4.17)$$

Se calculan para cada experimento los errores para la penetración (en unidades de penetración) y en forma porcentual en la Tabla 5.12.

5.2.2. Error en el punto de ablandamiento

De las ecuaciones para $n = 1$:

$$\Delta(PA) \cong (PA) \Delta \text{Ln} \frac{(PA)}{(PA)_0} \quad (4.19)$$

$$\frac{\Delta(PA)}{(PA)} \cong \Delta \text{Ln} \frac{(PA)}{(PA)_0} \quad (4.20)$$

Se calculan para cada experimento los errores para el punto de ablandamiento en °F y en forma porcentual en la Tabla 5.13.

5.2.3. Órdenes de magnitud de variabilidad de la constante $(-m/k_0)$ a partir de las reproducibilidades de la pruebas normalizadas de penetración y punto de ablandamiento

Dado que la relación $(-m/k_0)$ representa una relación de la PEN y PA se determina a partir de la reproducibilidades de las pruebas normalizadas por ASTM de PEN y PA, las variaciones aceptables en $(-m/k_0)$ para compararlas con los errores provenientes de la regresión de este parámetro, según:

$$\Delta\left(-\frac{m}{k_0}\right) \cong \left| \text{Ln} \frac{(PA)_0}{(PA)} \right| \frac{1}{\text{Ln}(PEN)} \frac{\Delta(PEN)}{(PEN)} + \left| -\frac{\text{Ln} \frac{\text{Ln}(PEN)}{\text{Ln}(PEN)_0}}{\left(\text{Ln} \frac{PA}{PA_0}\right)^2} \right| \frac{\Delta(PA)}{(PA)} \quad (4.30)$$

Tabla 5.12. Cálculos de errores en la Penetración desde las regresiones

tratamiento 1, 450°F, 90 cfm/ton, 500 RPM

error en Ln PEN		0,0235				Error en la Penetración (ΔPEN)	Error porcentual ($\Delta PEN / PEN$)
t (hr)	PEN	Ln (PEN)	Ln(PEN) / Ln(PEN) ₀	Ln PEN	PEN * Ln(PEN)		
0	85	4,4427	1,0000	0,0000			
2,67	41	3,7136	0,8359	-0,1793	152,2565	3,58	8,72%
4,67	29,5	3,3844	0,7618	-0,2721	99,8395	2,35	7,95%
6	26	3,2581	0,7334	-0,3101	84,7105	1,99	7,65%
promedio						2,64	8,11%

tratamiento 2, 450°F, 180 cfm/ton, 500 RPM

error en Ln PEN		0,0448				Error en la Penetración (ΔPEN)	Error porcentual ($\Delta PEN / PEN$)
t (hr)	PEN	Ln (PEN)	Ln(PEN) / Ln(PEN) ₀	Ln PEN	PEN * Ln(PEN)		
0	85	4,4427	1,0000	0,0000			
1,5	41	3,7136	0,8359	-0,1793	152,2565	5,49	13,39%
3	29	3,3673	0,7579	-0,2771	97,6516	3,52	12,14%
4,5	23	3,1355	0,7058	-0,3485	72,1164	2,60	11,31%
5,45	18,5	2,9178	0,6568	-0,4204	53,9788	1,95	10,52%
promedio						3,39	11,84%

tratamiento 3, 540°F, 180 cfm/ton, 1 000 RPM

error en Ln PEN		0,0296				Error en la Penetración (ΔPEN)	Error porcentual ($\Delta PEN / PEN$)
t (hr)	PEN	Ln (PEN)	Ln(PEN) / Ln(PEN) ₀	Ln PEN	PEN * Ln(PEN)		
0	85	4,4427	1,0000	0,0000			
0,75	28	3,3322	0,7500	-0,2876	93,3017	2,76	9,87%
1,75	12,5	2,5257	0,5685	-0,5647	31,5716	0,94	7,48%
promedio						1,85	8,68%

tratamiento 4, 540°F, 90 cfm/ton, 500 RPM

error en Ln PEN		0,0488				Error en la Penetración (ΔPEN)	Error porcentual ($\Delta PEN / PEN$)
t (hr)	PEN	Ln (PEN)	Ln(PEN) / Ln(PEN) ₀	Ln PEN	PEN * Ln(PEN)		
0	85	4,4427	1,0000	0,0000			
0,5	46,5	3,8395	0,8642	-0,1459	178,5345	8,71	18,72%
1,25	31	3,4340	0,7730	-0,2575	106,4536	5,19	16,74%
2	22,5	3,1135	0,7008	-0,3555	70,0541	3,42	15,18%
3	13	2,5649	0,5773	-0,5493	33,3443	1,63	12,51%
4,17	6	1,7918	0,4033	-0,9081	10,7506	0,52	8,74%
promedio						3,89	14,38%

tratamiento 5, 540°F, 90 cfm/ton, 1 000 RPM

error en Ln PEN		0,0448				Error en la Penetración (ΔPEN)	Error porcentual ($\Delta PEN / PEN$)
t (hr)	PEN	Ln (PEN)	Ln(PEN) / Ln(PEN) ₀	Ln PEN	PEN * Ln(PEN)		
0	85	4,4427	1,0000	0,0000			
0,5	35	3,5553	0,8003	-0,2228	124,4372	5,57	15,92%
1,75	13	2,5649	0,5773	-0,5493	33,3443	1,49	11,48%
promedio						3,53	13,70%

tratamiento 6, 540°F, 180 cfm/ton, 500 RPM

error en Ln PEN		0,0278				Error en la Penetración (ΔPEN)	Error porcentual ($\Delta PEN / PEN$)
t (hr)	PEN	Ln (PEN)	Ln(PEN) / Ln(PEN) ₀	Ln PEN	PEN * Ln(PEN)		
0	85	4,4427	1,0000	0,0000			
0,5	45,5	3,8177	0,8593	-0,1516	173,7059	4,83	10,61%
1,17	31	3,4340	0,7730	-0,2575	106,4536	2,96	9,54%
2	19	2,9444	0,6628	-0,4113	55,9443	1,55	8,18%
promedio						3,11	9,44%

tratamiento 7, 450°F, 180 cfm/ton, 1 000 RPM

error en Ln PEN		0,0570				Error en la Penetración (ΔPEN)	Error porcentual ($\Delta PEN / PEN$)
t (hr)	PEN	Ln (PEN)	Ln(PEN) / Ln(PEN) ₀	Ln PEN	PEN * Ln(PEN)		
0	85	4,4427	1,0000	0,0000			
1,5	26	3,2581	0,7334	-0,3101	84,7105	4,83	18,57%
2,75	17	2,8332	0,6377	-0,4498	48,1646	2,75	16,15%
4,5	11	2,3979	0,5397	-0,6167	26,3768	1,50	13,67%
5,25	7	1,9459	0,4380	-0,8255	13,6214	0,78	11,09%
promedio						2,46	14,87%

tratamiento 8, 450°F, 90 cfm/ton, 1 000 RPM

error en Ln PEN		0,0406				Error en la Penetración (ΔPEN)	Error porcentual ($\Delta PEN / PEN$)
t (hr)	PEN	Ln (PEN)	Ln(PEN) / Ln(PEN) ₀	Ln PEN	PEN * Ln(PEN)		
0	85	4,4427	1,0000	0,0000			
1,5	30,5	3,4177	0,7693	-0,2623	104,2407	4,24	13,89%
2,5	22,5	3,1135	0,7008	-0,3555	70,0541	2,85	12,66%
3,5	17,5	2,8622	0,6443	-0,4397	50,0885	2,04	11,63%
promedio						3,04	12,73%

Tabla 5.13. Cálculos de errores en el Punto de Ablandamiento desde las regresiones (n= 1)

tratamiento 1, 450°F, 90 cfm/ton, 500 RPM				
error en $\ln (PA / PA_0)$		0,0144	Error en el Punto De Ablandamiento (ΔPA)	Error porcentual ($\Delta PA / PA$)
t (hr)	PA	$\ln (PA / PA_0)$		
0	119	0,0000		
2,67	143	0,1837	2,1	1,44%
4,67	168	0,3448	2,4	1,44%
6	178	0,4027	2,6	1,44%
promedio			2,3	1,44%
tratamiento 2, 450°F, 180 cfm/ton, 500 RPM				
error en $\ln (PA / PA_0)$		0,0585	Error en el Punto De Ablandamiento (ΔPA)	Error porcentual ($\Delta PA / PA$)
t (hr)	PA	$\ln (PA / PA_0)$		
0	119	0,0000		
1,5	148	0,2181	8,7	5,85%
3	169	0,3508	9,9	5,85%
4,5	192,5	0,4810	11,3	5,85%
5,45	206,5	0,7556	12,1	5,85%
promedio			10,5	5,85%
tratamiento 3, 540°F, 180 cfm/ton, 1 000 RPM				
error en $\ln (PA / PA_0)$		0,0289	Error en el Punto De Ablandamiento (ΔPA)	Error porcentual ($\Delta PA / PA$)
t (hr)	PA	$\ln (PA / PA_0)$		
0	119	0,0000		
0,75	171	0,3625	4,9	2,89%
1,75	250	0,7423	7,2	2,89%
promedio			6,1	2,89%
tratamiento 4, 540°F, 90 cfm/ton, 500 RPM				
error en $\ln (PA / PA_0)$		0,0365	Error en el Punto De Ablandamiento (ΔPA)	Error porcentual ($\Delta PA / PA$)
t (hr)	PA	$\ln (PA / PA_0)$		
0	119	0,0000		
0,5	130,5	0,0922	4,8	3,65%
1,25	150,5	0,2348	5,5	3,65%
2	182	0,4249	6,6	3,65%
3	208	0,5584	7,6	3,65%
4,17	241	0,7057	8,8	3,65%
promedio			6,7	3,65%
tratamiento 5, 540°F, 90 cfm/ton, 1 000 RPM				
error en $\ln (PA / PA_0)$		0,0525	Error en el Punto De Ablandamiento (ΔPA)	Error porcentual ($\Delta PA / PA$)
t (hr)	PA	$\ln (PA / PA_0)$		
0	119	0,0000		
0,5	155	0,2643	8,1	5,25%
1,75	229	0,6546	12,0	5,25%
promedio			10,1	5,25%
tratamiento 6, 540°F, 180 cfm/ton, 500 RPM				
error en $\ln (PA / PA_0)$		0,0124	Error en el Punto De Ablandamiento (ΔPA)	Error porcentual ($\Delta PA / PA$)
t (hr)	PA	$\ln (PA / PA_0)$		
0	119	0,0000		
0,5	138	0,1481	1,7	1,24%
1,17	163,5	0,3177	2,0	1,24%
2	199,5	0,5167	2,5	1,24%
promedio			2,1	1,24%
tratamiento 7, 450°F, 180 cfm/ton, 1 000 RPM				
error en $\ln (PA / PA_0)$		0,0723	Error en el Punto De Ablandamiento (ΔPA)	Error porcentual ($\Delta PA / PA$)
t (hr)	PA	$\ln (PA / PA_0)$		
0	119	0,0000		
1,5	172,5	0,3713	12,5	7,23%
2,75	209	0,5632	15,1	7,23%
4,5	257	0,7700	18,6	7,23%
promedio			15,4	7,23%
tratamiento 8, 450°F, 90 cfm/ton, 1 000 RPM				
error en $\ln (PA / PA_0)$		0,0342	Error en el Punto De Ablandamiento (ΔPA)	Error porcentual ($\Delta PA / PA$)
t (hr)	PA	$\ln (PA / PA_0)$		
0	119	0,0000		
1,5	161	0,3023	5,5	3,42%
2,5	183	0,4304	6,3	3,42%
3,5	208	0,5584	7,1	3,42%
promedio			6,3	3,42%

Tabla 5.14. Variabilidad de la constante $(-m/k_0)$ a partir de las reproducibilidades de las pruebas normalizadas de Penetración y Punto de Ablandamiento

PEN	PA	Ln (PEN)	Ln(PEN) / Ln(PEN) ₀	n igual a 1		error en "z" a partir de la reproducibilidad de la prueba ASTM de PEN	error en "s" a partir de la reproducibilidad de la prueba ASTM de PA	error en " -m / K0 " a partir de la reproducibilidad de las pruebas ASTM PEN y PA	
				z (Ln (PEN) / Ln (PEN) ₀)	s (Ln (PA / PA ₀) (-m / k ₀))				
			1,00000						
85	119	4,44265	1,00000						
45,5	138	3,81771	0,85933	-0,15160	0,14813	-1,02342	0,0230	0,0254	0,3307
41	143	3,71357	0,83589	-0,17926	0,18372	-0,97570	0,0263	0,0245	0,2730
41	148	3,71357	0,83589	-0,17926	0,21809	-0,82195	0,0263	0,0236	0,2096
35	155	3,55535	0,80028	-0,22280	0,26430	-0,84297	0,0321	0,0226	0,1936
31	163,5	3,43399	0,77296	-0,25753	0,31769	-0,81063	0,0376	0,0214	0,1729
30,5	161	3,41773	0,76930	-0,26228	0,30228	-0,86766	0,0384	0,0217	0,1893
29,5	168	3,38439	0,76180	-0,27208	0,34484	-0,78900	0,0401	0,0208	0,1638
29	169	3,36730	0,75795	-0,27714	0,35078	-0,79008	0,0410	0,0207	0,1634
28	171	3,33220	0,75005	-0,28762	0,36254	-0,79334	0,0429	0,0205	0,1630
26	172,5	3,25810	0,73337	-0,31011	0,37127	-0,83525	0,0472	0,0203	0,1728
26	178	3,25810	0,73337	-0,31011	0,40266	-0,77015	0,0472	0,0197	0,1549
23	192,5	3,13549	0,70577	-0,34846	0,48097	-0,72450	0,0555	0,0182	0,1427
22,5	183	3,11352	0,70082	-0,35550	0,43036	-0,82604	0,0571	0,0191	0,1694
19	199,5	2,94444	0,66277	-0,41133	0,51669	-0,79609	0,0715	0,0175	0,1654
18,5	206,5	2,91777	0,65676	-0,42043	0,55118	-0,76279	0,0741	0,0169	0,1579
17,5	208	2,86220	0,64426	-0,43966	0,55841	-0,78734	0,0799	0,0168	0,1667
17	209	2,83321	0,63773	-0,44984	0,56321	-0,79871	0,0830	0,0167	0,1712
13	229	2,56495	0,57735	-0,54931	0,65460	-0,83916	0,1200	0,0153	0,2029
12,5	250	2,52573	0,56852	-0,56472	0,74234	-0,76073	0,1267	0,0140	0,1850
11	257	2,39790	0,53974	-0,61666	0,76995	-0,80091	0,1516	0,0136	0,2111
promedio									0,1880

5.3. Efectos de las variables operativas

El objetivo es determinar los efectos medios de las variables de oxidación: temperatura (T), agitación (N) y flujo de aire de oxidación (Q), sobre las respuestas derivadas de las mediciones de PA, PEN para un tiempo de oxidación de 3 horas, adecuado para cubrir los niveles de PA y PEN requeridos en las especificaciones de asfaltos oxidados:

Estas respuestas son:

- Cambio observado en el punto de ablandamiento después de 3 horas de oxidación (*Delta PA*) en °F y complementariamente con la misma estadística (*Delta PA / Delta t*) en (°F / hr)
- Cambio en el PA entre el cambio en la PEN observado para 3 horas de soplado. *Delta PA / Delta PEN*. en (°F/(mm/10)).
- Relación entre el PA y la PEN $(-m/k_0)$, adimensional, definida como el logaritmo neperiano de la relación: logaritmo neperiano de la penetración (Ln PEN) al logaritmo neperiano de la carga (Ln PEN₀), o sea $\text{Ln} [(\text{Ln PEN} / \text{Ln PEN}_0)]$, entre el logaritmo neperiano de la relación del punto de ablandamiento al correspondiente de la carga, o sea $\text{Ln}(\text{PA} / \text{PA}_0)$.

Tabla 5.15. Tabla de datos y de correlaciones para respuestas: Delta PA , Delta PA / Delta t y Delta PA/Delta PEN a 3 horas de oxidación.

<i>t</i> (h)	<i>PEN</i> (mm/10)	<i>PA</i> (°F)	(<i>DELTA PA</i>) / <i>t</i> (°F/h) (*)	<i>PA</i> °F a 3 h (**)	<i>PEN</i> (mm/10) a 3 h (***)
tratamiento 1			10,1	149,3	40,7
0	85	119			
2,67	41	143	9,0		
4,67	29,5	168	10,5		
6	26	178	9,8		
tratamiento 2			15,8	166,5	36,1
0	85	119			
1,5	41	148	19,3		
3	29	169	16,7		
4,5	23	192,5	16,3		
5,45	18,5	206,5	16,1		
tratamiento 3			75,1	344,2	7,1
0	85	119			
0,75	28	171	69,3		
1,75	12,5	250	74,9		
tratamiento 4			30,0	209,0	10,7
0	85	119			
0,5	46,5	130,5	23,0		
1,25	31	150,5	25,2		
2	22,5	182	31,5		
3	13	208	29,7		
4,17	6	241	29,3		
tratamiento 5			62,2	305,5	7,5
0	85	119			
0,5	35	155	72,0		
1,75	13	229	62,9		
tratamiento 6			40,2	239,5	12,4
0	85	119			
0,5	45,5	138	38,0		
1,17	31	163,5	38,0		
2	19	199,5	40,3		
tratamiento 7			30,5	210,5	16,6
0	85	119			
1,5	26	172,5	35,7		
2,75	17	209	32,7		
4,5	11	257	30,7		
tratamiento 8			25,3	194,8	19,6
0	85	119			
1,5	30,5	161	28,0		
2,5	22,5	183	25,6		
3,5	17,5	208	25,4		

(*) valor regresionado por estimación lineal de cada tratamiento

(**) valor obtenido del valor estimado (delta pa/t)

(***) valor obtenido de la curva de regresión de cada prueba para la relación pen-pa según modelo con n=1

La obtención de datos y parámetros para determinar las respuestas a 3 hr de oxidación se resumen en las tablas 5.15 y 5.16 .

En la tabla 5.15 se trabajan las respuestas a partir de la data experimental de la Tablas 3.2 y 3.3. En la Tabla 5.16 se muestran los datos extraídos de la Tabla 5.11 c

Tabla 5.16. Tabla de datos para respuesta $(-m/k_0)$ a 3 horas de oxidación, $n = 1$

tratamiento	#obs	$-m/k_0$	error en $-m/k_0$	r^2
1	4	-0,7993	0,0357	0,9791
2	5	-0,6389	0,0507	0,9066
3	3	-0,7670	0,0091	0,9993
4	6	-1,1125	0,0826	0,9311
5	3	-0,8397	0,0009	1,0000
6	4	-0,8127	0,0299	0,9884
7	4	-0,8048	0,0069	0,9993
8	4	-0,8120	0,0170	0,9953

Para efectos de desarrollar el diseño factorial se codifican los tratamientos según lo siguiente:

Tabla 5.17. Codificación y descripción de tratamientos y factores. Respuestas a los tratamientos

Tratamiento Secuencial	Condición experimental		Niveles de factores (*)		
	descripción	código	T	Q	N
1	todos los niveles bajos	1	0	0	0
4	sólo temperatura alta	t	1	0	0
2	sólo flujo aire alta	q	0	1	0
6	temperatura y flujo de aire altos	tq	1	1	0
8	sólo agitación alta	n	0	0	1
5	temperatura y agitación altos	tn	1	0	1
7	agitación y flujo de aire altos	qn	0	1	1
3	todos los niveles altos	tqn	1	1	1

(*):

0 = nivel de factor bajo

1 = nivel de factor alto

El resumen de las tablas anteriores se muestra en la Tabla 5.18

Tabla 5.18. Codificación y descripción de tratamientos y factores. Respuestas a los tratamientos

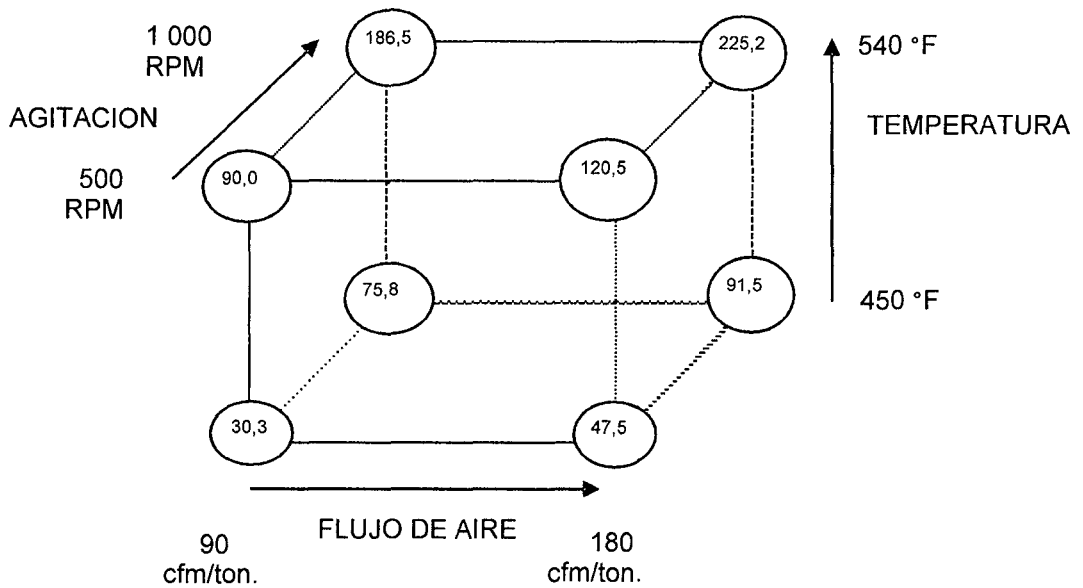
Tratamiento Secuencial	Condición experimental código	P.A. °F	PEN (mm/10)	P.A./PEN °F/(mm/10)	Valores de respuestas para 3 horas de oxidación			
					(Delta PA)	(Delta P.A.) / t	(Delta P.A.) / (Delta PEN)	(m/k o)
					°F	°F / hr	°F / (mm/10)	adimensional
1	l	149,3	40,7	3,7	30,3	10,1	-0,68	0,7993
4	t	209,0	10,7	19,5	90,0	30,0	-1,21	1,1125
2	q	166,5	36,1	4,6	47,5	15,8	-0,97	0,6389
6	tq	239,5	12,4	19,3	120,5	40,2	-1,66	0,8127
8	n	194,8	19,6	9,9	75,8	25,3	-1,16	0,8120
5	tn	305,5	7,5	40,8	186,5	62,2	-2,41	0,8397
7	qn	210,5	16,6	12,7	91,5	30,5	-1,34	0,8048
3	tqn	344,2	7,1	48,2	225,2	75,1	-2,89	0,7670

5.3.1. Cálculos para la respuesta (Delta PA)

A continuación se muestra los cuadros de cálculos de efecto, análisis de varianza, verificación del error experimental y resumen de efectos para esta respuesta.

Tabla 5.19. Respuesta (*Delta PA*). Cálculo de los efectos

Tabla de Signos para obtener el valor de los efectos									Delta PA °F
Tratamiento	[I]	[T]	[Q]	[TQ]	[N]	[TN]	[QN]	[TQN]	
1	1	-1	-1	1	-1	1	1	-1	30,3
t	1	1	-1	-1	-1	-1	1	1	90,0
q	1	-1	1	-1	-1	1	-1	1	47,5
tq	1	1	1	1	-1	-1	-1	-1	120,5
n	1	-1	-1	1	1	-1	-1	1	75,8
tn	1	1	-1	-1	1	1	-1	-1	186,5
qn	1	-1	1	-1	1	-1	1	-1	91,5
tqn	1	1	1	1	1	1	1	1	225,2
divisor	8	4	4	4	4	4	4	4	
Determinación de los efectos									
Efectos °F	108,4	94,3	25,5	9,1	72,7	27,9	1,7	2,4	
Suma cuadrados	31 393	17 789	1 302	165,9	10 557	1 560	5,9	11,8	



Interacción TN

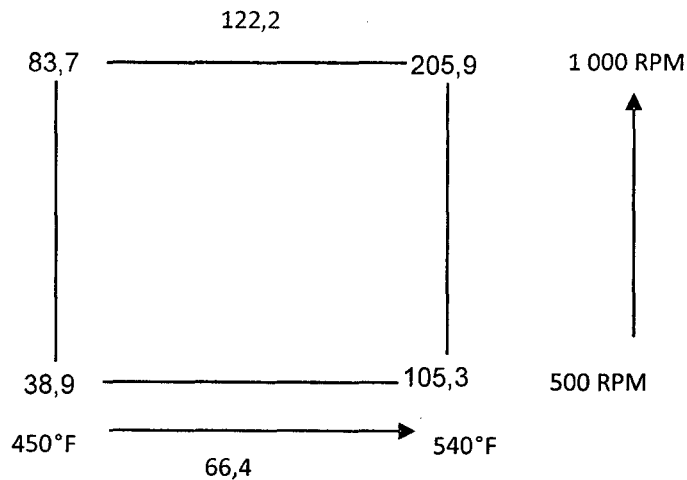


Tabla 5.20. Respuesta (*Delta PA*). Tabla de Análisis de Varianza y calificación de interacciones de los efectos

FUENTE DE VARIACIÓN	GRADOS DE LIBERTAD	SUMA DE CUADRADOS	CUADRADO MEDIO	F	distribución F
EFFECTOS PRINCIPALES					
[T]	1	17789,18	17789,18	581,32	0,02%
[Q]	1	1302,78	1302,78	42,57	0,73%
[N]	1	10557,05	10557,05	344,99	0,03%
INTERACCION DOS FACTORES					
[TN]	1	1560,52	1560,52	51,00	0,57%
ERROR	3	91,80	30,60		
				F(1y3 G.L., 1%)	34,12
TOTAL	7	31301,34		F(1y3 G.L., 5%)	10,13
Cálculo del error:					
[TQ]	9,11	82,93	Varianza	30,60	
[TQN]	2,43	5,92	error	5,53	
[QN]	1,72	2,96			
SUMA	13,26	91,80			
Grados de libertad	3				

Ploteo usando la distribución normal linealizada para la calificación de las interacciones

Efecto	Valor de efecto	i	Probab= $(i-1/2)/7$	Valor de escala
[QN]	1,7196	1	0,0714	1,8042
[TQN]	2,4334	2	0,2143	2,0728
[TQ]	9,1063	3	0,3571	2,2421
[Q]	25,5223	4	0,5000	2,3880
[TN]	27,9331	5	0,6429	2,5339
[N]	72,6535	6	0,7857	2,7032
[T]	94,3111	7	0,9286	2,9718

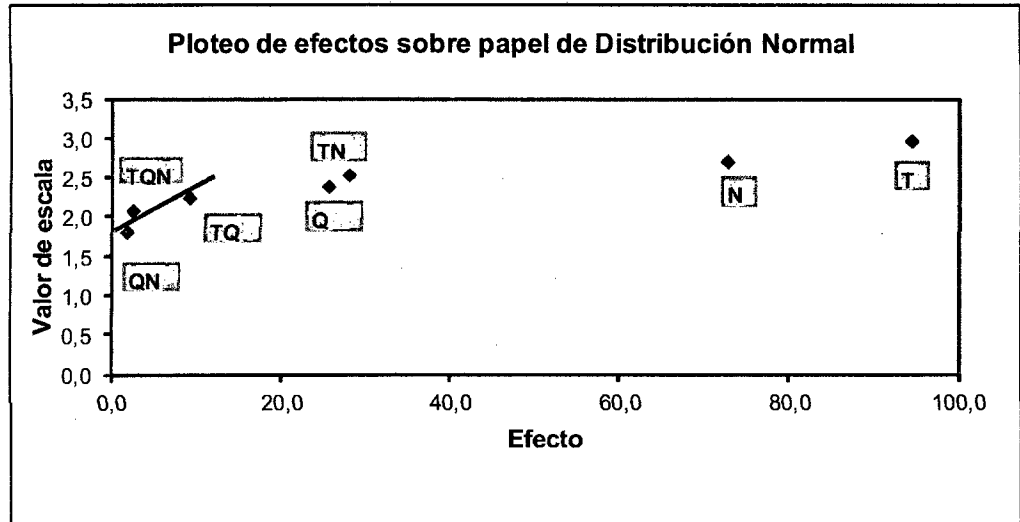


Tabla 5.21. Respuesta (*Delta PA*). Resumen de efectos e intervalos de confianza y ploteo de residuales

Promedio	108,40	±	2,77
Temperatura	94,31	±	5,53
Agitación	72,65	±	5,53
Flujo de aire	25,52	±	5,53
Interacción TemperaturaxAgitación	27,93	±	5,53

(*)Intervalos de confianza para los efectos a un nivel de 95% de confiabilidad

"t" para 3 grados de libertad:	3,1824	"t" por error	17,6048
error:	5,53		

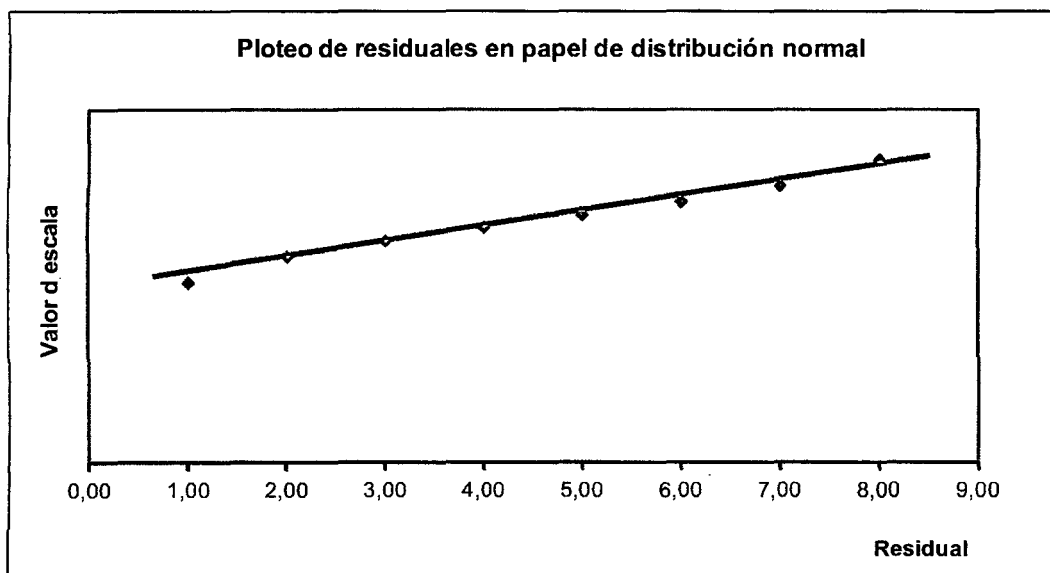
Efecto	valor máximo	valor mínimo
Temperatura	111,92	76,71
Agitación	90,26	55,05
Flujo de aire	43,13	7,92
Interacción TemperaturaxAgitación	45,54	10,33

Ploteo usando la distribución normal linearizada para chequear los residuales

	[I]	[T]	[Q]	[N]	[TN]
Efectos °F	108,40	94,31	25,52	72,65	27,93

$$DELTA PA_{calc} = 108,40 + (94,31 / 2) * t + (25,22 / 2) * q + (72,65 / 2) * n + (27,93 / 2) * tn$$

<i>DELTA PA</i>		residual	i	Probab=(i-1/2)/8	Valor de escala
calculado	medido				
193,1	186,5	-6,6297	1	0,06250	1,77672
96,4	91,5	-4,9101	2	0,18750	2,03473
51,6	47,5	-4,1963	3	0,31250	2,19338
92,5	90,0	-2,4767	4	0,43750	2,32532
118,0	120,5	2,4767	5	0,56250	2,45068
26,1	30,3	4,1963	6	0,68750	2,58262
70,8	75,8	4,9101	7	0,81250	2,74127
218,6	225,2	6,6297	8	0,93750	2,99928



Se verifica la linealidad de los residuales que pueden atribuirse al ruido estadístico

5.3.2. Cálculos para la respuesta ($\Delta PA / t$) en ($^{\circ}F / hr$)

Al ser el tiempo constante (3 hrs) la estadística se deriva directamente de la respuesta (ΔPA)

Tabla 5.22. Respuesta ($\Delta PA / \Delta t$). Resumen de efectos

Promedio	36,13	±	0,92
Temperatura	31,44	±	1,84
Agitación	24,22	±	1,84
Flujo de aire	8,51	±	1,84
Interacción Temperat ^u ra x Agitación	9,31	±	1,84

(*)Intervalos de confianza para los efectos a un nivel de 95% de confiabilidad

"t" para 3 grados de libertad:	3,1824463	"t" x error	5,8683
error:	1,84		

Efecto	valor máximo	valor mínimo
Temperatura	37,31	25,57
Agitación	30,09	18,35
Flujo de aire	14,38	2,64
Interacción Temperat ^u ra x Agitación	15,18	3,44

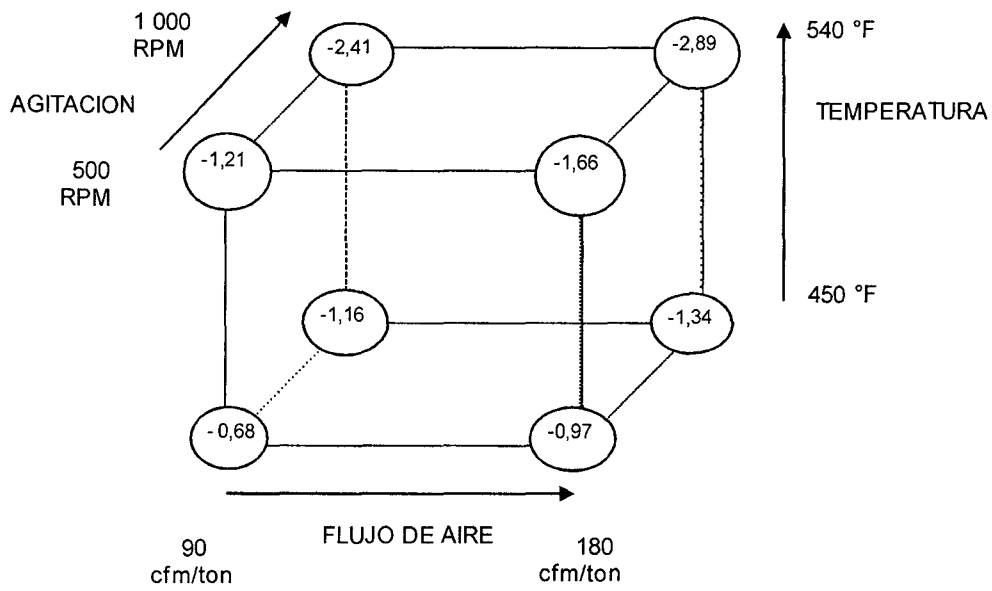
(*): Estadística derivada directamente de la respuesta (ΔPA)

5.3.3. Cálculos para la respuesta $\Delta PA / \Delta PEN$ en ($^{\circ}F / (mm/10)$).

En forma similar a la anterior respuesta se muestran las tablas de cálculo

Tabla 5.23. Respuesta $\Delta PA/\Delta PEN$ Cálculo de los efectos

tratamiento	Tabla de Signos para obtener el valor de los efectos								$(\Delta P.A.) / (\Delta PEN)$ °F / (mm/10)
	[I]	[T]	[Q]	[TQ]	[N]	[TN]	[QN]	[TQN]	
l	1	-1	-1	1	-1	1	1	-1	-0,68
t	1	1	-1	-1	-1	-1	1	1	-1,21
q	1	-1	1	-1	-1	1	-1	1	-0,97
tq	1	1	1	1	-1	-1	-1	-1	-1,66
n	1	-1	-1	1	1	-1	-1	1	-1,16
tn	1	1	-1	-1	1	1	-1	-1	-2,41
qn	1	-1	1	-1	1	-1	1	-1	-1,34
tqn	1	1	1	1	1	1	1	1	-2,89
divisor	8	4	4	4	4	4	4	4	
Determinación de los efectos									
Efectos	-1,54	-1,01	-0,35	-0,12	-0,82	-0,40	0,02	-0,04	
Suma cuadrados	3,95	2,02	0,24	0,03	1,34	0,31	0,00	0,00	



Interacción TN

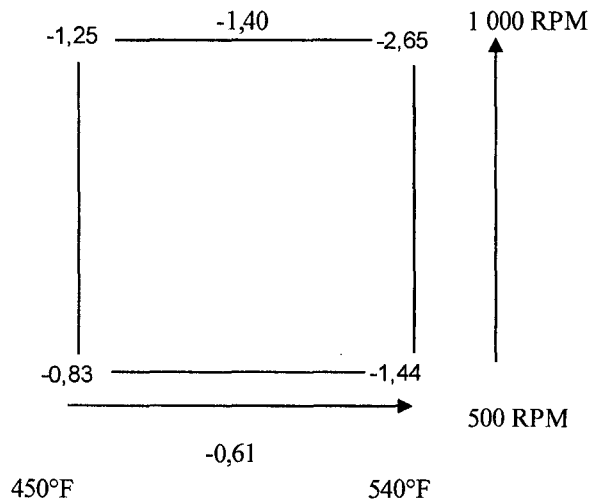


Tabla 5.24. Respuesta *Delta PA/Delta PEN*. Tabla de Análisis de Varianza y calificación de interacciones de los efectos

FUENTE DE VARIACIÓN	GRADOS DE LIBERTAD	SUMA DE CUADRADOS	CUADRADO MEDIO	F	distribución F
EFFECTOS PRINCIPALES					
[T]	1	2,0211	2,0211	389,05	0,03%
[Q]	1	0,2443	0,2443	47,02	0,63%
[N]	1	1,3359	1,3359	257,14	0,05%
INTERACCION DOS FACTORES					
[TN]	1	0,3140	0,3140	60,44	0,44%
ERROR	3	0,0156	0,0052		
TOTAL	7	3,9309		F(1y3 G.L., 1%)	34,12
				F(1y3 G.L., 5%)	10,13
Cálculo del error:					
	efecto	(efecto) ²			
[TQ]	-0,1180	0,0139	Varianza	0,0052	
[TQN]	-0,0372	0,0014	error	0,0721	
[QN]	0,0169	0,0003			
SUMA	-0,1383	0,0156			
Grados de libertad	3				

Ploteo usando la distribución normal linealizada para la calificación de las interacciones

Efecto	Valor de efecto	i	Probab=(i-1/2)/7	Valor de escala
[QN]	0,01691	1	0,0714	1,8042
[TQN]	-0,03721	2	0,2143	2,0728
[TQ]	-0,11796	3	0,3571	2,2421
[Q]	-0,34948	4	0,5000	2,3880
[TN]	-0,39622	5	0,6429	2,5339
[N]	-0,81728	6	0,7857	2,7032
[T]	-1,00527	7	0,9286	2,9718

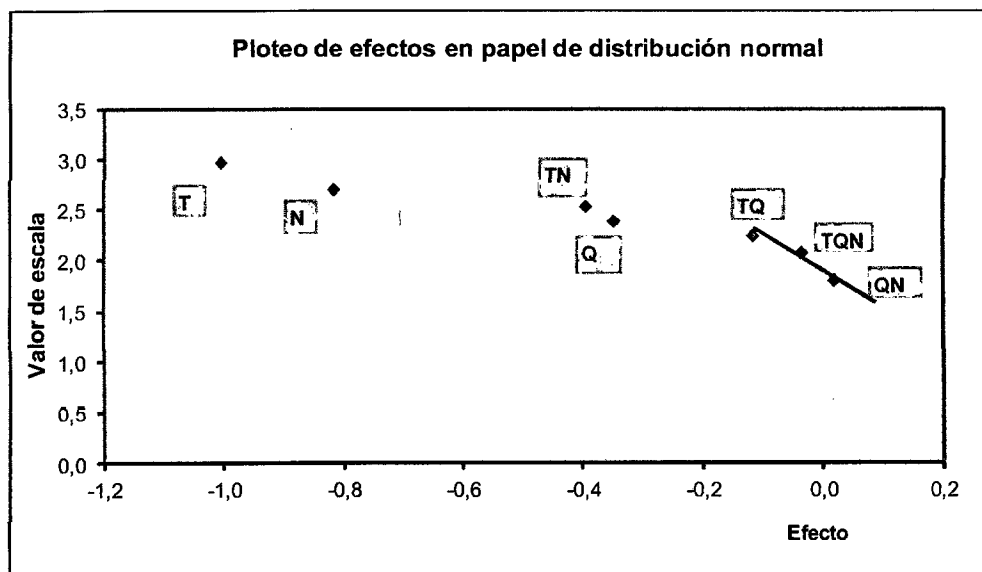


Tabla 5.25. Respuesta (Delta PA/Delta PEN) . Resumen de efectos, intervalos de confianza y ploteo de residuales

Promedio	-1,5400	±	0,0360
Temperatura	-1,0053	±	0,0721
Agitación	-0,8173	±	0,0721
Flujo de aire	-0,3495	±	0,0721
Interacción Temperatura x Agitación	-0,3962	±	0,0721

(*): Cálculo de los intervalos de confianza para los efectos a un nivel de 95% conf.

"t" para 3 grados de libertad =	3,1824	"t" x error =	0,2294
error =	0,0721		

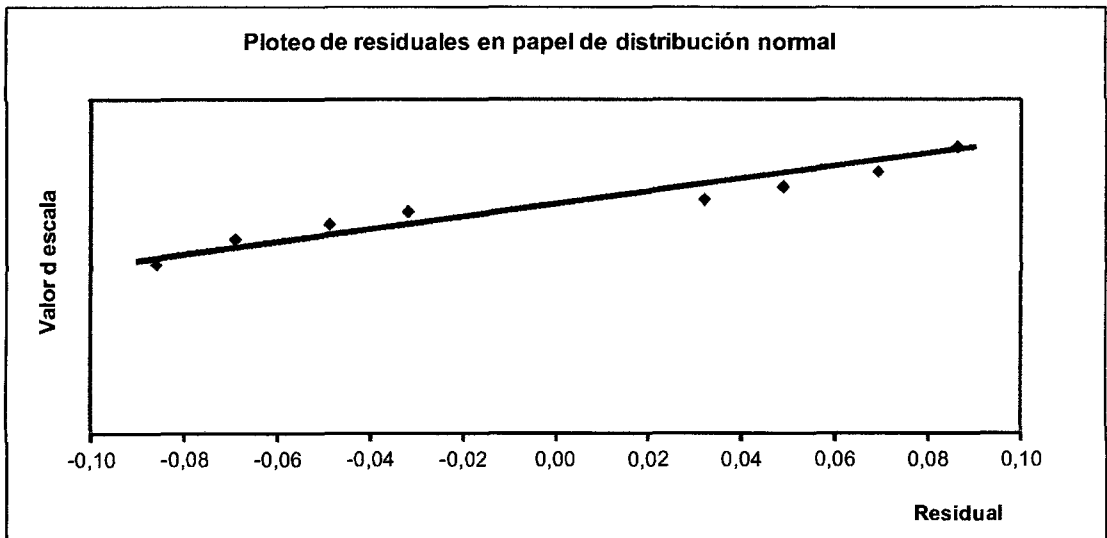
efecto	valor máximo	valor mínimo
Temperatura	-0,7759	-1,2347
Agitación	-0,5879	-1,0467
Flujo de aire	-0,1201	-0,5789
Interacción Temperatura x Agitación	-0,1668	-0,6256

Ploteo usando la distribución normal linealizada para chequear los residuales

	[I]	[T]	[Q]	[N]	[TN]
Efectos °F	-1,540016339	-1,005270623	-0,34947901	-0,817276726	-0,396222563

$$DELTA PA/DELTA PEN_{calc} = -1.54002 - (1.00527 / 2) * t - (0.34948 / 2) * q - (0.81723 / 2) * n - (0.39622 / 2) * tn$$

DELTA PA/DELTA PEN		residual	i	Probab=(i-1/2)/8	Valor de escala
calculado	medido				
-1,0732	-1,1592	-0,0860	1	0,06250	1,77672
-2,8241	-2,8933	-0,0691	2	0,18750	2,03473
-1,6106	-1,6595	-0,0488	3	0,31250	2,19338
-0,6521	-0,6840	-0,0319	4	0,43750	2,32532
-1,0016	-0,9697	0,0319	5	0,56250	2,45068
-1,2612	-1,2123	0,0488	6	0,68750	2,58262
-2,4747	-2,4055	0,0691	7	0,81250	2,74127
-1,4226	-1,3366	0,0860	8	0,93750	2,99928



Se verifica la linealidad de los residuales que pueden atribuirse al ruido estadístico

5.3.4. Cálculos para la respuesta $(-m/k_0)$

Se muestran las tablas de cálculo para esta respuesta

Tabla 5.26. Respuesta (m/k_0) Cálculo de los efectos

Tabla de Signos para obtener el valor de los efectos									
Tratamiento	[I]	[T]	[Q]	[TQ]	[N]	[TN]	[QN]	[TQN]	(m/k_0)
l	1	-1	-1	1	-1	1	1	-1	0,7993
t	1	1	-1	-1	-1	-1	1	1	1,1125
q	1	-1	1	-1	-1	1	-1	1	0,6389
tq	1	1	1	1	-1	-1	-1	-1	0,8127
n	1	-1	-1	1	1	-1	-1	1	0,8120
tn	1	1	-1	-1	1	1	-1	-1	0,8397
qn	1	-1	1	-1	1	-1	1	-1	0,8048
tqn	1	1	1	1	1	1	1	1	0,7670
divisor	8	4	4	4	4	4	4	4	
Determinación de los efectos									
Efectos °F	0,8234	0,1192	-0,1350	-0,0512	-0,0350	-0,1242	0,0951	0,0185	
Suma cuadrados	0,1222	0,0284	0,0365	0,0052	0,0024	0,0309	0,0181	0,0007	

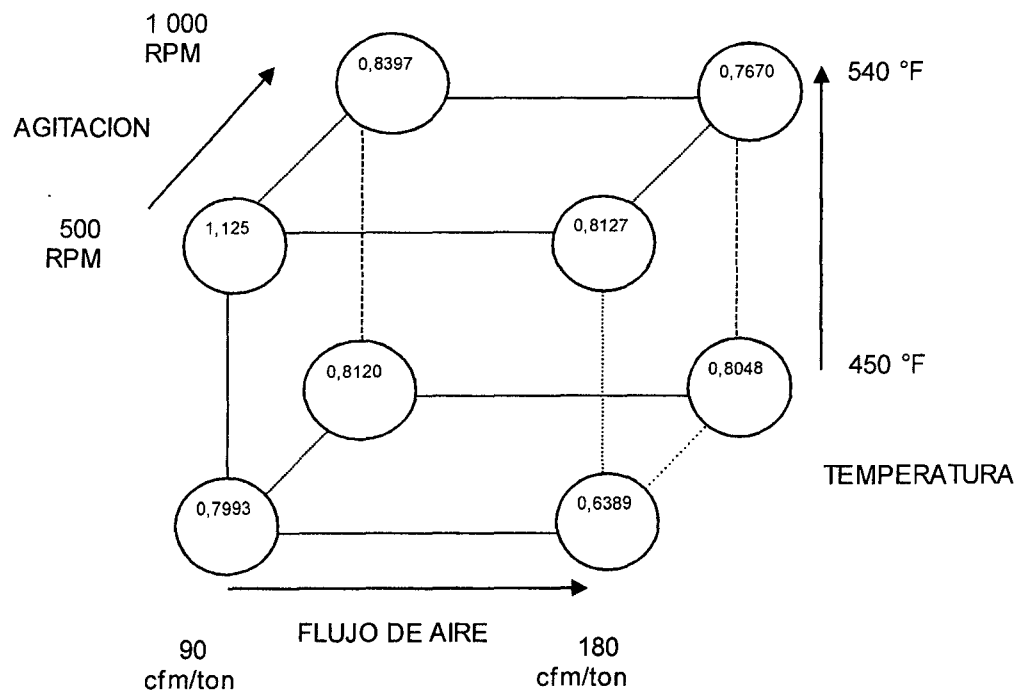


Tabla 5.27. Respuesta (m/k_0). Tabla de Análisis de Varianza y calificación de interacciones de los efectos

FUENTE DE VARIACIÓN	GRADOS DE LIBERTAD	SUMA DE CUADRADOS	CUADRADO MEDIO	F	distribución F
EFFECTOS PRINCIPALES					
[T]	1	0,0284	0,0284	83,08	
[Q]	1	0,0365	0,0365	106,59	
[N]	1	0,0024	0,0024	7,15	
INTERACCION DOS FACTORES					
[TQ]	1	0,0052	0,0052	15,34	
[TN]	1	0,0309	0,0309	90,23	
[QN]	1	0,0181	0,0181	52,84	
ERROR	1	0,0003	0,0003		
TOTAL	7	0,1219			
Si se asumiera el error desde [TQN]				Varianza	0,0003
[TQN]	0,0185	0,0003	error	0,0185	
F(1y1 G.L., 1%)	4052,18	>>	F	aceptar hipótesis nula	
F(1y1 G.L., 5%)	161,45	>>	F	aceptar hipótesis nula	

Ploteo usando la distribución normal linealizada para la calificación de las interacciones

Efecto	Valor del efecto	i	Probab=(i-1/2)/7	Valor de escala
[Q]	-0,13503	1	0,07143	1,80419
[TN]	-0,12423	2	0,21429	2,07281
[TQ]	-0,05122	3	0,35714	2,24213
[N]	-0,03497	4	0,50000	2,38800
[TQN]	0,01850	5	0,64286	2,53387
[QN]	0,09507	6	0,78571	2,70319
[T]	0,11921	7	0,92857	2,97181

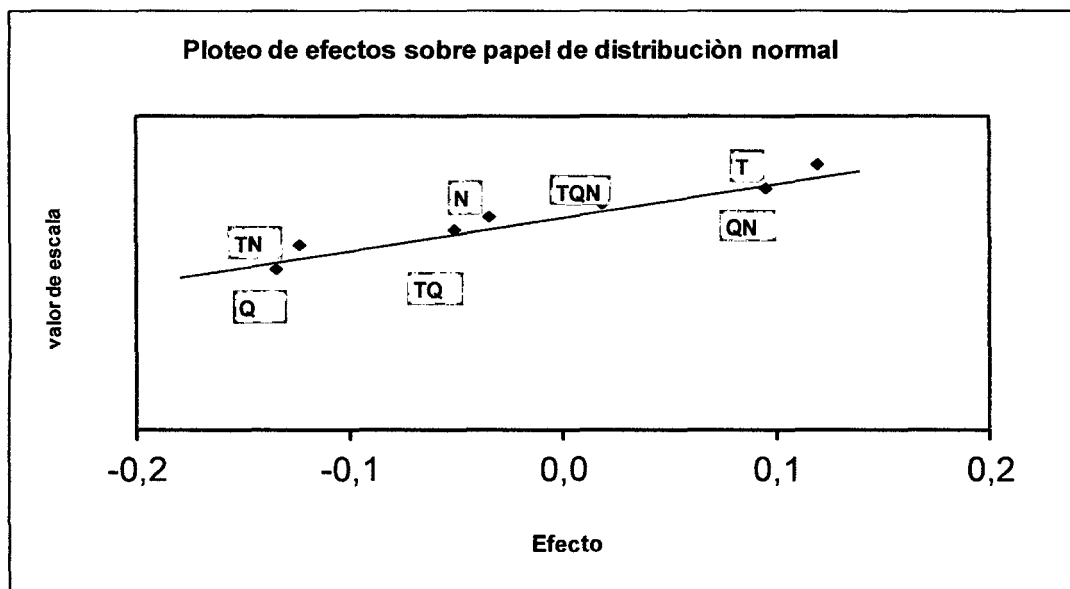


Tabla 5.28. Respuesta (m/k_0). Resumen de efectos (*)

Promedio	0,8234	±	0,0092
Temperatura	0,1192	±	0,0185
Agitación	-0,0350	±	0,0185
Flujo de aire	-0,1350	±	0,0185
Interacción Temperatura x Agitación	-0,1242	±	0,0185
Interacción Temperatura x Flujo aire	-0,0512	±	0,0185
Interacción Flujo aire x Agitación	0,0951	±	0,0185

(*)Intervalos de confianza para los efectos a un nivel de 95% de confiabilidad

"t" para 1 grados de libertad	12,7062	"t" x error	0,2350
error	0,0185		

Efecto	valor máximo	valor mínimo	
Temperatura	0,3542	-0,1158	incluye cero
Agitación	0,2000	-0,2700	incluye cero
Flujo de aire	0,1000	-0,3700	incluye cero
Interacción TemperatuxAgitación	0,1108	-0,3592	incluye cero
Interacción Temperatura x Flujo aire	0,1838	-0,2862	incluye cero
Interacción Flujo aire x Agitación	0,3301	-0,1399	incluye cero

Para todos los efectos se acepta la hipótesis nula por lo que ninguno es significativo

CAPITULO VI DISCUSIÓN Y ANÁLISIS DE RESULTADOS

6.1. Análisis de los resultados de las constantes pseudocinéticas y de la relación PEN/PA

6.1.1. Variación de la penetración con respecto al tiempo de oxidación

6.1.1.1. Rango de Valores de la Constante de Regresión $(-m)$

De la observación de la Tabla 5.2, los valores obtenidos de $(-m)$ para $Ln(PEN) = Ln(PEN)_0 e^{-mt}$ muestran un excelente índice de correlación (ente 0,955 y 0,989) lo que valida el modelo.

Los valores de $(-m)$ varían entre -0,055 y -0,332 correspondiendo los valores más altos a los experimentos con la más alta temperatura.

Tabla 6.1 Valores de $(-m)$

Experimento	#obs	$(-m)$	error en $(-m)$	error de $(-m)$ en %	r^2
a 450°F					
1	4	-0,0556	0,0029	5,24%	0,9712
2	5	-0,0810	0,0046	5,69%	0,9513
7	4	-0,1529	0,0075	4,91%	0,9667
8	4	-0,1360	0,0089	6,56%	0,9545
promedio		-0,1064	0,0060	5,60%	
a 540°F					
3	3	-0,3321	0,0156	4,69%	0,9890
4	6	-0,2031	0,0086	4,23%	0,9772
5	3	-0,3238	0,0246	7,60%	0,9737
6	4	-0,2135	0,0117	5,49%	0,9743
promedio		-0,2681	0,0151	5,50%	

Así, mientras que el promedio de los experimentos de $(-m)$ a 450°F es -0,1064 en los de 540 °F es de - 0,2681, o sea 2,5 veces de mayor magnitud.

Se observa mayores valores con los más altos de las otras variables operativas (agitación y flujo de aire) correspondiendo al análisis de efectos que se discute más tarde.

Así la velocidad de cambio de la penetración durante la oxidación es fuertemente dependiente de las variables de oxidación pudiendo incrementarse hasta $(-0,332/-0,055=)$ 6 veces dentro del rango de la experimentación (experimento "1" a 450 °F, 90 cfm/ton y 500 RPM comparado con el experimento "3" a 540 °F, 180 cfm/ton y 1 000 RPM).

El cambio en la penetración (PEN), para los mismos experimentos a 3 horas de oxidación cae de 85 (mm/10) a 7,1 (mm/10) en el experimento "3" mientras que para el mismo tiempo oxidando a los parámetros del experimento "1" ésta cae desde 85 (mm/10) a sólo 40,7 (mm/10) (Tabla 5.18).

6.1.1.2. Estimación del error en la determinación de la penetración (*PEN*) a partir de los errores de la regresión.

Con el objetivo de a partir del error de la regresión estimar el error en la determinación de la PEN, tanto en unidades de penetración como en error porcentual se toman las ecuaciones deducidas (el operador Δ indica error en la variable):

$$\Delta(PEN) \cong (PEN) \text{Ln}(PEN) \Delta(\text{Ln_PEN}) \quad (4.16)$$

$$\frac{\Delta(PEN)}{(PEN)} \cong \text{Ln}(PEN) \Delta(\text{Ln_PEN}) \quad (4.17)$$

Los valores promedio se resumen en la Tabla 6.2. (extraídos de la Tabla 5.12).

Se observa que los errores en las penetraciones regresionados están en el orden de las 3 unidades de PEN (mm/10) y porcentualmente en el orden del 11%.

Tabla 6.2 Errores en la determinación de la Penetración (PEN) con el modelo

Experimento	#obs	$(-m)$	error en $(-m)$	error de $(-m)$ en %	error en Ln PEN	error promedio en la penetración (ΔPEN)	error promedio porcentual en la penetración $\left(\frac{\Delta(PEN)}{(PEN)}\right)$
a 450°F							
1	4	-0,0556	0,0029	5,24%	0,0235	2,6371	8,11%
2	5	-0,0810	0,0046	5,69%	0,0361	3,3894	11,84%
7	4	-0,1529	0,0075	4,91%	0,0570	2,4639	14,87%
8	4	-0,1360	0,0089	6,56%	0,0406	3,0402	12,73%
promedio		-0,1064	0,0060	5,60%	0,0393	2,8826	11,89%
a 540°F							
3	3	-0,3321	0,0156	4,69%	0,0296	1,8502	8,68%
4	6	-0,2031	0,0086	4,23%	0,0488	3,8924	14,38%
5	3	-0,3238	0,0246	7,60%	0,0448	3,5322	13,70%
6	4	-0,2135	0,0117	5,49%	0,0278	3,1134	9,44%
promedio		-0,2681	0,0151	5,50%	0,0377	3,0970	11,55%

Se observa que las especificaciones de los asfaltos oxidados exhiben un rango de PEN (25°C, 100g, 5 s) entre 10 PEN y 100 PEN, siendo que para los productos más importantes (ASTM D312 Tipos I, II y III) los valores se sitúan entre 12 PEN y 60 PEN.

El rango de experimentación ha sido de 11 PEN a 85 PEN lo que garantiza la correlación para prácticamente todo el rango de productos oxidados.

Así mismo, por ejemplo en los productos mencionados, el rango de los valores de la penetración en la especificación de cada producto está entre 20 y 42 unidades de PEN, valores muy superiores a los errores de la regresión por lo que se garantiza una buena predictibilidad para obtener un producto oxidado en especificación.

6.1.1.3. Errores en la penetración estimada por la regresión y la variación de los valores de penetración inherentes al ensayo normalizado

Finalmente es también necesario determinar las variaciones de repetibilidad y reproducibilidad de la prueba de penetración y comparar su orden de magnitud con los errores de la regresión.

La aplicación del modelo implica errores de regresión en las penetraciones en el orden de las 3 unidades de PEN (mm/10) y porcentualmente en el orden del 11% para penetraciones por debajo de 50 PEN.

Al examinar la especificación de la prueba de penetración (método ASTM D 5 que se resumen en el punto 2.1.6.1) para penetraciones menores que 50 PEN la repetibilidad es de 1,8 unidades y la reproducibilidad de 4,0 unidades. Mientras que para penetraciones mayores que 50 PEN la repetibilidad está dentro del 1,8% del valor y la reproducibilidad dentro del 8%.

Tomando como ΔPEN los valores máximos de la reproducibilidad en cada rango de PEN (rango de 10 - 50 PEN con 4 unidades de reproducibilidad y para un máximo de 100 PEN una reproducibilidad de 8% o sea 8 unidades), el efecto comparado en la variación de regresión para la aplicación del modelo es la siguiente:

<i>PEN</i>	ΔPEN Reproducibilidad mayor de la prueba ASTM (unidades PEN)	ΔPEN Error promedio de las regresiones (unidades PEN)
10 - 50	4	3
50- 100	8	

Luego, los errores por regresión no son significativos para la estimación de la penetración, estando dentro del orden de la reproducibilidad de la prueba de penetración.

6.1.2. Variación del punto de ablandamiento (PA) con respecto al tiempo de oxidación.

6.1.2.1. Rango de valores de la constante de regresión (k_0)

Los valores obtenidos de k_0 para el modelo:

$$\frac{d(PA)}{d t} = k_0(PA) \quad (4.7)$$

es decir una ecuación cinética de orden "1" con respecto al punto de ablandamiento se resumen en la Tabla 6.3 (extraída de la Tabla 5.4) se observan excelentes índices de correlación (entre 0,9850 y 0,9937) lo que valida el modelo. (Ver también la Figura 5.5).

Tabla 6.3 Errores en k_0 ($n = 1$)

Experimento	#obs	k_0	Error en k_0	Error de k_0 en %	r^2
a 450°F					
1	4	0,0696	0,0018	2,56%	0,9980
2	5	0,1252	0,0075	5,97%	0,9859
7	4	0,1853	0,0132	7,11%	0,9850
8	4	0,1679	0,0075	4,47%	0,9940
promedio		0,1370	0,0075	5,03%	
a 540°F					
3	3	0,4334	0,0152	3,50%	0,9976
4	6	0,1803	0,0064	3,57%	0,9937
5	3	0,3857	0,0289	7,48%	0,9889
6	4	0,2632	0,0052	1,99%	0,9988
promedio		0,3157	0,0139	4,13%	

Los valores de k_0 varían entre 0,0696 y 0,4334 correspondiendo los valores más altos a los experimentos con la más alta temperatura. Así, mientras que el promedio de los experimentos a 450°F es de $k_0 = 0,1370$, en las de 540 °F es de $k_0 = 0,3157$, o sea 2,3 veces más alto.

Se observa mayores valores con los más altos de las otras variables operativas (agitación y flujo de aire) correspondiendo al análisis de efectos que se discute más tarde.

Así la velocidad de cambio del Punto de Ablandamiento durante la oxidación es fuertemente dependiente de las variables de oxidación pudiendo incrementarse hasta $(0,4334/0,0696 =)$ 6 veces dentro del rango de la experimentación (experimento "1" a 450 °F, 90 cfm/ton y 500 RPM comparada con el experimento "3" a 540 °F, 180 cfm/ton y 1 000 RPM).

El cambio en el punto de ablandamiento (PA), para las mismas experimentos con una extrapolación a 3 h de oxidación se incrementaría desde 119°F hasta 344 °F en el experimento "3" mientras que para el mismo tiempo oxidando a los parámetros del experimento "1" éste sólo se incrementa desde 119°F hasta 149 °F (Tabla 5.15).

6.1.2.2. Ploteos de Arrhenius y comportamiento cinético a bajos flujos de aire y altas temperaturas.

Se observa un valor anormalmente bajo de k_0 en el experimento "4" hecho a 540°F, 90 cfm/ton, 500 RPM (alta temperatura, bajo flujo de aire, baja velocidad de agitación) frente al promedio de los experimentos hechas a ese nivel de temperatura. ($k_0 = 0,1803$ vs $k_0 = 0,3157$ respectivamente).

Sin embargo, también de los ploteos de las figuras 5.6 y 5.7 se podría deducir que los valores para el experimento "1" a bajos flujos de aire y agitación (90 cfm/ton, 500 RPM) también son relativamente bajos.

El comportamiento anormal en el experimento "4" puede estar relacionado a lo observado por otros investigadores en que los experimentos a alta temperatura y bajo caudal de aire mostraron también un bajo valor de la constante cinética.

Loockwood [56] estudió la data de Holmgren [13] y de Rescorla y otros [71] y al igual que Holmgren planteó una ecuación cinética de primer orden con respecto al punto de ablandamiento.

Lockwood calculó las constantes k_0 para la data experimental de Holmgren y observó en general que un ploteo de Arrhenius era consistente excepto en la oxidación a alta temperaturas (550°F) y bajo flujo de aire (25 cfm/ton) donde se observaba una caída del valor de la constante de velocidad (punto marcado en la Figura 6.1)

Igualmente graficó los datos de Rescorla que oxida a un rate de aire relativamente bajo, 40 cfm/ton, pero más alto que los 25 cfm/ton empleados por Holmgren, la caída de la constante cinética sólo se observa (a altas temperaturas) cuando se aumenta las velocidades de agitación en los niveles de 880 y 1 100 RPM.

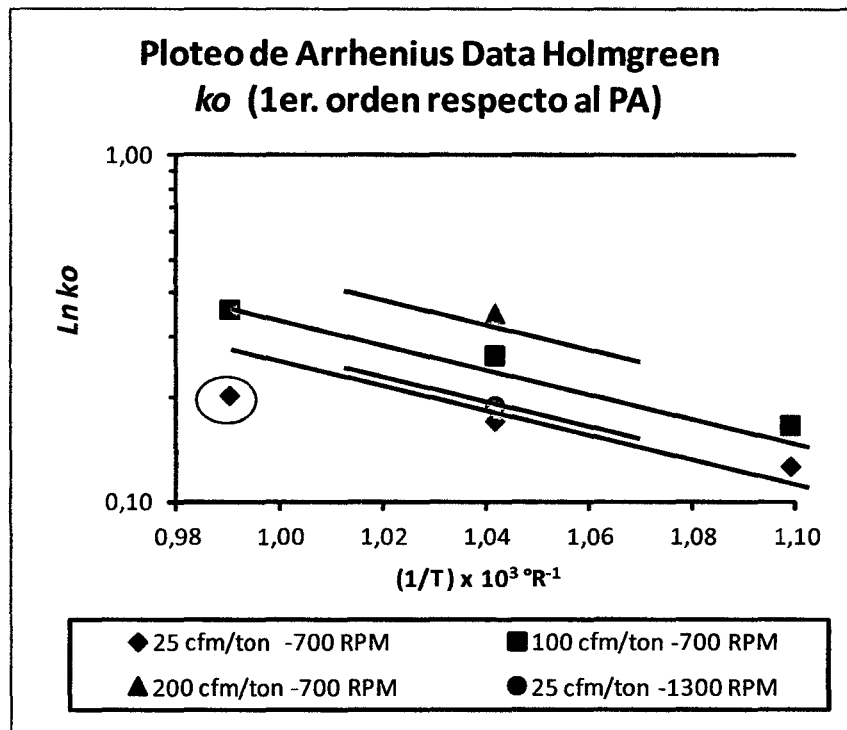


Figura6.1. Ploteo de Arrhenius (Data de Holmgren)

Sin embargo Lockwood deja constancia que existen limitaciones prácticas para oxidar por encima de 500°F a nivel comercial, como son aproximarse al punto flash de la carga y las excesivas pérdidas de masa (lo que incrementa severamente las mermas del proceso), por lo que condiciones de alta temperatura y bajo flujo de aire, donde no pueda verificarse reacción de primer orden, no son prácticas

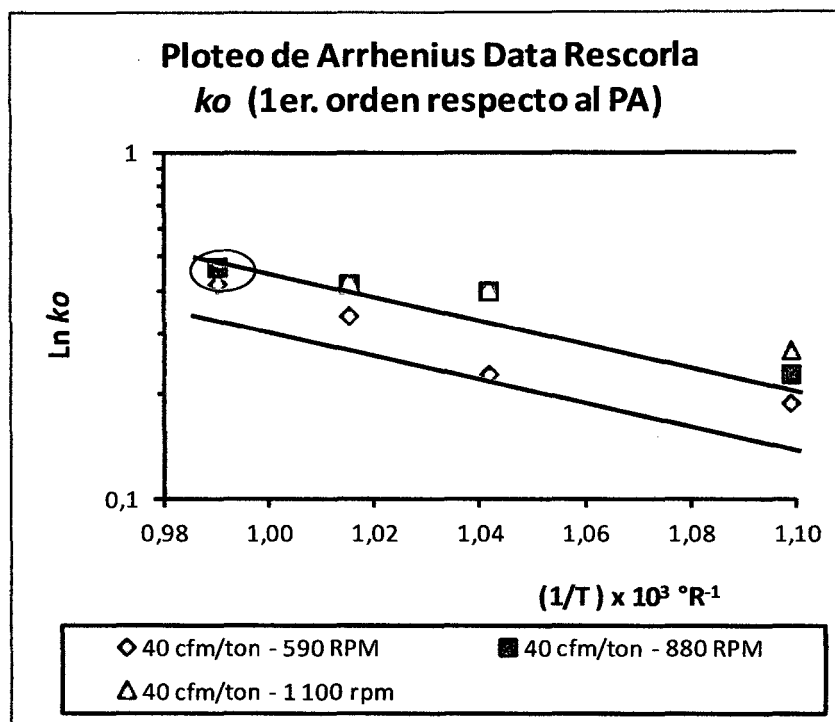


Figura6.2. Ploteo de Arrhenius (Data de Rescorla)

Según Loockwood se pueden plantear hasta tres teorías relativas a este comportamiento:

Una está relacionada con las altas velocidades de descomposición del asfalto a altas temperaturas [57], que afectan el incremento esperado en el PA

Sin embargo esta teoría falla cuando se verifica que a altas temperaturas y flujos de aire no se produce caída de la constante global cinética (por ejemplo los datos de la Figura 6.1 para 100 CF/M/TM y 550°F).

Otra teoría está relacionada con la relatividad entre las velocidades de la reacción y la difusión. A bajas temperaturas, cuando la velocidad de reacción es baja el efecto de difusión puede ser negligible, pero a altas temperaturas, como la velocidad de reacción se incrementa, la difusión controla la velocidad global y la constante cae.

Esta teoría, según Lockwood, falla cuando el valor de la constante también cae a altas velocidades de agitación del líquido mientras que a baja velocidad de agitación este efecto no se observa, en los datos de Rescorla (punto marcado en la Figura 6.2).

La tercera teoría expuesta por Loockwood y es a la que él considera consistente con la data establece que la cinética no es de primer orden cuando se verifican flujos de aire y altas temperaturas, lo que estaría ligado a bajas concentraciones de oxígeno en el gas de salida.

Así para la oxidación de Holmgren a 550°F y 25 cfm/ton al final del proceso las concentraciones de oxígeno empiezan a recuperarse:

Data experimental de Holmgren 550°F-25 cfm/ton 700 RPM		
Pto. Abland. PA °F	Tiempo horas T	% de O ₂ del gas de salida yO ₂
77.5	0	1
83	0.67	1.3
93.5	1.59	1.1
117	2.59	1.5
149.5	3.59	2.1
189	4.34	3
207	4.67	4.1

Así tomando los dos últimos datos el cálculo de la constante cinética alinearía con los demás datos en el ploteo de Arrhenius para una reacción de 1er. orden.

En nuestra experiencia los niveles de temperatura fueron similares pero los flujos de gas fueron más altos (90 vs 25 y 40 cfm/ton). Los ploteos de Arrhenius son consistentes tanto de considerar la constante pseudocinética para la penetración ($-m$) como la clásica para el punto de ablandamiento (k_0), haciendo en ambos casos la observación de arriba respecto al experimento 4. Los ploteos se muestran en las Figuras 5.6 y 5.7, donde las líneas han sido trazadas entre los puntos experimentales sin ningún ajuste. También se muestran en esa sección los cálculos de las energías de activación.

Podría ser que debido a la baja concentración de oxígeno, otras reacciones diferentes a la oxidación suceden como lo reporta Mill [64] a temperaturas por encima de 150°C, y que son favorecidas por la alta temperatura, como sería el craqueo térmico de los constituyentes pesados del asfalto, y cuyo efecto sea que el PA no se eleve al nivel que predice la ecuación cinética de primer orden.

6.1.2.3. Estimación del error en la determinación del punto de ablandamiento a partir de los errores de la regresión.

Con el objetivo de estimar el error en la determinación del PA, tanto en °F como en error porcentual, a partir del error de la regresión se utilizan las siguientes deducciones:

De:

$$\Delta(PA) \cong (PA) \Delta \ln \frac{(PA)}{(PA)_0} \quad (4.19)$$

y:

$$\frac{\Delta(PA)}{(PA)} \cong \Delta \ln \frac{(PA)}{(PA)_0} \quad (4.20)$$

Los resultados se muestran en la tabla 5.13 y se resumen en la Tabla 6.3. Los errores en los puntos de ablandamiento regresionados, están en el orden de los 7 °F y porcentualmente en el orden del 4%

Tabla 6.4. Errores en la determinación del (PA) con el modelo 1^{er} orden (n=1)

Experimento	#obs	k_0	error en k_0	error de k_0 en %	error en $\ln(PA/PA_0)$	error promedio en el PA, Δ PA °F	error promedio porcentual en el PA, $\frac{\Delta(PA)}{(PA)}$
a 450°F							
1	4	0,0696	0,0018	2.56%	0,0144	2,34	1.44%
2	5	0,1252	0,0075	5.97%	0,0585	10,47	5.85%
7	4	0,1853	0,0132	7.11%	0,0723	15,38	7.23%
8	4	0,1679	0,0075	4.47%	0,0342	6,29	3.42%
promedio		0,1370	0,0075	5.03%	0,0448	8,62	4.48%
a 540°F							
3	3	0,4334	0,0152	3.50%	0,0289	6,07	2.89%
4	6	0,1803	0,0064	3.57%	0,0365	6,66	3.65%
5	3	0,3857	0,0289	7.48%	0,0525	10,09	5.25%
6	4	0,2632	0,0052	1.99%	0,0124	2,07	1.24%
promedio		0,3157	0,0139	4.13%	0,0326	6,22	3.26%

De la revisión de las especificaciones de los asfaltos (punto 2.1.10) se observa que exhiben un rango de PA (°F) entre 134 °F y 230 °F, siendo

que para los productos más importantes (ASTM D312 Tipos I, II y III) los valores se sitúan entre 134°F y 205 °F.

El rango de experimentación ha sido desde 119°F hasta 257°F lo que garantiza la correlación para todo el rango de productos oxidados.

Así mismo, por ejemplo en los productos mencionados, el rango de los valores del punto de ablandamiento en la especificación de cada producto está entre 16 y 20 °F, valores en general muy superiores a los errores de la regresión (el mayor error promedio para el experimento "7" con 15,4°F) por lo que se garantiza una buena predictibilidad para obtener un producto oxidado dado.

6.1.2.4. Errores en el punto de ablandamiento estimada por la regresión y la variación de los valores del punto de ablandamiento inherente al ensayo normalizado.

Es también útil determinar las variaciones de repetibilidad y reproducibilidad de la prueba de punto de ablandamiento y comparar su orden de magnitud con los errores de la regresión.

Al examinar la especificación de la prueba del punto de ablandamiento (método ASTM D 36 (ver el punto 2.1.6.2) la prueba tiene una repetibilidad de 2 °F y una reproducibilidad dentro de los 3.5 °F. Se observa de los resultados de la Tabla 5.13 que los errores promedio por cada experimento fluctúan entre 2,3 °F hasta 15,4 °F, este último en el experimento "7"; exceptuando este experimento el valor promedio de todos los demás experimentos está en 3,4 °F. Las diferencias porcentuales se sitúan entre 1,44% y 7,23%. Luego excepto por el experimento "7" los errores en las regresiones se sitúan dentro de la precisión de la prueba, por lo que el modelo sería aceptable.

6.1.2.5. Modelo de regresión de cinética de orden cero

Cabe hacer una anotación respecto al modelo regresionado (cinética de orden 1 respecto al PA). Este modelo coincide con literatura técnica de referencia y en esta investigación se ha demostrado ser adecuado.

Sin embargo la correlación más simple que supone que la velocidad de variación del PA con el tiempo es independiente del PA (grado de la ecuación cinética igual a cero, $n=0$) ha sido válida.

$$\frac{d(PA)}{dt} = k_0' \quad (4.5A)$$

Es decir que ésta depende sólo de las variables operativas de la oxidación y la velocidad de cambio es constante para cada experimento.

Al regresionar este modelo se obtiene la data que se muestra en la Tabla 5.4 y que se resume en la Tabla 6.5. a continuación:

Tabla 6.5 Errores en k_0' ($n = 0$)

Experimento	#obs	k_0'	error en k_0'	error en (PA-PA ₀)	r^2
1	4	9,96199	0,26311	2,1	0,99358
2	5	16,35758	0,30992	2,4	0,99518
3	3	74,00000	1,41421	2,7	0,99833
4	6	29,40447	0,59206	3,4	0,99494
5	3	63,54717	1,70773	3,1	0,99693
6	4	39,61007	0,58077	1,4	0,99844
7	4	31,55925	0,84509	4,6	0,99368
8	4	25,75904	0,45337	2,1	0,99701

Como puede observarse inclusive el índice de correlación es mayor en esta suposición comparada con la cinética de primer orden ($n = 1$) con errores de regresión en el PA por debajo de 4,6 °F.

Esto también se evidencia de la Figura 5.4 donde las gráficas del PA con el tiempo son prácticamente líneas rectas y también en la Figura 6.3. donde se demuestra que para cada experimento no hay tendencia en el valor de la constante k_0' .

Sin embargo al analizar la experiencia de Holmgren [13] la suposición de una reacción cinética de orden cero no es adecuada pues se observa una tendencia al incremento de su valor con el tiempo de oxidación, tal

como se muestra en la Figura 6.4, realizada con cálculo sobre la data de Holmgren que aparece en el punto 6.4 de este trabajo.

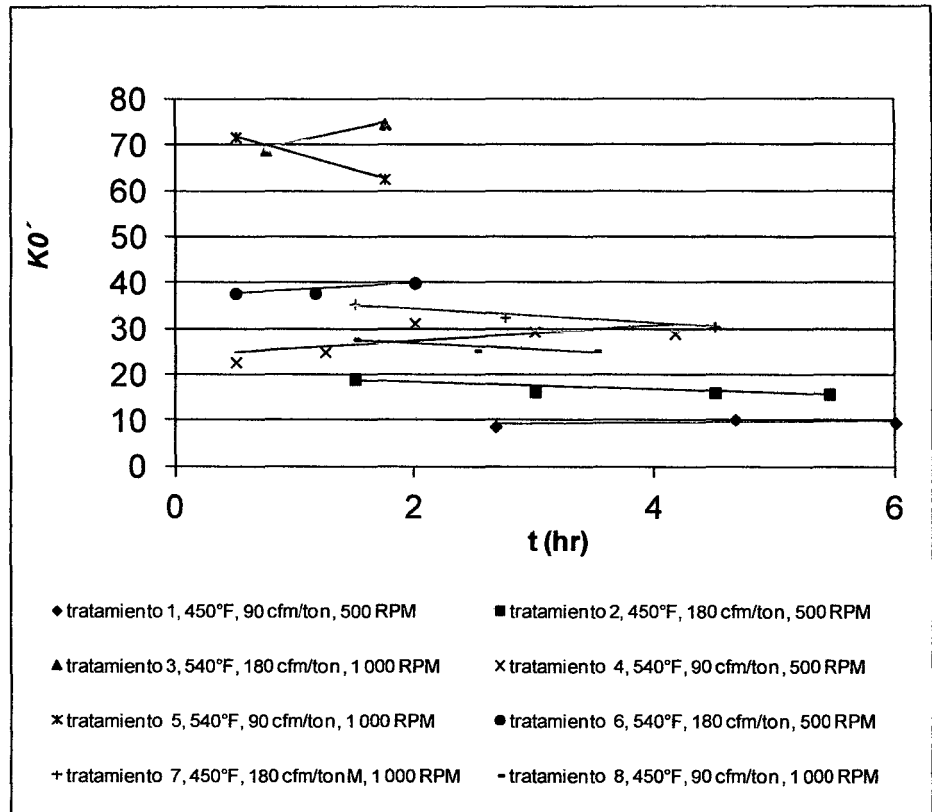


Figura6.3.Constante cinética global de la reacción de orden cero para cada experimento

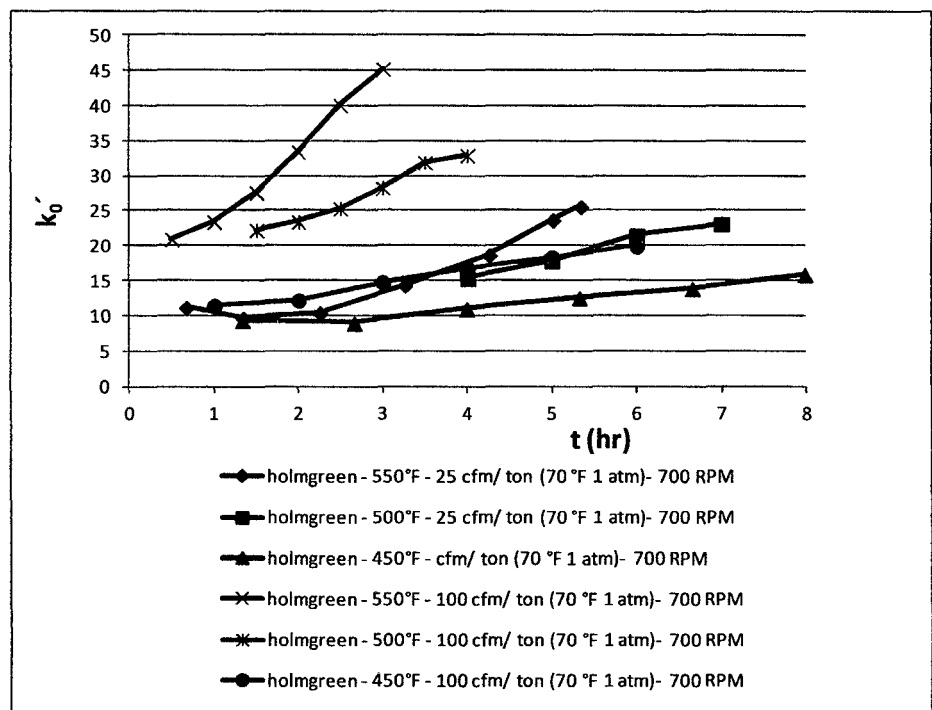


Figura6.4.Constante cinética global de la reacción de orden cero para los experimentos de Holmgren

6.1.3. Variación de la penetración con el punto de ablandamiento

6.1.3.1. Rango de valores de la constante de regresión $(-m/k_0)$

Tal como se dedujo una relación entre el cambio en la penetración y el punto de ablandamiento ($n=1$) es:

$$\text{Ln} \frac{\text{Ln}(\text{PEN})}{\text{Ln}(\text{PEN})_0} = -\frac{m}{k_0} \text{Ln} \frac{(\text{PA})}{(\text{PA})_0} \quad (4.11)$$

$$-\frac{m}{k_0} = \frac{\text{Ln} \frac{\text{Ln}(\text{PEN})}{\text{Ln}(\text{PEN})_0}}{\text{Ln} \frac{(\text{PA})}{(\text{PA})_0}} \quad (4.12)$$

Esta relación es regresionada con los datos obtenidos para cada experimento y los resultados se muestran en la Tabla 5.5 y se resumen en la Tabla 6.6

Tabla 6.6 . Valores v errores en $(-m/k_0)$

Experimento	#obs	$(-m/k_0)$	error en $(-m/k_0)$	error de $(-m/k_0)$ en %	error en Ln_PEN	r^2
a 450°F						
1	4	-0,7993	0,0357	4,4610	0,0200	0,9791
2	5	-0,6389	0,0507	7,9277	0,0500	0,9066
7	4	-0,8048	0,0069	0,8544	0,0070	0,9993
8	4	-0,8120	0,0170	2,0917	0,0130	0,9953
Promedio		-0,7637	0,0275	3,8337	0,0225	
a 540°F						
3	3	-0,7670	0,0091	1,1853	0,0075	0,9993
4	6	-1,1125	0,0826	7,4213	0,0848	0,9311
5	3	-0,8397	0,0009	0,1114	0,0007	1,0000
6	4	-0,8127	0,0299	3,6843	0,0187	0,9884
Promedio		-0,8830	0,0306	3,1006	0,0279	
Desviación estándar de todos los experimentos		0,1321				

Como se observa no existe una diferencia sustantiva del valor $(-m/k_0)$ entre los experimentos de mayor temperatura comparados con las de

menor temperatura (cuyo efecto es de hecho el más notorio en las relaciones de la PEN y el PA con el tiempo de oxidación), y en general entre ellas.

6.1.3.2. Regresión de $(-m/k_0)$ como independiente de las variables de oxidación. Esto induce a evaluar si la relación PEN-PA durante la oxidación no depende de las variables operativas, lo que se analiza estadísticamente más adelante en el análisis factorial que se presenta. Este punto es una innovación pues no hay referencias expresas en la literatura de este hallazgo.

La desviación estándar de todos los valores es del orden del 15%.

Esta situación permitió bajo el supuesto de invariabilidad de $(-m/k_0)$ con las condiciones operativas de la oxidación, a obtener una regresión considerando todo el universo de datos de los experimentos en conjunto. Los cálculos con la data se muestran en las tablas 5.7 y 5.9. Los resultados de las regresiones en las Tablas 5.8 y 5.10 respectivamente.

Adicionalmente en las tablas además de regresionar todos los valores se ensaya la bondad de la regresión del valor $(-m/k_0)$ como resultado de considerar además de la relación resultante, de suponer un valor de n (orden de la ecuación cinética del punto de ablandamiento) igual a 1, también el correspondiente a un valor de $n=0$ y finalmente el mejor valor de n que permite obtener el mejor índice de correlación en las regresiones según la relación derivada para $n \neq 1$ en general:

$$\text{Ln} \frac{\text{Ln}(PEN)}{\text{Ln}(PEN)_0} = -\frac{m}{k_0} \frac{1}{1-n} [(PA)^{1-n} - (PA)_0^{1-n}] \quad (4.10)$$

La diferencia entre las tablas 5.8 y 5.10 es que en esta última se vuelven a hacer todas las regresiones desarrolladas para la primera, pero se excluye de la data, el experimento "4", dado que éste resultó con el menor valor de correlación con respecto a los otros experimentos, y que como ya comentamos tiene data correcta pero anómala. Los resultados se resumen en la Tabla 6.7.

Tabla 6.7. Resultados para $(-m/k_0)$ variando el orden de la Reacción

Todos los Experimentos		Todos los Experimentos, excluyendo el experimento 4	
n=1		n=1	
$(-m/k_0)$	-0,8595	$(-m/k_0)$	-0.7965
error en $(-m/k_0)$	0,0310	error en $(-m/k_0)$	0.0087
r^2	0,9686	r^2	0,9976
n=0		n=0	
$(-m/k_0')$	-0.0053	$(-m/k_0')$	-0,0049
error en $(-m/k_0')$	0,0002	error en $(-m/k_0')$	0,0001
r^2	0,9659	r^2	0,9877
n=1.2003		n=1.2	
$(-m/k_0'') * [1/(1-n)]$	11,9880	$(-m/k_0'') * [1/(1-n)]$	10,9396
$(-m/k_0'')$	-2,4012	$(-m/k_0'')$	-2,1879
error en $(-m/k_0'')$	0,0878	error en $(-m/k_0'')$	0,0228
r^2	0,9677	r^2	0,9978

Puede observarse que los índices de correlación son altos y que los errores en las constantes de regresión representan menos del 4% para todos los experimentos y órdenes de reacción; y excluyendo el experimento "4" los valores de los errores correspondientes son menores al 2% en todos los órdenes de la reacción.

Otra característica que sustenta la hipótesis de independencia de la relación $(-m/k_0)$ respecto a las variables operativas, se ve al graficar las constantes de regresión contra el punto de ablandamiento (figura 5.10) verificando que no existe tendencia de estos valores, lo que se ve más claramente a partir de puntos de ablandamiento mayores a 140°F por lo que se cubriría todo el rango de productos oxidados a excepción del ASTM D 312 Tipo I, aunque se sitúa muy cerca de este límite (entre 135 °F y 150°F como especificación de punto de ablandamiento).

Se recalca que el rango de experimentación tiene representatividad comercial como se observa de la Figura 6.5, similar a la mostrada en el capítulo 3 (Figura 3.8), incluyendo esta vez una curva media de la relación penetración-punto de ablandamiento de todos los

experimentos. En la figura se han marcado los rangos de especificación de los principales productos comerciales de oxidación, donde se observa que todos los productos son reproducibles con la carga ensayada a excepción de las “breas” en la antigua especificación de Petroperú, procesadas en ese tiempo para algunos usos muy particulares y de bajo volumen.

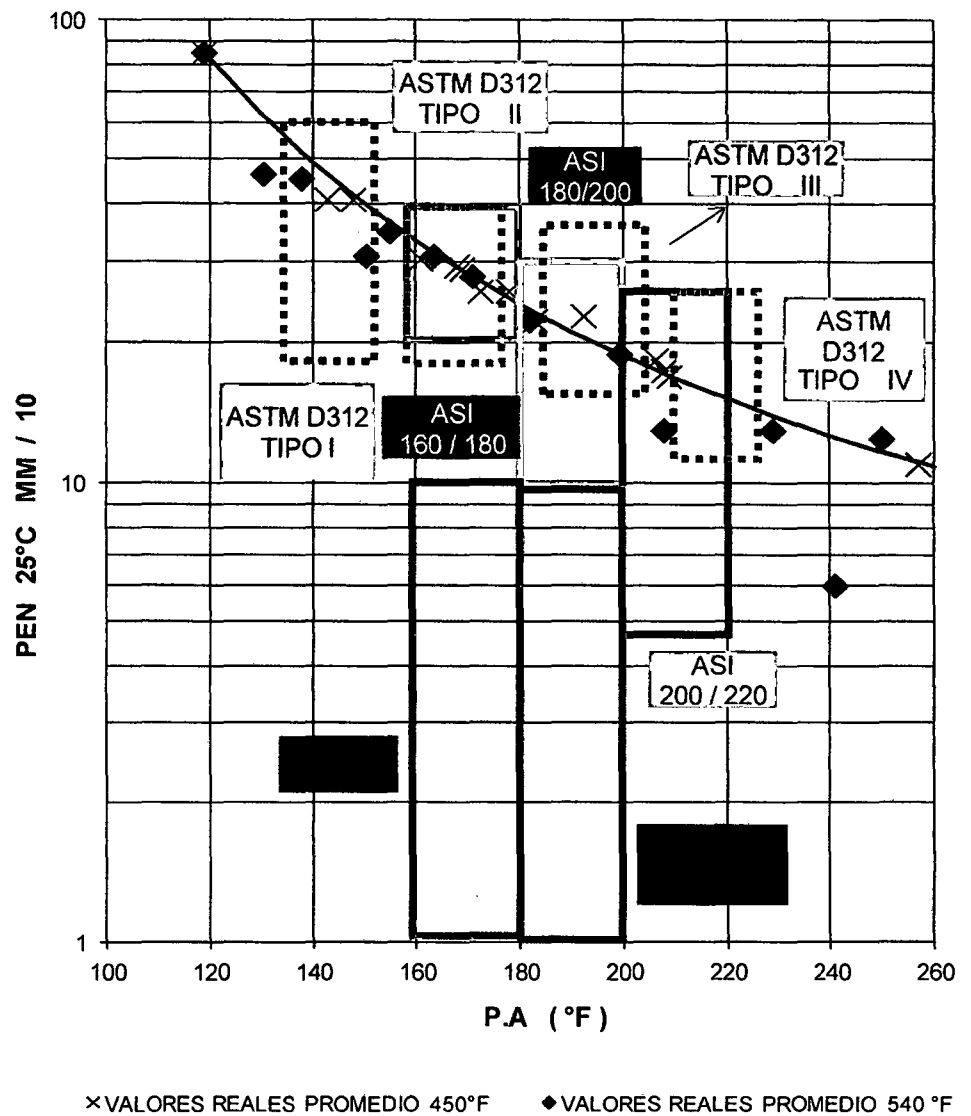


Figura 6.5. Ploteo de la Penetración y Punto de ablandamiento (Carga “A”)

- 6.1.3.3. Errores en la relación $(-m/k_0)$ estimada por la regresión y los que resultan de la variación de los valores de la penetración y el punto de ablandamiento inherentes a los ensayos normalizados.

Finalmente es también necesario determinar a partir de la repetibilidad y reproducibilidad de las pruebas de punto de ablandamiento y penetración las variaciones aceptables en la constante de regresión y comparar su orden de magnitud con los errores de la regresión.

Se estima la variación en la constante de regresión por las reproducibilidades de las pruebas de PEN y PA, considerando como $\Delta(\text{PEN})$ y $\Delta(\text{PA})$ los valores máximos de las reproducibilidades de las pruebas ASTM de ambas propiedades. De la ecuación (4.30)

$$\Delta\left(-\frac{m}{k_0}\right) \cong \left| \text{Ln} \frac{(PA)_0}{(PA)} \right| \frac{1}{\text{Ln}(\text{PEN})} \frac{\Delta(\text{PEN})}{(\text{PEN})} + \left| -\frac{\text{Ln} \frac{\text{Ln}(\text{PEN})}{\text{Ln}(\text{PEN})_0}}{\left(\text{Ln} \frac{PA}{PA_0}\right)^2} \right| \frac{\Delta(\text{PA})}{(PA)} \quad (4.30)$$

Los cálculos se muestran en la Tabla 5.14

Se observa que los valores de variabilidad para $(-m/k_0)$ están entre 0,33 y 0,14 con tendencia a disminuir con el incremento en el punto de ablandamiento; el promedio para el rango de pruebas se sitúa en 0,19.

De la tabla 6.7, se observa que para todos los experimentos, excluyendo el experimento 4, el error de regresión es de 0.009 en $(-m/k_0)$ e incluyendo éste es de 0,03 (para $n = 1$). También de la Tabla 5.11 resumen, los valores de errores por regresión tomándolos experimento por experimento, están entre 0,08 y 0,0009 y el promedio es de 0,0291 correspondiendo el mayor valor al experimento 4.

Una comparación entre promedios lleva a que el error de regresión está sólo entre un 5% (0,009) y un 15% (0,03) del error inherente de las pruebas ASTM de Penetración y Punto de Ablandamiento (0,1880).

Se concluye que los errores de regresión en la constante de regresión $(-m/k_0)$ están sustantivamente por debajo de las variaciones máximas que podrían observarse en este valor por efecto de las reproducibilidades de las pruebas de penetración y punto de ablandamiento, lo que afirma la solidez del modelo.

6.2. Efecto de las variables operativas sobre las respuestas escogidas para el diseño factorial.

6.2.1. Generales

En la Tabla 3.1 los valores de las variables operativas consideradas para este diseño factorial $2^3 = 8$ experimentos son:

- La temperatura de oxidación (T) variando en los niveles de 450°F y 540°F.
- La agitación de la masa de oxidación (N) medida en las RPM del agitador del reactor de experimentación variando en los niveles de 500 y 1 000 RPM.
- El flujo del aire de oxidación (Q) medido como los pies cúbicos por minuto por tonelada de carga (cfm/ton) variando entre 90 cfm/ton y 180 cfm/ton.

En la Tabla 5.15 se han obtenido, para cada experimento, los valores de Punto de Ablandamiento, velocidad de cambio del Punto de Ablandamiento y Penetración para un tiempo de 3 h de oxidación empleando estimación lineal y los valores de $(-m/k_0)$ para cada corrida, resumidos en la Tabla 5.16

En la Tabla 5.17 se codifican las 8 corridas como **1, t,q,tq,n,tn,qn y tqn** según los niveles de cada experimento especificando para cada una el nivel de los factores temperatura (T), agitación (N) y flujo de aire de oxidación (Q), empleando la simbología “0” para indicar el menor nivel del factor y “1” para el nivel más alto del factor.

La información de las tablas anteriores se emplea en la Tabla 5.18 para generar los valores de las respuestas escogidas para las cuales se aplicará la técnica factorial, es decir, cambio en el punto de ablandamiento (*Delta PA*), con valores entre 30,3° y 225,2 °F; la velocidad de cambio del punto de ablandamiento (*Delta PA /Delta t*) con valores entre 10,1 y 75,1 °F/hr, y (*Delta PA /Delta PEN*) cambio del punto de ablandamiento entre cambio en la penetración con valores entre -0,68 y -2,89 °F/(mm/10), todas ellas medidas a 3 horas de oxidación; y finalmente la constante de regresión $(-m/k_0)$ para la relación penetración / punto de ablandamiento con valores entre 0,7670 y

1,1125 tomados de las regresiones en cada experimento (no se excluye ninguno).

6.2.2. Respuesta (*Delta PA*)

(cambio del punto de ablandamiento en 3 horas de oxidación).

6.2.2.1. Efectos de las variables

En la tabla 5.19, con los valores de la respuesta y la tabla de signos correspondiente se encuentran los efectos medios para los tratamientos principales ([T], [Q] y [N]) así como de las interacciones de segundo nivel ([TQ], [TN], [QN]) y la de tercer nivel ([TQN]).

El valor medio de la respuesta considerando todos los tratamientos es de 108,4°F.

Se observa que el factor [T] es el de mayor efecto (efecto medio al cambiar la temperatura de oxidación de 450°F a 540°F) en el cambio del PA, estimado de 94,3°F, seguido de la agitación [N] como 72,7°F y finalmente del flujo de aire [Q] con 25,5°F.

Los efectos de interacción de segundo y tercer nivel son relativamente pequeños ([QN]=1,7, [TQN]= 2,4 y [TQ]= 9,1 °F) excepto por la interacción [TN] en la que se observa un efecto relativamente alto de 27,9°F.

Como todos los efectos de interacción de segundo nivel, el efecto de interacción [TN] es medido como la mitad de la diferencia entre el efecto medio de la temperatura a alto nivel de agitación y el efecto medio de la temperatura a bajo nivel de agitación

Esta interacción requiere que los efectos de la temperatura y de la agitación se interpreten en conjunto.

Como se muestra en la gráfica de dos vías de la Tabla 5.19 referida a esta interacción, en la que se promedian los efectos sin considerar el flujo de aire, su alto valor se explica en que a un nivel bajo de agitación el efecto de la temperatura fue de 66,4 °F (105,3–38,9); al nivel alto de agitación este efecto fue de 122,2 °F (205,9–83,7), es decir casi el doble.

Esta interacción podría deberse a resistencias difusionales en el nivel de baja agitación para las reacciones de oxidación que son vencidas o reducidas al nivel alto favoreciendo una mayor velocidad de oxidación y por ende del cambio en el punto de ablandamiento, debido al cambio de las propiedades físicas del asfalto con la temperatura como viscosidad, densidad, difusividad y tensión superficial.

El efecto de interacción de tercer nivel [TQN] es medido como la mitad de la diferencia entre el valor medio de la interacción [QN] a alta temperatura y el valor medio de la interacción [QN] a baja temperatura, se observa que no es apreciable.

6.2.2.2. Análisis de varianza

Como el diseño del experimento no fue replicado para obtener estimados de error de los efectos se recurre a suponer como primera aproximación (supuesto que más luego se verifica) que las interacciones de mayor orden y con menor efecto son despreciables, bajo la asunción de suavizamiento y similaridad de las funciones respuesta (ver el punto 4.4.2.1).

Con esta asunción se prepara la tabla de varianza que se muestra en la Tabla 5.20.

En ella se calculan la suma de cuadrados de las diferencias de las medias para cada efecto principal y el de interacción [TN] así como el valor del cuadrado medio o la varianza del efecto al dividir el valor anterior entre los grados de libertad de cada efecto principal (número de niveles de experimentación menos uno = $2-1 = 1$) y el de interacción (por multiplicación de los grados de libertad de los efectos principales envueltos en la interacción = $1 \times 1 = 1$).

El error de experimentación se obtiene suponiendo que las interacciones [QN]= 1,7, [TQN]= 2,4 y [TQ]= 9,1 son expresiones del error experimental, por lo que la varianza total se estima a partir de la suma de cuadrados de estos efectos de interacción resultando en 30,60 para 3 grados de libertad, por lo que el estimado de error resulta en $(30,6)^{1/2} = 5,53$ °F.

Con el fin de analizar las discrepancias en los valores de las varianzas se obtienen los valores “F” como la razón de cada cuadrado medio (varianza del efecto) entre el cuadrado medio del error (varianza del error).

Estos valores son comparados con el nivel de significancia que se requerirían para aceptar la hipótesis nula (es decir aceptar que el efecto no existe) desde una “distribución F” de 1 y 3 grados de libertad.

Por ejemplo sólo a un nivel de 0,02% de los casos se podría despreciar el efecto de la temperatura.

Normalmente se examinan los niveles de significancia al 1% y al 5% para lo cual se calculan los valores de la “distribución F” para esos niveles de significancia a 1 y 3 grados de libertad, los que en este caso resultan 34,11 y 10,13 respectivamente.

Como todos los valores F calculados son mayores que 10,13 se concluye que los efectos de temperatura [T], flujo de aire [Q] y agitación [N] y la interacción temperatura x agitación [TN] son significantes al nivel de 5% y debe rechazarse para todos ellos la hipótesis nula.

$$\sigma_T^2 = 17,789 > \sigma_N^2 = 10,557 > \sigma_{TN}^2 = 1,561 > \sigma_Q^2 = 1,303 > F\sigma_{err}^2 = 10,13 \times 30,6 = 310$$

Como todos los valores F calculados son mayores que 34,11 se concluye que los efectos de temperatura [T], flujo de aire [Q] y agitación [N] y la interacción temperatura x agitación [TN] son significantes al nivel de 1% y debe rechazarse para todos ellos la hipótesis nula.

$$\sigma_T^2 = 17,789 > \sigma_N^2 = 10,557 > \sigma_{TN}^2 = 1,561 > \sigma_Q^2 = 1,303 > F\sigma_{err}^2 = 34,11 \times 30,6 = 1044$$

6.2.2.3. Verificación del estimado del error

(ver el punto 4.4.2.1)

La suposición general de estimado del error para diseños factoriales no replicados asume en general tratar todas las interacciones de mayor nivel como producto del error experimental.

De los resultados que aparecen en la Tabla 5.20 los efectos $[QN]=1,7$, $[TQN]= 2,4$ y $[TQ]= 9,1$ son utilizados para el cálculo del error experimental.

Para verificar que estos efectos pueden considerarse ruido experimental, de la Tabla 4.1 se obtiene (por lectura o interpolación) el valor de escala lineal $E_{aj}(z)$ cuya magnitud es la que se grafica contra los efectos en papel de probabilidad normal verificándose que los tres escogidos como ruido experimental se distribuyen alrededor del valor cero, alineándose en recta y por lo tanto se escogen para la determinación del error experimental (ver la Tabla 5.20).

Para confirmar la selección de los efectos considerados ruido experimental se hace un ploteo de residuales, excluyendo esos efectos.

Los residuales son obtenidos como la diferencia entre los valores medidos de las respuestas y los calculados a partir de los efectos considerados válidos.

Si los residuales se alinean aproximadamente en una línea recta se demuestra que la eliminación de los efectos considerados ruido ha sido acertada pues tendrían un pequeño efecto sobre los resultados.

En este caso las respuestas calculadas se estiman de los efectos como:

$$\Delta PA = [I] + [T]/2 * t + [Q]/2 * q + [N]/2 * n + [TN]/2 * tn$$

Donde t , q , n y tn toman los valores “+1” y “-1” según la Tabla 5.19 para cada respuesta. Los resultados se muestran en la Tabla 5.21 donde se observa la linealidad de los residuales.

6.2.2.4. Resumen de efectos, error e intervalos de confianza

Los efectos y el error asociado a cada uno de ellos se muestran en la Tabla 5.21.

Con especial cuidado en la interpretación del cálculo debido a la existencia de la interacción [TN] se puede estimar un intervalo de confianza para los efectos encontrados a partir de la distribución “t” para los grados de libertad del error (en este caso “3”), fijado a una confiabilidad de 95%.

$$\text{Intervalo de confianza} = \text{Efecto} \pm t_{0,025} \times \text{error}$$

En la Tabla 5.21 se indican los valores calculados, máximo y mínimo de los efectos a un 95% de confiabilidad. Así por ejemplo, a un 95% de confiabilidad, el efecto en el cambio del punto de ablandamiento a 3 horas de oxidación por cambiar la temperatura de oxidación, de 450°F a 540°F, está entre 76,71°F y 111,92°F, observándose que por la interacción temperatura- agitación este efecto podría llegar alrededor de 122°F para niveles altos de agitación.

6.2.3. Respuesta (*Delta PA°F/Delta t*)

(velocidad de cambio del Punto de Ablandamiento medido a 3 h de oxidación).

Esta respuesta es escogida sólo para resaltar los efectos en la velocidad de oxidación según el cambio de niveles de las variables operativas.

Como el tiempo es constante (3 h) la estadística que resulta de esta respuesta es exactamente similar a la obtenida con la primera respuesta *Delta PA*.

Los resultados se resumen en la Tabla 5.22

El valor medio de la respuesta considerando todos los tratamientos es de 36,13 °F/h con un error de 0,92 °F/h.

El de mayor efecto medio es al cambiar la temperatura de oxidación de 450°F a 540°F, estimado de 31,44 °F/h con un error estimado en 1,84 °F/h. A un 95% de confiabilidad con la observación de una fuerte efecto de la agitación la velocidad de oxidación se establecerá entre 37,31 °F/h y 25,57 °F/h.

Después se ubica el efecto de la agitación [N] en 24,22 °F/h al variar las RPM de 500 RPM a 1000 RPM y al 95% de confiabilidad un rango entre 30,09 °F/h y 18,35 °F/h.

El flujo de aire [Q] tiene un efecto medio de 8,51 °F/h con un máximo de 14,38 °F/h y un mínimo de 2,64 °F/h y el efecto de la interacción temperatura x agitación [TN] 9,31 °F/hr con un máximo de 15,18 °F/h y un mínimo de 3,44 °F/h.

6.2.4. Respuesta (*Delta PA /Delta PEN*)

(Cambio del punto de ablandamiento entre cambio en la penetración a partir de los valores de la carga medido a 3 h de oxidación).

6.2.4.1. Efectos de las variables

Esta es una medida relativa de la calidad del asfalto.

Los valores de la respuesta están entre -0,68 y -2,89 °F/(mm/10).

La determinación de los efectos se muestra en la Tabla 5.23

El valor medio de la respuesta considerando todos los tratamientos es de -1,54 °F/(mm/10) con un error de 0,036 °F/(mm/10).

El de mayor efecto medio es al cambiar la temperatura de oxidación de 450°F a 540°F, estimado de -1,00 °F/(mm/10) con un error de 0,0721 °F/(mm/10). A un 95% de confiabilidad, se establece un rango entre -0,77 y -1,23 °F/(mm/10).

Después se ubica el efecto de la agitación [N] en -0,81 °F/(mm/10) al variar las RPM de 500 RPM a 1000 RPM y al 95% de confiabilidad un rango entre -0,59 y -1,05°F/(mm/10).

El flujo de aire [Q] tiene un efecto medio de -0,35 °F/(mm/10) con un rango de variación entre -0,12 °F/(mm/10) y -0,58°F/(mm/10).

El efecto de interacción significativa se estima sólo en el de la temperatura x agitación [TN] con un valor de -0,40 °F/(mm/10) con un rango entre -0,17 °F/(mm/10) y -0,63 °F/(mm/10).

El efecto de la interacción se explica en que a un nivel bajo de agitación el efecto de la temperatura fue de -0,61 °F/(mm/10) y al nivel alto de agitación este efecto fue de -1,4°F/(mm/10), es decir más del doble.

Esta interacción podría deberse a resistencias difusionales en el nivel de baja agitación para las reacciones de oxidación que son vencidas o

reducidas al nivel alto por cambios en las propiedades físicas favoreciendo una mayor velocidad de oxidación.

6.2.4.2. Análisis de varianza

El análisis de varianza se muestra en la Tabla 5.24.

Para todos los efectos se ha estimado un error de $0,0721^{\circ}\text{F}/(\text{mm}/10)$.

El error de experimentación se obtiene suponiendo que las interacciones $[\text{QN}] = -0,0169$, $[\text{TQN}] = -0,0372$ y $[\text{TQ}] = -0,118^{\circ}\text{F}/(\text{mm}/10)$, son expresiones del error experimental, por lo que la varianza total se estima a partir de la suma de cuadrados de estos efectos de interacción resultando en 0,0052 para 3 grados de libertad, por lo que el estimado de error resulta en $(0,0052)^{1/2} = 0,0721^{\circ}\text{F}/(\text{mm}/10)$.

La varianza de cada efecto es dividida entre la varianza del error para determinar los valores “F”, que son comparados a los niveles de significancia de 1% y 5% con la “distribución F” de 1 y 3 grados de libertad (34,11 y 10,13 respectivamente).

Como todos los valores F calculados son mayores que 10,13 se concluye que los efectos de temperatura [T], flujo de aire [Q] y agitación [N] y la interacción temperatura x agitación [TN] son significantes al nivel de 5% y debe rechazarse para todos ellos la hipótesis nula.

$$\sigma_T^2 = 2,0211 > \sigma_N^2 = 1,3359 > \sigma_{\text{TN}}^2 = 0,3140 > \sigma_Q^2 = 0,2443 > F\sigma_{\text{err}}^2 = 10,13 \times 0,0052 = 0,053$$

Como todos los valores F calculados son mayores que 34,11 se concluye que los efectos de temperatura [T], flujo de aire [Q] y agitación [N] y la interacción temperatura x agitación [TN] son significantes al nivel de 1% y debe rechazarse para todos ellos la hipótesis nula.

$$\sigma_T^2 = 2,0211 > \sigma_N^2 = 1,3359 > \sigma_{\text{TN}}^2 = 0,3140 > \sigma_Q^2 = 0,2443 > F\sigma_{\text{err}}^2 = 34,11 \times 0,0052 = 0,1773$$

6.2.4.3. Verificación del estimado del error

(ver el punto 4.4.2.1)

Para seleccionar los efectos que puedan considerarse como ruido experimental se hace un ploteo de efectos sobre papel de probabilidad normal, como ya se ha explicado.

Este se muestra en la Tabla 5.24 donde se observa que los efectos [TQ], [TQN] y [QN] se alinean en una recta alrededor del valor "0" en el eje de los efectos por lo que se consideraron fruto del error experimental.

Para confirmar la selección de los efectos considerados ruido experimental se hace un ploteo de residuales, excluyendo esos efectos.

Los residuales son obtenidos como la diferencia entre los valores medidos de las respuestas y los calculados a partir de los efectos considerados válidos.

Si los residuales se alinean aproximadamente en una línea recta se demuestra que la eliminación de los efectos considerados ruido ha sido acertada pues tendrían un pequeño efecto sobre los resultados.

En este caso las respuestas calculadas se estiman de los efectos como:

$$\text{Delta PA/ Delta PEN} = [I] + [T]/2 * t + [Q]/2 * q + [N]/2 * n + [TN]/2 * tn$$

Donde t, q, n y tn toman los valores "+1" y "-1" según la Tabla 5.23 para cada respuesta. Los resultados se muestran en la Tabla 5.25 donde se observa la linealidad de los residuales.

6.2.4.4. Resumen de efectos, error e intervalos de confianza

En la Tabla 5.25 se muestra el resumen de los efectos con su error asociado y el cálculo de los valores máximo y mínimo para un 95% de confiabilidad.

6.2.5. Respuesta $(-m/k_0)$ para la relación penetración / punto de ablandamiento.

Para esta respuesta se toman los valores de la constante $(-m/k_0)$ regresionados en cada experimento.

La determinación de los efectos se muestra en la Tabla 5.26

El valor medio de la respuesta considerando todos los tratamientos es de 0,8234.

A diferencia de las respuestas anteriores, los valores de los efectos discurren entre valores negativos y positivos pero no se observa la relevancia de alguno en especial.

En la Tabla 5.27 de análisis de varianza asumiendo en forma canónica (y la más exigente) que la interacción de mayor nivel [TQN] es una expresión del error, los valores de la distribución F para 1 y 1 grados de libertad a niveles de significancia del 1% y 5% resultan mucho mayores que los valores "F" calculados como la relación de las varianzas de los efectos con el error, por lo que en todos los casos debe aceptarse la hipótesis nula, es decir los efectos realmente no existen y la constante $(-m/k_0)$ es independiente de las variables operativas.

Luego los diferentes valores de $(-m/k_0)$ observados en los experimentos son todas ellas expresiones del error experimental.

Lo anterior se comprueba cuando se hace un ploteo de efectos en papel de distribución normal, tal como se muestra en la misma tabla. Todos los efectos caen en una línea recta alrededor del valor cero, lo que demostraría que todos pueden considerarse errores de experimento.

También, otra vez suponiendo sólo como error el valor que se desprende de la interacción [TQN], en la Tabla 5.28, al calcularse el intervalo de confianza a un 95% de confiabilidad con el valor de la distribución "t" para 1 grado de libertad se comprueba que todos los rangos incluyen el valor "cero" por lo que debe aceptarse la hipótesis nula, o sea que supone que ningún efecto es significativo.

Este hallazgo es muy importante y redondea el análisis de esta constante realizado en el punto 6.1.3

6.3. Planteamiento de una ecuación cinética que desarrolla los efectos difusionales

Bajo el modelo general de velocidad de reacción global expresado en función del cambio en el Punto de Ablandamiento:

$$\frac{d(PA)}{dt} = k_0(PA)^n \quad (4.5)$$

Ha sido demostrado en esta tesis y en trabajos y deducciones de Homgren[13] y Loockwood [56] que el orden de la reacción es $n=1$, por lo que la relación global sería:

$$\frac{d(PA)}{d t} = k_0(PA) \quad (4.7)$$

Holmgren [13] (ver el punto 2.6.2) quien también encontró el mismo orden de reacción en sus experimentos, desdobló la constante global de reacción " k_0 " en la constante de reacción " k " y términos relacionados a las resistencias difusionales, ($P^{0,9}Q^{0,2}$), tal que:

$$\frac{d(PA)}{d t} = k P^{0,9}Q^{0,2}(PA) \quad (2.16)$$

Donde:

- k : Constante cinética de la reacción química
- P : Concentración volumétrica de oxígeno en el gas de entrada
- Q : Flujo de gas en cfm/ton
- (PA) : Punto de Ablandamiento del asfalto °F
- t : tiempo de oxidación en horas
- n : Exponente, orden de reacción con respecto al PA
- p : Exponente, orden de reacción con respecto a P
- q : Exponente, orden de reacción con respecto a Q

Él realizó experiencias que abarcaron la variación de la concentración de oxígeno en la corriente de ingreso al oxidador por lo que consideró esta variable en su propuesta ($P^{0,9}$).

Sin embargo industrialmente no es práctica comercial (ver el punto 2.5.2) oxidar asfalto con corrientes enriquecidas de oxígeno, empleándose aire atmosférico. Luego este factor no sería importante y la concentración "P" sería invariablemente igual a 21%.

Otro factor como el efecto de la presión de oxidación estudiada por Chelton y otros [73] (ver el punto 2.6.3) no es de consideración por la misma razón anterior.

Chelton también estudió el efecto de la altura del asfalto en el oxidador encontrando que tiene un efecto pequeño sobre la oxidación. Al respecto como Devakumar y otros

[76] muestran que existe la relación entre el coeficiente de transferencia de masa en la fase líquida y la relación altura / diámetro (H/D) que se reduce con el incremento de este parámetro. Sin embargo la importancia de considerar la altura del líquido o la relación H/D es relativa debida a su estandarización en la mayoría de los diseños de reactores y su relativo bajo efecto.

Respecto a la velocidad de agitación Holmgren [13] no la varió en sus experimentos y la mantuvo en 700 RPM, pues al experimentar a una velocidad de agitación mayor (1 300 RPM) no encontró diferencias en la velocidad global de reacción. Por lo que el efecto difusional de la velocidad de agitación al nivel de 700 RPM era despreciable.

Rescorla y otros [71] (ver el punto 2.6.4) demostró que la agitación afecta la velocidad de oxidación. En un rango de 590 RPM a 1 100 RPM, La agitación por encima de 880 RPM ya no tiene efecto sobre la velocidad de oxidación.

Podemos concluir que aparte del nivel de temperatura cuyo efecto es intrínseco en cualquier reacción, el flujo de aire y la agitación son los factores que más inciden en la resistencia difusional, siempre y cuando esta última sea proveída al reactor (ver el punto 2.5 sobre prácticas usuales de oxidación en la industria).

En esta tesis además de la temperatura con efecto implícito en la reacción química, se ha investigado el efecto de resistencia difusional considerando al flujo de aire y a la velocidad de agitación,

Se ha encontrado que ambos tienen efecto sobre la velocidad de reacción y adicionalmente aparece un efecto de interacción entre la temperatura y la agitación expresado como que a alta agitación el efecto de la temperatura se duplica.

La forma más simple para segregar los efectos difusionales en la ecuación cinética para el desarrollo experimental realizado sería:

$$\frac{d(PA)}{d t} = k Q^q N^a (PA) \quad (6.1)$$

Donde:

k	:	Constante cinética de la reacción química
Q	:	Flujo de aire en cfm/ton
(PA)	:	Punto de Ablandamiento del asfalto °F
N	:	Velocidad de agitación, RPM
t	:	tiempo de oxidación en horas
a	:	Exponente, orden de reacción con respecto a N
q	:	Exponente, orden de reacción con respecto a Q

Estamos usando el flujo específico Q en vez de la velocidad superficial del gas (U_g) la cual sería más adecuada dado que Q es el parámetro que estrictamente se ha mantenido constante durante cada experimento; mientras que la velocidad superficial U_g ha sufrido pequeñas variaciones debido a lo pequeño de la carga de experimentación con respecto al retiro de las muestras para análisis. El rango de la velocidad superficial ha estado entre 0,006 m/s para un Q de 90 cfm/ton y 0,012 m/s para el Q de 180 cfm/ton.

Con respecto a la agitación los parámetros geométricos y de construcción además de las características del distribuidor afectan la relación. Aún con similitud geométrica el parámetro velocidad de giro N (RPM) no es suficiente ó no se puede mantener para realizar un escalamiento o comparaciones con otras investigaciones directamente, pues otros parámetros de absoluta importancia como potencia por unidad de volumen (HP/vol), capacidad de bombeo a volumen, velocidad periférica de giro (ND), número de Reynolds ($Re = \rho ND^2 / \mu$), etc no pueden mantenerse invariables a la vez [77,78] (ver el punto 8.1 para una mayor discusión).

Con estas limitaciones el desarrollo de la ecuación (6.1) sería el siguiente:

$$\ln \frac{\frac{d(PA)}{dt}}{PA} = \ln(kQ^q) + a \ln N \quad (6.2)$$

El gráfico de $\ln \frac{\frac{d(PA)}{dt}}{PA}$ vs $\ln N$ para cada par Q - T de cada experimento debería ser una línea recta de la cual se puede obtener la pendiente igual a a y los interceptos iguales a $\ln(kQ^q)$, Las pendientes deben ser aproximadamente iguales.

Luego los interceptos se grafican según:

$$\ln(kQ^q) = \ln k + q \ln Q \quad (6.3)$$

De la cual se obtiene por pendiente el parámetro q y los valores de k por los interceptos $\ln k$ de las rectas a cda nivel de temperatura.

Alternativamente ya que han sido determinados los valores de las constantes globales de reacción k_0 por el estudio de regresiones realizado, de la identidad:

$$k_0 = k Q^q N^a \quad (6.4)$$

Se trabajan en forma similar al procedimiento anterior las siguientes ecuaciones:

$$\ln k_0 = \ln (k Q^q) + a \ln N \quad (6.5)$$

$$\ln (k Q^q) = \ln k + q \ln Q \quad (6.3)$$

Los resultados se muestran en las figuras 6.6 y 6.7.

De la figura 6.6 se obtiene $a = 0,91$ y los interceptos $\ln (k Q^q)$ iguales a $-8,2171$, $-7,8739$ y $-7,0775$ para 90 cfm/ton y 450°F , 180 cfm/ton y 450°F , 90 cfm/ton y 540°F y 180 cfm/ton y 540°F respectivamente.

De la figura 6.7 la pendiente de $q = 0,43$ y los valores k iguales a $4,0675 \times 10^{-5}$ y $9,4630 \times 10^{-5}$ para 450°F y 540°F respectivamente.

Luego la ecuación cinética correspondiente sería:

$$\frac{d(PA)}{dt} = k Q^{0,43} N^{0,91} (PA) \quad (6.6)$$

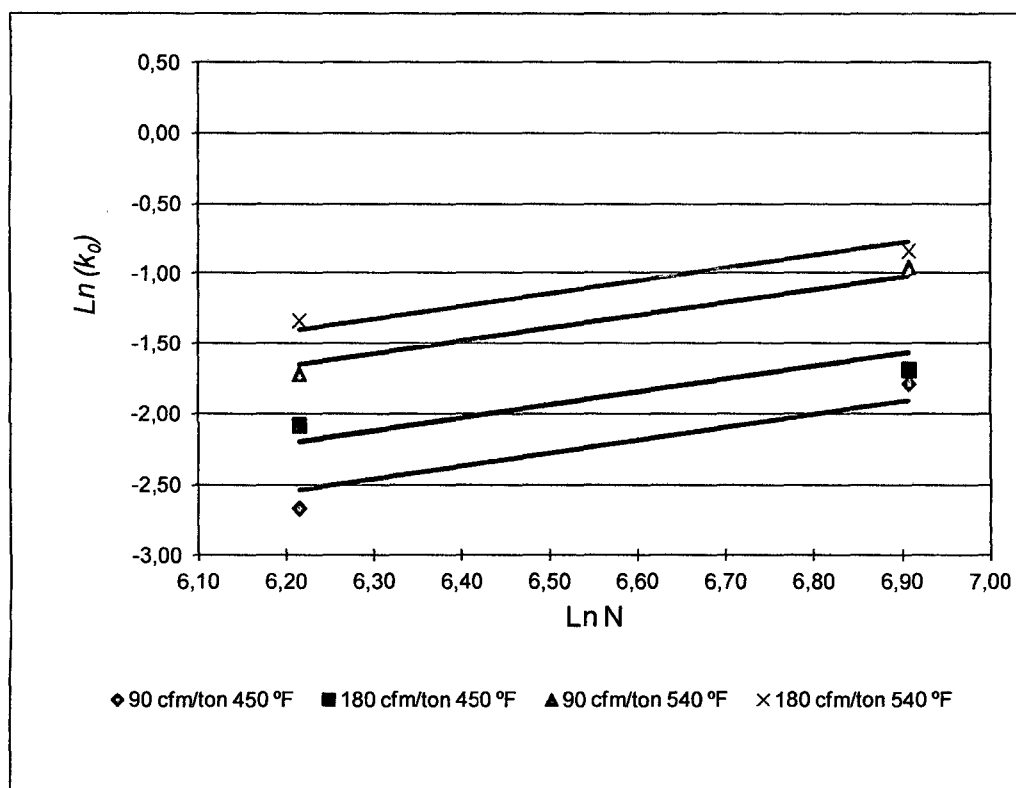


Figura 6.6. $\ln k_0$ vs $\ln N$ para la pendiente a y los interceptos $\ln (k Q^q)$

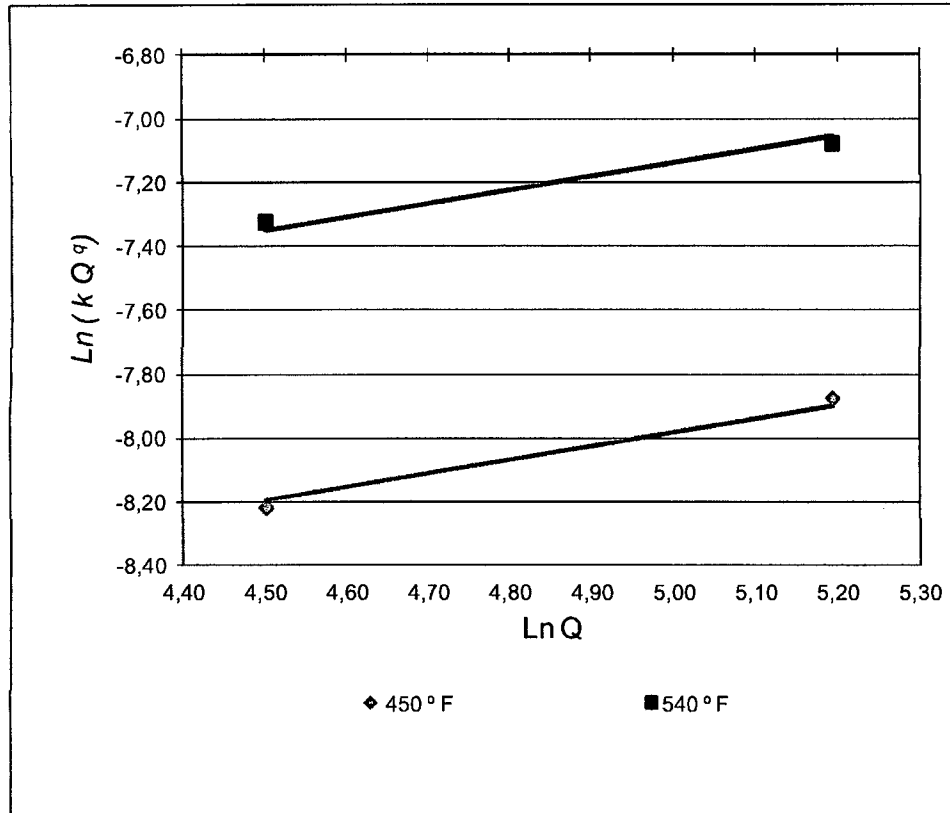


Figura 6.7. $\ln(k Q^q)$ vs $\ln Q$ para la pendiente q y los interceptos $\ln k$

La integración de la ecuación calculada daría:

$$\ln \frac{(PA)}{(PA)_0} = k Q^{0,43} N^{0,91} t \quad (6.7)$$

La ecuación fue probada contra los datos experimentales encontrándose un error porcentual medio de 11% de los valores de la data $\ln \frac{(PA)}{(PA)_0}$ contra los calculados de $k Q^{0,43} N^{0,91} t$.

Aproximadamente la relación cinética expresada en función de la velocidad superficial U_g en m/s, sería:

$$\ln \frac{(PA)}{(PA)_0} = 64,45 k U_g^{0,43} N^{0,91} t \quad (6.8)$$

6.4. Análisis de la data experimental de Holmgren y comparación con los resultados obtenidos.

Se escogieron los experimentos más importantes de los reportados por Holmgren [11].

6.4.1. Cuadro de pruebas

A continuación se muestran las condiciones operativas para las pruebas seleccionadas.

Tabla 6.8. Condiciones Operativas de experimentos seleccionados de Holmgren

Run No.	Type Asphalt	Batch or Continuos B o C	Feed Gas Space Velocity cfm/ton	Feed Gas Oxygen %	Reactor Temperatures °F	Agitator Speed RPM	Asphalt Charge lb _m
404	TA-1023-A	B	25	21	500	700	20,0
405	TA-1023-A	B	25	21	500	1300	20,0
406	TA-1023-A	B	100	21	500	700	20,0
407	TA-1023-A	B	200	21	500	700	20,0
417	TA-1023-A	B	100	21	450	700	20,0
420	TA-1023-A	B	100	21	550	700	20,0
424	TA-1023-A	B	25	21	450	700	20,1
425	TA-1023-A	B	25	21	550	700	20,2

6.4.2. Data experimental

La información de la data experimental de Holmgren se muestra en la Tabla 6.9. Las propiedades de la carga se muestran en la Tabla 2.13

Tabla 6.9.Data experimental de Holmgren [11] – Experimentos seleccionados

Experimento	item de data	Valores de experimentos			
		Cambio de t en horas	Tiempo en horas	Pto. Abland.	Penetración 25°C
		Δt	t	PA °F	mm/110
H-425	holmgreen - 550°F - 25 cfm/ ton (70 °F 1 atm)- 700 RPM				
		0	0	70,0	soft
	1	0,67	0,67	77,5	soft
	2	0,67	1,34	83,0	soft
	3	0,92	2,26	93,5	soft
	4	1,00	3,26	117,0	103
	5	1,00	4,26	149,5	44
	6	0,75	5,01	189,0	28
	7	0,33	5,34	207,0	23
H-404	holmgreen - 500°F - 25 cfm/ ton (70 °F 1 atm)- 700 RPM				
		0	0	70,0	soft
	1	1,00	1,00	-----	-----
	2	1,00	2,00	-----	-----
	3	1,00	3,00	106,0	171
	4	1,00	4,00	131,5	69
	5	1,00	5,00	159,5	40
	6	1,00	6,00	199,0	27
	7	1,00	7,00	232,0	21
H-424	holmgreen - 450°F - cfm/ ton (70 °F 1 atm)- 700 RPM				
		0	0	70,0	soft
	1	1,33	1,33	82,5	soft
	2	1,33	2,66	94,0	soft
	3	1,33	3,99	114,0	124
	4	1,33	5,32	137,0	61
	5	1,33	6,65	162,5	39
	6	1,33	7,98	197,0	28
H-420	holmgreen - 550°F - 100 cfm/ ton (70 °F 1 atm)- 700 RPM				
		0	0	70,0	soft
	1	0,5	0,5	80,5	soft
	2	0,5	1,0	93,5	soft
	3	0,5	1,5	111,5	134
	4	0,5	2,0	137,0	59
	5	0,5	2,5	170,5	34
	6	0,5	3,0	206,0	26

Tabla 6.9. Data experimental de Holmgren [11] – Experimentos seleccionados - continuación

Experimento	item de data	Valores de experimentos			
		Cambio de t en horas	Tiempo en horas	Pto. Abland.	Penetración 25°C
		Δt	t	PA °F	mm/110
H-406	holmgreen - 500°F - 100 cfm/ ton (70 °F 1 atm)- 700 RPM				
		0	0	70,0	soft
	1	0,5	0,5	-----	-----
	2	0,5	1,0	-----	-----
	3	0,5	1,5	103,5	208
	4	0,5	2,0	117,0	110
	5	0,5	2,5	133,5	65
	6	0,5	3,0	155,0	43
	7	0,5	3,5	182,0	33
8	0,5	4,0	202,0	26	
H-417	holmgreen - 450°F - 100 cfm/ ton (70 °F 1 atm)- 700 RPM				
		0	0	70,0	soft
	1	1,0	1,0	81,5	soft
	2	1,0	2,0	94,5	soft
	3	1,0	3,0	114,5	120
	4	1,0	4,0	137,5	61
	5	1,0	5,0	162	41
6	1,0	6,0	190	32	
H-407	holmgreen - 500°F - 200 cfm/ ton (70 °F 1 atm)- 700 RPM				
		0	0	70,0	soft
	1	0,5	0,5	82	soft
	2	0,5	1,0	99,5	soft
	3	0,5	1,5	119,5	101
	4	0,5	2,0	143	52
	5	0,5	2,5	168,5	35
6	0,5	3,0	200	26	
H-405	holmgreen - 500°F - 25 cfm/ ton (70 °F 1 atm)- 1 300 RPM				
		0	0	70,0	soft
	1	0,5	0,5		
	2	0,5	1,0		soft
	3	0,5	1,5		
	4	0,25	1,8	88	soft
	5	1	2,8	106	131
	6	1	3,8	131	70
	7	1	4,8	164,5	38
	8	1	5,8	213	24
9	0,75	6,5	240	20	

Como el dato de la penetración de la carga (PEN_0) es requerido para desarrollar las regresiones y como no es reportado por Holmgren debido a que no lo pudo medir por ser un valor mayor que 300, es decir una carga muy suave, este valor se obtiene por regresión polinómica de la data PEN vs t de los experimentos tomando luego el valor medio y que resultó igual a 522 (mm/10).

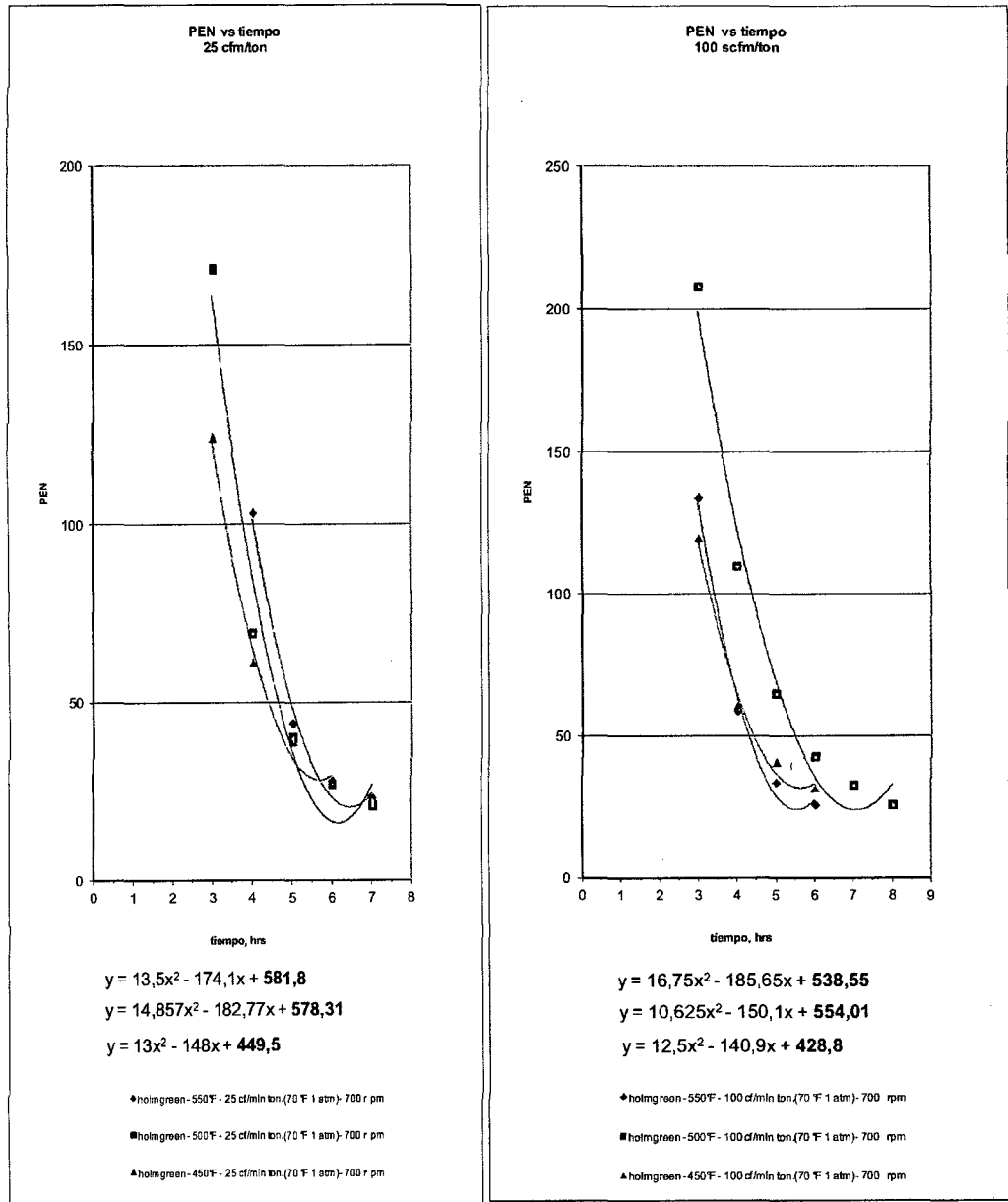


Figura 6.11. Obtención de un valor promedio de obtención de la penetración de la carga para los datos de Holmgren.

6.4.3. Variación de la penetración con respecto al tiempo de oxidación

La metodología empleada es similar a la desarrollada en el capítulo 5 por lo que sólo se muestran los resúmenes de los resultados.

Tabla 6.10. Valores de la constante $-m$ para la regresión de la penetración respecto al tiempo – data de Holmgren

tratamiento	#obs	$(-m)$	error en $(-m)$	error en Ln PEN	r^2
H-425	5	-0,1210	0,0059	0,0539	0,9905
H-404	6	-0,1014	0,0045	0,0519	0,9904
H-424	5	-0,0780	0,0022	0,0269	0,9969
H-420	5	-0,2147	0,0093	0,0429	0,9926
H-406	7	-0,1608	0,0055	0,0391	0,9929
H-417	5	-0,1004	0,0024	0,0223	0,9977
H-407	5	-0,2208	0,0039	0,0182	0,9987
H-405	6	-0,1121	0,0031	0,0340	0,9962
promedio		-0,1387			

Los valores de $-m$ fluctúan entre -0,078 y -0,2208. Para nuestros experimentos el valor de $-m$ está entre y -0,055 y -0,332.

La velocidad de oxidación medida con este parámetro se incrementa hasta en $(-0,2208/-0,078=)$ 3 veces dentro del rango de la experimentación (experimento “H-424” a 450 °F, 25 cfm/ton y 700 RPM comparado con el experimento “H-407” a 500 °F, 200 cfm/ton y 700 RPM). El experimento “H-420” con un $-m$ igual a -0,2147 corresponde a 550 °F, 100 cfm/ton y 700 RPM.

6.4.4. Variación del punto de ablandamiento con el tiempo de oxidación

Los resultados se reportan en la Tabla 6.11. Los valores de k_0 varían entre 0,1266 y 0,3520. Para nuestros experimentos los valores están entre 0,0696 y 0,4334.

La velocidad de oxidación medida con este parámetro se incrementa hasta en $(0,3520/0,1266=)$ 3 veces dentro del rango de la experimentación (experimento “H-424” a 450 °F, 25 cfm/ton y 700 RPM comparado con el experimento “H-407” a 500 °F, 200 cfm/ton y 700 RPM). El experimento “H-420” con un k_0 igual a 0,3457 corresponde a 550 °F, 100 cfm/ton y 700 RPM.

Se observa que el efecto de aumentar la temperatura de reacción de 500°F a 550°F es equivalente a aumentar el flujo de aire de 100 a 200 cfm/ton manteniendo la temperatura.

Tabla 6.11. Valores de la constante k_0 para la regresión del punto de ablandamiento con respecto al tiempo – data de Holmgren

tratamiento	#obs	n=1			
		k_0	error en $\ln(PA/P A_0)$	error en k_0	r^2
H-425	8	0,1852	0,0807	0,0085	0,9854
H-404	6	0,1670	0,0482	0,0042	0,9969
H-424	7	0,1266	0,0211	0,0017	0,9990
H-420	7	0,3457	0,0407	0,0085	0,9964
H-406	7	0,2652	0,0151	0,0021	0,9996
H-417	7	0,1661	0,0156	0,0016	0,9994
H-407	7	0,3520	0,0092	0,0019	0,9998
H-405	7	0,1824	0,0650	0,0059	0,9938
promedio		0,2238			

6.4.5. Valores de $(-m/k_0)$ para la relación de la penetración con el punto de ablandamiento

El valor promedio obtenido de nuestras experiencias fue de -0,8234 como se reporta en la Tabla 5.11, frente al valor de -0,6147 de la data de Holmgren.

Tabla 6.12. Valores de la constante $(-m/k_0)$ para la relación de la penetración con el punto de ablandamiento – data de Holmgren

Tratamiento	#obs	$(-m / K_0)$	error en $(-m / K_0)$	error en $\ln PEN$	r^2
H-425	5	-0,6366	0,0097	0,0167	0,99908
H-404	6	-0,6082	0,0146	0,0284	0,99711
H-424	5	-0,6126	0,0139	0,0218	0,99796
H-420	5	-0,6159	0,0162	0,0262	0,99725
H-406	7	-0,6063	0,0192	0,0360	0,99401
H-417	5	-0,6016	0,0138	0,0214	0,99841
H-407	5	-0,6266	0,0112	0,0183	0,99873
H-405	6	-0,6100	0,0059	0,0120	0,99953
Promedio		-0,6147			

La carga ensayada por Holmgren provenía de un crudo nafténico de la costa del Golfo de México mientras que el ensayo por nosotros proviene de una mezcla

de crudos nacionales parafínicos. Por otro lado la carga de Holmgren es mucho más ligera que la empleada por nosotros (Penetración “soft” estimada en 522 vs 119 (mm/10) respectivamente). Igualmente las diferencias en composición son muy notorias. Así, Smith [58] reporta una composición de la carga probada por Holmgren con un contenido de 15,6% de asfaltenos + resinas (componentes asfálticos) frente a un estimado de 59% de esos componentes en nuestra carga; un contenido de saturados de 68,2% frente al 9% nuestro y un 17,2 % de n-aromáticos (cíclicos) frente al 32% de éstos en nuestra carga.

Estos factores tal vez puedan significar la diferencia entre los valores resultantes de $(-m/k_0)$. Sin embargo es notorio de la tabla 6.12 la constancia de $(-m/k_0)$ aún cuando los flujos de aire tienen una variación muy grande, desde 25 a 200 cf/m/tm y las velocidades de agitación de 700 y 1300 RPM. Se ha graficado $\text{Ln_PEN} = \text{Ln} (\text{Ln PEN} / \text{Ln PEN}_0)$ vs $\text{Ln} (PA/PA_0)$ cuya pendiente es el valor de $(-m/k_0)$ notando la gran definición de la pendiente para todos los experimentos, similar a lo reportado con nuestros datos en la Figura 5.9, lo que refuerza la consideración de $(-m/k_0)$ como independiente de las variables operativas.

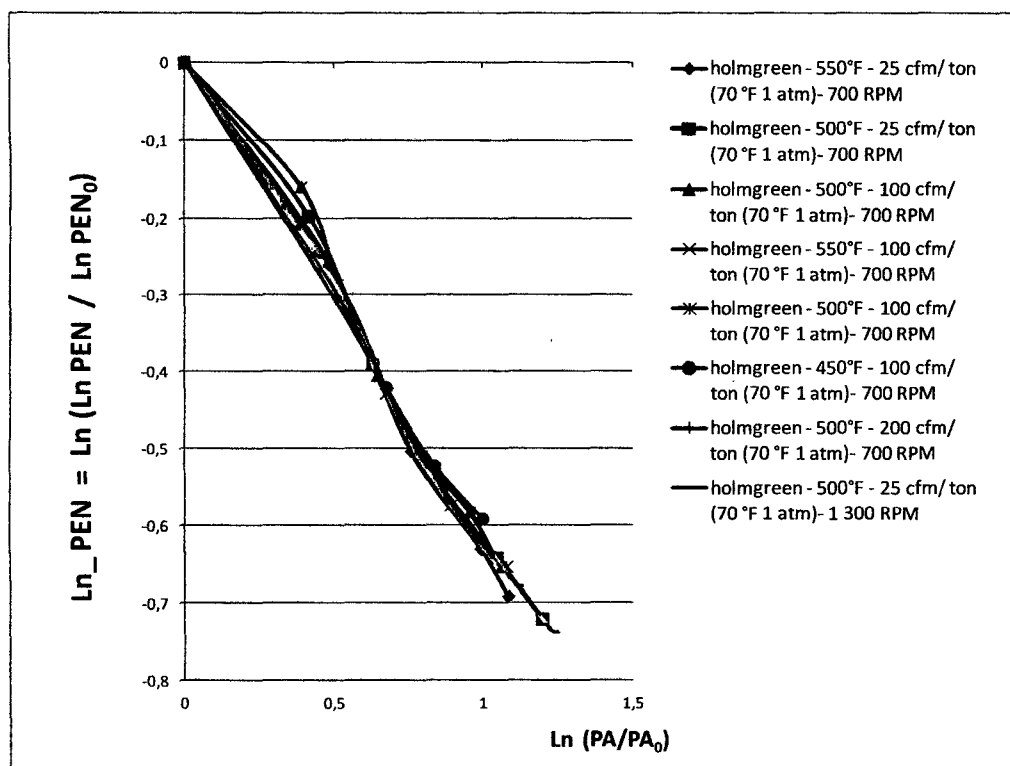


Figura 6.12. Valores de la constante $(-m/k_0)$ para la relación de la penetración con el punto de ablandamiento – data de Holmgren

CAPÍTULO VII CONCLUSIONES

La Relación Penetración / Punto de Ablandamiento

7.1. Las propiedades de los asfaltos oxidados se centran esencialmente en los valores de Penetración (PEN) y Punto de Ablandamiento (PA) y estas son las propiedades que tienen que atenderse durante la oxidación.

Los valores que los asfaltos oxidados exhiban en estas características definen generalmente su especificación.

Para lograr un producto oxidado de especificación debe manejarse entonces la relación PEN-PA durante la oxidación.

Los mejores valores de la relación definida como PA/PEN ($^{\circ}\text{F}/(\text{mm}/10)$) para un asfalto oxidado, serían valores en el rango medio (ni altos ni bajos), los que estarían asociados a los asfaltos de mejor calidad, con un alto PEN para un alto PA, garantizando plasticidad tanto a altas como a bajas temperaturas de uso.

7.2. La relación PEN-PA durante la oxidación puede establecerse por el valor de una constante, invariable con las condiciones operativas, denominada en este estudio como $(-m/k_0)$.

Conociendo los valores de penetración y punto de ablandamiento de la carga y establecido un punto de ablandamiento objetivo puede predecirse el valor de la penetración que se obtendrá después de la oxidación sin que sean relevantes las condiciones operativas de temperatura y otras relacionadas a efectos difusionales como la velocidad superficial y la agitación, si hubiera, en el oxidador.

La constante $(-m/k_0)$ es la relación de las velocidades globales de oxidación para la penetración entre la equivalente para el punto de ablandamiento y supone una ecuación pseudocinética de orden 1 con respecto al punto de ablandamiento.

La constante $(-m/k_0)$ se ha demostrado invariable para un amplio rango de variables operativas, que cubre los límites prácticos de realización del proceso, especialmente de la temperatura de oxidación, que de hecho es la variable que más podría afectar la direccionalidad de las reacciones y la velocidad con que transcurren. La constancia de la relación estaría demostrando que a pesar del hecho demostrado en que la temperatura direcciona las reacciones de oxidación, en el rango de temperaturas en que la operación comercial se lleva a cabo, estas diferencias no afectan sustancialmente las propiedades del asfalto.

En el trabajo se ha analizado la data de Holmgren [13] y se demuestra la invariabilidad de la constante ($-m/k_0$) con las condiciones operativas.

Debe darse notoriedad al hecho del efecto de la composición del asfalto a oxidarse, medido en contenido de asfaltenos, polar aromáticos, polar nafténicos y saturados dado que no todos los componentes son reaccionantes en la oxidación y que puede darse el caso de dos asfaltos con iguales valores de penetración y punto de ablandamiento pero diferente composición, lo que podría afectar el valor de la constante ($-m/k_0$).

Esto requeriría de estudios más complejos que incluyan variedades de composición de asfaltos, que deberán provenir de crudos muy diferentes entre sí.

Luego consideramos probable que el origen de la carga afecte el valor de la constante. En previsión de este hecho, limitamos el valor numérico obtenido a similares a la de la carga empleada en la experimentación.

La expresión que relaciona este parámetro con la PEN y el PA es

$$\text{Ln} \frac{\text{Ln}(PEN)}{\text{Ln}(PEN)_0} = -\frac{m}{k_0} \text{Ln} \frac{(PA)}{(PA)_0} \quad (4.11)$$

PEN	es el valor de la Penetración a 100 °F
$(PEN)_0$	es el valor de la Penetración de la carga
PA	es el Punto de Ablandamiento
$(PA)_0$	es el Punto de Ablandamiento de la carga

Con los mejores valores de ($-m/k_0$) en el rango de -0,8595 y -0,7964 con errores de regresión entre 0,031 y 0,009, respectivamente, por lo que el valor de la constante podría estar entre 0,8905 y 0,7874. Cabe anotar que de los datos de Holmgren se obtuvo un valor promedio de - 0.6147 siendo que hay diferencias muy grandes en la carga que usó vs. la carga experimentada en esta tesis, como en el crudo de origen (nafténico vs parafínico), la composición fraccional y la consistencia.

De la discusión de resultados se concluye que los errores de regresión en la constante de regresión ($-m/k_0$) están sustantivamente por debajo de las variaciones máximas que podrían observarse en este valor por efecto de las reproducibilidades de las pruebas de penetración y punto de ablandamiento, lo que afirma la solidez del modelo.

7.3. La relación PEN-PA obtenible por oxidación dependerá esencialmente de los valores iniciales de PEN y PA de la carga.

La carga de oxidación se escoge entonces para que en un tiempo dado de oxidación, pueda encontrarse la especificación del producto oxidado, basado en los valores de penetración y punto de ablandamiento.

Cuando la operación es por lotes, dados los volúmenes relativamente pequeños de producción, el tiempo de oxidación es una variable manejable casi a voluntad y tiene relativa importancia. Sin embargo los resultados podrían extrapolarse a unidades continuas de oxidación de asfalto mediante un adecuado escalamiento que considere esencialmente los tiempos de residencia en el reactor continuo, tal como lo comprobó Holmgren [13] quien verificó una ecuación cinética idéntica para los procesos en lotes y continuos.

Constantes pseudocinéticas de la oxidación

7.4. El valor de $-m$ puede considerarse una constante pseudocinética para la penetración.

La ecuación modelada es

$$\ln(PEN) = \ln(PEN)_0 e^{-mt} \quad (4.1)$$

y puede re-escribirse como:

$$\frac{d RPEN}{d t} = -m RPEN \quad (4.4)$$

siendo:

$$RPEN = \frac{\ln(PEN)}{\ln(PEN)_0} \quad (4.3)$$

El valor de $-m$ para el rango de experimentación está entre $-0,332$ y $-0,055$.

El valor de la variable $-m$ representando la velocidad de oxidación, es fuertemente dependiente de las variables operativas pudiendo incrementarse hasta $(-0,332/-0,055=)$ 6 veces dentro del rango de la experimentación (experimento "1" a 450 °F, 90 cfm/ton y 500 RPM comparado con el experimento "3" a 540 °F, 180 cfm/ton y 1 000 RPM).

Se concluye que el modelo es aceptable para describir la velocidad de variación de la penetración durante la oxidación. El error de regresión promedio equivale a un 5,6% y con coeficientes de correlación del orden de 0,97. Así mismo la aplicación del modelo implica errores de regresión en las penetraciones en el orden de las 3 unidades de PEN (mm/10) y porcentualmente en el orden del 11% para el rango de experimentación con penetraciones por debajo de 50 PEN, mientras que las variaciones en la reproducibilidad de la prueba ASTM empleada para medirla está en el orden de 4 unidades PEN para el rango entre 10 y 50 PEN y de 8 unidades PEN para el rango entre 50 y 100 PEN.

Se concluye que el rango de la experimentación ha cubierto razonablemente la mayoría de productos en especificación lo que garantiza la correlación para prácticamente todo el rango de productos oxidados. Así se observa que las especificaciones de los asfaltos oxidados exhiben un rango de PEN (25°C, 100g, 5 s) entre 10 PEN y 100 PEN, siendo que para los productos más importantes (ASTM D312 Tipos I, II y III) los valores se sitúan entre 12 PEN y 60 PEN. El rango de experimentación ha sido de 11 PEN a 85 PEN

El rango de los valores de la penetración en la especificación de cada producto está entre 20 y 42 unidades de PEN, valores muy superiores a los errores de la regresión indicados arriba, por lo que se garantiza una buena predictibilidad para obtener un producto oxidado en especificación.

7.5. El valor de k_0 puede considerarse una constante pseudocinética para el punto de ablandamiento. La ecuación modelada es

$$\frac{d(PA)}{d t} = k_0(PA) \quad (4.7)$$

El valor de k_0 para el rango de experimentación está entre 0,0696 y 0,4334.

La velocidad de oxidación medida en función del cambio en el punto de ablandamiento del asfalto es fuertemente dependiente de las variables operativas en especial de la temperatura. También es dependiente del flujo de aire de oxidación y de la agitación lo que demuestra la fuerte dependencia difusional de la reacción en las condiciones de la experimentación.

El valor k_0 es fuertemente dependiente de las variables operativas pudiendo incrementarse hasta (0,4334/0,0696 =) 6 veces dentro del rango de la experimentación

(experimento "1" a 450 °F, 90 cfm/ton y 500 RPM comparada con el experimento "3" a 540 °F, 180 cfm/ton y 1 000 RPM).

Se concluye que el modelo es aceptable para describir la velocidad de variación del punto de ablandamiento durante la oxidación. La aplicación del modelo implica errores de regresión en la determinación del punto de ablandamiento en el redon de los 3,4 °F (exceptuando la data del experimento "7") y las errores porcentuales se sitúan entre 1,44% y 7,23%. Los coeficientes de correlación son mayores que 0,985. Comparado con la reproducibilidad de la respectiva prueba ASTM, la prueba tiene una repetibilidad de 2 °F y una reproducibilidad dentro de los 3.5 °F. Los errores en las regresiones se sitúan dentro de la precisión de la prueba, por lo que el modelo sería aceptable

Se concluye que el rango de la experimentación ha cubierto razonablemente la mayoría de productos en especificación lo que garantiza la correlación para prácticamente todo el rango de productos oxidados. Se observa que las especificaciones de los asfaltos (punto 2.1.10) exhiben un rango de PA entre 134 °F y 230 °F, siendo que para los productos más importantes (ASTM D312 Tipos I, II y III) los valores se sitúan entre 134°F y 205 °F. El rango de experimentación ha sido desde 119°F hasta 257°F lo que garantiza la correlación para todo el rango de productos oxidados.

Por otro lado, en los productos mencionados, el rango de los valores del punto de ablandamiento en la especificación de cada producto está entre 16 y 20 °F, valores en general muy superiores a los errores de la regresión por lo que se garantiza una buena predictibilidad para obtener un producto oxidado dado.

Se han ensayado con la data el orden de reacción "0" con respecto al punto de ablandamiento que supone que la velocidad de variación del PA con el tiempo es independiente del PA

$$\frac{d(\text{PA})}{dt} = k_0' \quad (4.5A)$$

La que ha resultado también ser válida. Sin embargo al analizar la experiencia de otros autores la suposición de una reacción cinética de orden cero no es adecuada.

Por otro lado atendiendo sólo a la mejor regresión de la data, el mejor orden de reacción "n" se encuentra para un valor igual a 1,2.

7.6. Según los ploteos de Arrhenius se verificó la consistencia de las constantes cinéticas obtenidas.

Sin embargo se observa un valor anormalmente bajo de k_0 en el experimento "4" hecho a 540°F, 90 cfm/ton, 500 RPM (alta temperatura, bajo flujo de aire, baja velocidad de agitación) frente al promedio de los experimentos hechas a ese nivel de temperatura. ($k_0 = 0,1803$ vs $k_0 = 0,3157$ respectivamente). Sin embargo, también de los ploteos de Arrhenius se podría deducir que los valores cinéticos para el experimento "1" a bajos flujos de aire y agitación (90 cfm/ton, 500 RPM) también son relativamente bajos.

El comportamiento anormal en el experimento "4" puede estar relacionado a lo observado por otros investigadores en que los experimentos a alta temperatura y bajo caudal de aire mostraron también un bajo valor de la constante cinética que no concuerda con el modelo.

Podría ser que debido a la baja concentración de oxígeno, Cabe resaltar además que de lo observado por otros autores la caída de la constante cinética a altas temperaturas sólo se observa cuando se aumenta las velocidades de agitación, lo que además de lo anterior supone un efecto de interacción entre la temperatura y la velocidad de agitación, efecto que ha sido observado en nuestra data como significativo.

Efecto de las variables operativas sobre la oxidación

7.7. Para las respuestas de cambio en el punto de ablandamiento (DELTA PA) °F y de velocidad de cambio en el punto de ablandamiento (DELTA PEN / t) °F/h, a 3 h de oxidación, el valor medio es de 108,4 °F. Se observa que el efecto medio al cambiar la temperatura de oxidación [T] de 450°F a 540°F es de 94,3°F y de 36,0 °F /h, seguido del efecto de la agitación [N] como 72,7 °F y 24,2 °F/h por variar los niveles de 500 a 1 000 RPM y finalmente del flujo de aire [Q] con 25,5°F y 8,51 °F/h por variar este parámetro de 90 a 180 cfm/ton.

Sólo es estadísticamente significativo el efecto de la interacción entre la temperatura y la agitación [TN] estimado en 27,9°F y 9,31°F/h.

Para cambios en el punto de ablandamiento en el orden de 110°F en 3 h de oxidación, aumentar la temperatura significaría reducir el tiempo de oxidación a la mitad y si también se aumenta la agitación y el flujo a los niveles altos, el tiempo de oxidación se reduce a un tercio del original.

El efecto de interacción entre la temperatura y la agitación se explica porque a un nivel bajo de agitación el efecto de la temperatura fue de 66,4 °F mientras que al nivel

alto de agitación este efecto fue de 122,2 °F. Es probable que pueda deberse a los cambios en las propiedades físicas del asfalto con el incremento de temperatura y probablemente también porque se favorezcan otras reacciones diferentes a la oxidación.

- 7.8. Para las respuestas de cambio en el punto de ablandamiento con respecto al cambio en la penetración ($\Delta PA / \Delta PEN$) °F / (mm/10) a 3 horas de oxidación, se observa que el valor medio de la respuesta es -1,54 °F/(mm/10) por lo que la variación del punto de ablandamiento es más alto que el de la penetración. Al cambiar la temperatura de oxidación de 450°F a 540°F el efecto medio [T] es de - 1 °F / (mm/10), seguido del efecto de la agitación [N] de - 0,81 °F / (mm/10) y el del flujo de aire [Q] con -0,35 °F/(mm/10). Sólo es estadísticamente significativo el efecto de la interacción entre la temperatura y la agitación [TN] estimado en -0,40 °F/(mm/10).
- 7.9. Para la respuesta ($-m/k_0$) el valor medio de la respuesta considerando todos los tratamientos es de 0,8234. A diferencia de las respuestas anteriores, los valores de los efectos discurren entre valores negativos y positivos y todos los efectos son asociados con el error experimental por lo que en todos los casos debe aceptarse la hipótesis nula, es decir los efectos realmente no existen y la constante ($-m/k_0$) es independiente de las variables operativas.

Ecuación cinética empírica segregando efectos difusionales

- 7.10. Se planteó una ecuación cinética en la que los efectos difusionales del flujo de aire y de la agitación sobre la velocidad de reacción son identificados desde el valor de la constante global pseudocinética k_0 obtenida, con el fin de que pueda ser empleada como base para una ecuación de diseño de proceso con mayor variedad de aplicación extrapolable a unidades comerciales. Esta ecuación es la siguiente:

$$\frac{d(PA)}{dt} = k Q^{0,43} N^{0,91} (PA) \quad (6.6)$$

Donde:

- k : Constante cinética de la reacción química
 Q : Flujo de aire en cfm/ton
(PA) : Punto de Ablandamiento del asfalto °F
 N : Velocidad de agitación, RPM
 t : tiempo de oxidación en horas

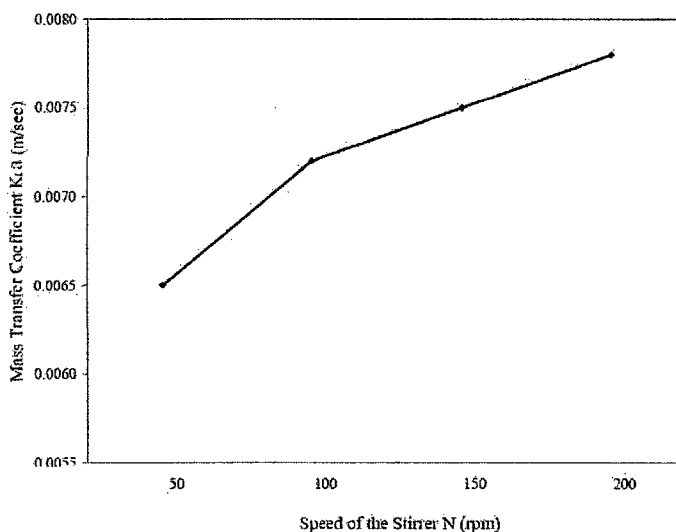
la que cuadró con la data experimental dentro de un promedio de 11% de error.

Sin embargo esta ecuación tiene limitaciones respecto a que es mejor emplear la velocidad superficial del aire en vez del flujo Q pero esencialmente a que N (rpm) no es directamente un parámetro de escalamiento sobre todo para importantes escalamientos que vayan más allá de los experimentales, similar al ejecutado, dado que otros parámetros importantes sobre todo la potencia por unidad de volumen entregada por el agitador (HP/vol) no se mantiene invariable, debiendo encontrarse una función que adecuadamente introduzca el valor de N en la ecuación cinética, como se sugiere trabajar en nuestras recomendaciones.

CAPÍTULO VIII : RECOMENDACIONES

8.1. Discusión para mejoras en el planteamiento de la ecuación cinética empírica para los efectos difusionales.

Es reconocido que la velocidad superficial del gas tiene un efecto sobre el coeficiente volumétrico de transferencia de masa del oxígeno en el asfalto ($k_{O_2} a_s$). El efecto principal se debe a la mayor área superficial de contacto generada. Ejemplo los resultados de Devakumar y otros [76] para un sistema con flujo de aire (y probablemente agua como la fase líquida) reproducidos en la Figura 8.1:



Effect of mass transfer coefficient on speed of the stirrer (H/D ratio = 4. Air flow rate = 0.42 lpm)

Figura 8.1. Variación del coeficiente de transferencia de masa para una torre de burbujas agitada con las RPM [76]

Las correlaciones empíricas para obtener coeficientes de transferencia de masa volumétricos como las de Akita y Yoshida, Calderbank, Bousinesq [79] muestran un incremento de éstos con la velocidad superficial del gas U_g . Una relación mostraría un incremento del coeficiente de transferencia de masa volumétrico con la velocidad superficial y a valores por encima de cierto límite (que podría estar en alrededor de los 0,21 m/s [80]) un cese en el incremento del coeficiente, el cual puede deberse a que el régimen de burbujas pasa a un enjambre por el exceso de gas favoreciendo la coalescencia y no permitiendo mayores incrementos en el área superficial.

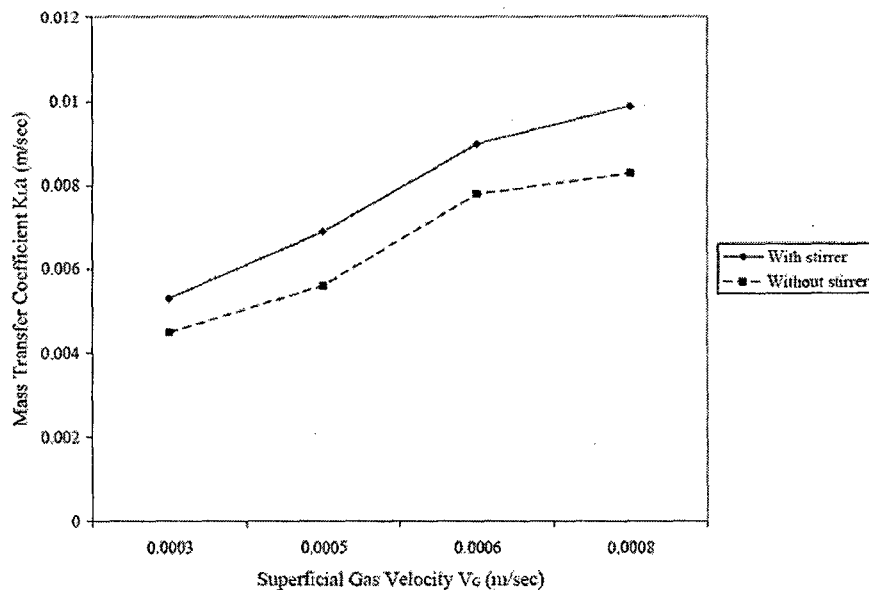
En nuestro caso debe haber un límite en que mayores incrementos de flujo de aire no tengan efecto sobre la velocidad de reacción.

Luego sería conveniente expresar la dependencia difusional del flujo de aire en función de la velocidad superficial del gas expresada como:

$$U_g = \frac{Q}{A} * T \quad (8.1)$$

Donde A es el área transversal del oxidador y T las toneladas métricas de carga.

Por otro lado también la agitación tiene un efecto difusional. Ejemplo los resultados de Devakumar y otros [76] reproducidos en la Figura 8.2. Como se ha explicado a lo largo de la tesis el incremento en la agitación mecánica causa incrementos en la velocidad de reacción. Se cree que éste es debido a que esencialmente aumenta el área superficial de contacto por rompimiento de burbujas de gas.



Comparison of effect of mass transfer coefficient on superficial gas velocity
(H/D ratio = 4, Speed of the stirrer = 100 rpm)

Figura 8.2. Variación del coeficiente de transferencia de masa para una torre de burbujas agitada con la velocidad superficial y las RPM [76]

Los parámetros mecánicos o de construcción del agitador tienen incidencia sobre su efectividad como son las relaciones entre el diámetro del oxidador (T), el diámetro del rodete (D), la altura del líquido (Z), la distancia de éste al fondo del oxidador (C), los baffles y también el tipo de rodete (acción radial o axial).

Velocidades de giro pequeñas pueden no tener un efecto si no llega a generar un patrón de dispersión [77].

Con la agitación controlando la dispersión, se encuentra que el coeficiente de transferencia de masa se incrementa con la agitación, medido más propiamente con la potencia por unidad de volumen entregado por el agitador (HP/vol) [77,78]. Puede estimarse para ese rango, una relación entre el logaritmo del coeficiente volumétrico y el (HP/vol). Este incremento también puede cesar si las concentraciones de gas disperso en el líquido llegan a condiciones de saturación a pesar del consumo de éste que supone la reacción química, o más propiamente a nuestro caso, haber llegado al límite de máxima dispersión para el flujo de gas que se esté alimentando al proceso. Lógicamente esto sucede a valores altos de (HP/vol).

Podría inferirse luego que los flujos de gas también afectan los valores de RPM para los cuales cesa el efecto difusional de la agitación y además afectan la potencia entregada por el agitador pues esta se reduce con el flujo de gas (por el nivel de retención de éste en la masa del líquido)

A diferencia de lo que sucede con la velocidad superficial del gas, en el caso de la agitación el parámetro velocidad de giro N (RPM) no es suficiente para realizar un escalamiento o comparaciones entre los procesos.

Aún suponiendo condiciones de similitud geométrica y de construcción de los sistemas de agitación comparados, los principales parámetros operativos como potencia por unidad de volumen (HP/vol), capacidad de bombeo a volumen (ND^3 /vol, donde D es el diámetro del rodete), velocidad periférica de giro (ND) y el número de Reynolds Re ($\rho ND^2/\mu$, donde ρ es la densidad del líquido y μ la viscosidad absoluta) no pueden mantenerse invariables a la vez [77] .

Oldshue [77,78] sugiere que se mantenga el parámetro (HP/vol) y luego se investigue el efecto de la relación D/T en el proceso para un escalamiento.

Otra complicación respecto a la agitación es que la viscosidad del asfalto durante el proceso crece en forma exponencial. Esto afecta el parámetro (HP/vol) y el número de Reynolds.

Luego para tratar de considerar apropiadamente el efecto de la agitación relacionándolo a la velocidad de giro durante una comparación o en el planteamiento en una ecuación cinética empírica que considere su efecto, deberíamos considerar el (HP/vol) y la viscosidad μ , esencialmente a través del número de potencia y su relación con el número de Reynolds, lo que dejamos como un punto de estudio a futuro.

8.2. Planteamiento de una ecuación cinética semi-analítica para la oxidación del asfalto.

Dejamos un planteamiento para el desarrollo y verificación en un estudio futuro de una ecuación cinética semianalítica para la oxidación del asfalto, como sigue:

La reacción de oxidación es una reacción controlada por efecto difusional en las condiciones prácticas a la cual se lleva a cabo. Dentro de los casos posibles, en la teoría de doble capa de Lewis y Withman [12] encontramos que la reacción puede considerarse como una reacción instantánea desarrollándose la reacción en el seno del líquido muy cerca de la interfase, con resistencia despreciable en la fase gas. Este tipo de reacción tendría el siguiente esquema:

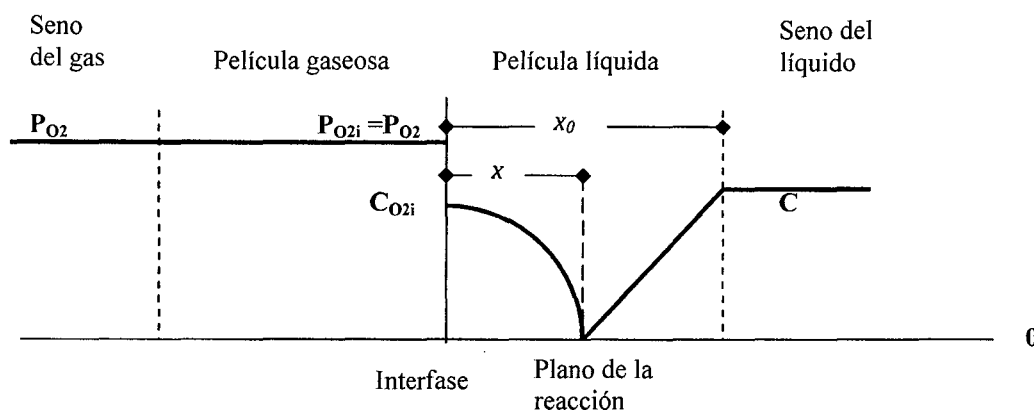


Figura 6.6. Supuesto esquema de reacción de oxidación instantánea en la teoría de doble capa

De [12], adecuando el esquema de reacción a nuestro caso:

$$-r_{O_2}'' = \frac{-r_c''}{b} = k_{O_2l}(C_{O_2i} - 0) \frac{x_0}{x} = \frac{k_{cl}}{b}(C - 0) \frac{x_0}{x_0 - x} \quad (8.2)$$

Donde

$-r_{O_2}''$: Velocidad de reacción del oxígeno por unidad de área superficial.

$-r_c''$: Velocidad de reacción de las especies líquidas del asfalto por unidad de área superficial.

k_{O_2l} : Coeficiente de transferencia de masa en la fase líquida del oxígeno.

k_{cl} : Coeficiente de transferencia de masa en la fase líquida de las especies líquidas reaccionantes del asfalto.

- C: Concentración de las especies reaccionantes del asfalto.
 $C_{O_{2i}}$: Concentración en el equilibrio en la fase líquida del oxígeno en la interfase.
 x_0 : Espesor de la película líquida
 x : Espesor de la película líquida de la interfase al plano de la reacción.
 b : Moles de especies líquidas que reaccionan con un mol de oxígeno.

Suponiendo que dentro de las películas el desplazamiento de la sustancia se realiza por difusión [12]

$$\frac{k_{O_{2l}}}{k_{cl}} = \frac{D_{O_{2l}}}{D_{cl}} \quad (8.3)$$

Donde:

$D_{O_{2l}}$: Difusividad del oxígeno en el asfalto

D_{cl} : Difusividad de las especies líquidas reaccionantes en el asfalto

Por lo que:

$$-r_{O_2}'' = k_{O_{2l}} C_{O_{2i}} E \quad (8.4)$$

Donde:

$$E = \frac{x_0}{x} = 1 + \frac{D_{cl}C}{b C_{O_{2i}}D_{O_{2l}}} \quad (8.5)$$

Y se le denomina factor de crecimiento e igual al incremento en la velocidad de absorción del oxígeno debido a la reacción con las especies líquidas del asfalto.

$$-r_{O_2}'' = k_{O_{2l}} C_{O_{2i}} + k_{O_{2l}} C_{O_{2i}} \frac{D_{cl}C}{b C_{O_{2i}}D_{O_{2l}}} \quad (8.6)$$

Expresando la velocidad de reacción en función del punto de ablandamiento para una reacción cinética de orden 1 reconociendo que tal suposición puede considerarse como:

$$c = \frac{a}{(PA)} \quad (2.17)$$

Siendo "a" una constante de proporcionalidad y que la cinética de reacción corresponde a una de primer orden:

$$\frac{dc}{dt} = -r_c'' = k_0 c \quad (2.18)$$

Donde k_0 es una constante de reacción global.

De las ecuaciones anteriores y haciendo operaciones tenemos que:

$$\frac{d(PA)}{dt} = r_{PA}'' = k_0 PA \quad (2.19)$$

que es el modelo escogido.

Relacionando las velocidades de reacción

$$-r_{O_2}'' = \frac{-r_c''}{b} = \frac{a}{b(PA)^2} r_{PA}'' \quad (8.7)$$

Por lo que de (6.1) y de (6.6):

$$r_{PA}'' = \frac{b}{a}(PA)^2 \left[k_{O_2i} C_{O_2i} + k_{O_2i} C_{O_2i} \frac{D_{cl} a}{b(PA)C_{O_2i}D_{O_2l}} \right] \quad (8.8)$$

Las velocidades de reacción están expresadas por unidad de área específica, de tal manera que si denominamos a_s al área interfacial:

$$r_{PA} = r_{PA}'' a_s \quad (8.9)$$

$$r_{PA} = \frac{b}{a}(PA)^2 a_s \left[k_{O_2i} C_{O_2i} + k_{O_2i} C_{O_2i} \frac{D_{cl} a}{b(PA)C_{O_2i}D_{O_2l}} \right] \quad (8.10)$$

$$k_0(PA) = \frac{b}{a}(PA)^2 k_{O_2i} a_s C_{O_2i} \left[1 + \frac{D_{cl} a}{b(PA)C_{O_2i}D_{O_2l}} \right] \quad (8.11)$$

$$k_0 = \frac{b}{a}(PA) k_{O_2i} a_s C_{O_2i} \left[1 + \frac{D_{cl} a}{b(PA)C_{O_2i}D_{O_2l}} \right] \quad (8.12)$$

La constante global de la reacción estaría dependiendo del coeficiente volumétrico de la transferencia de masa del oxígeno en el asfalto $k_{O_2i} a_s$, que es función de las

fuerzas difusionales, considerando esencialmente la velocidad superficial del gas y la agitación, esencialmente considerada como la potencia por unidad de volumen entregada por el agitador al sistema [79,80].

También depende de la concentración en equilibrio del oxígeno en el asfalto C_{O_2i} , la difusividad del oxígeno D_{O_2l} y de las especies líquidas reaccionantes D_{cl} , los cuales son dependientes de la temperatura. Por último del punto de ablandamiento y de la molaridad de la reacción del oxígeno con el punto de ablandamiento, ambos dependientes del valor del punto de ablandamiento.

La molaridad de la reacción b puede ser estimada por relaciones lineales en función del punto de ablandamiento para dos rangos, uno para valores menores a 120°F y otro para valores mayores a 120°F, donde se observa un cambio sustancial en ésta, tal como se demuestra de los datos de Holmgren y que en general ha sido reportado por muchos autores y se verifica a escala industrial a cualquier valor de flujo de aire y temperatura (ejemplo la Figura 2.18 de los cálculos que hemos realizado de la data de Holmgren).

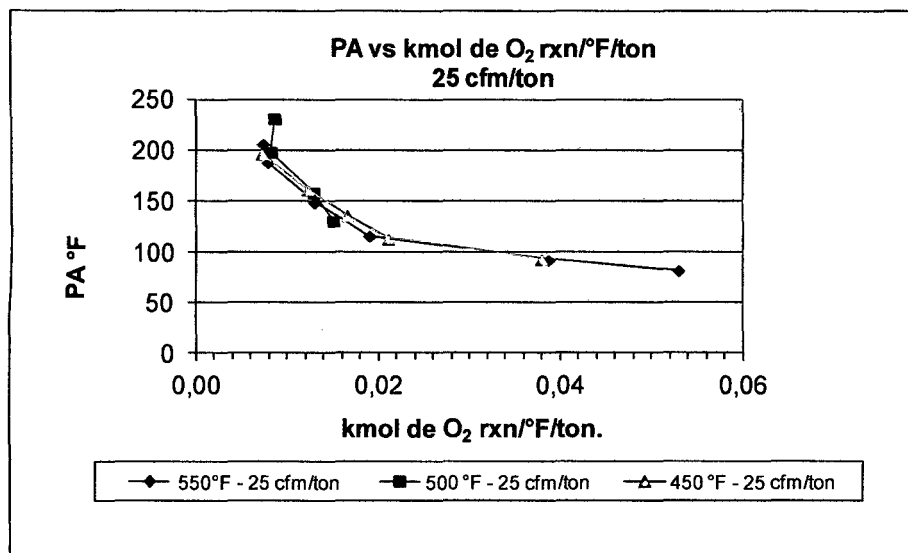


Figura 2.18. Cambio en el Punto de Ablandamiento vs consumo de oxígeno – Homgren [13]

8.3. Desarrollar nueva data de oxidación de asfaltos y analizar la existente para tratar de obtener la relación $(-m/k_0)$ en función de las características y origen de las cargas (crudo de origen, propiedades físicas y composición fraccional).

CAPITULO IX: REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

(El número de la referencia es el que corresponde a su aparición en el texto, con corchetes)

- 1 Traxler R, "Asphalt. Its Composition, Properties And Uses", Reinhold Publishing Corporation, N.Y., 1961.
- 2 Petróleos del Perú, "Guía de Asfaltos PetroPerú - Area Comercial", 1985.
- 3 Petróleos del Perú, PLPI-020-84"Comparación económica sobre la producción de asfaltos oxidados en RFCO vs RFTL",1981.
- 4 Petróleos del Perú, "Aspectos Técnicos para la Instalación de una Unidad de Oxidación de Asfaltos en Refinería Conchán TCPI-097-83"-documento interno, 1984.
- 5 Petróleos del Perú, "Manufactura de Asfaltos Oxidados en Lima GER-PIN-723-83 ", documento interno, 1983
- 6 Petróleos del Perú - Centro de Investigación y Desarrollo, Informe Técnico: "Estudio a Nivel Piloto de Oxidación de Asfaltos", 1992.
- 7 Petróleos del Perú. Informe técnico IDES -PI-136-90: " Planta de Oxidación de Asfaltos en Refinería Conchán - Diseño Básico y Especificación de equipos Principales, 1990
- 8 Petróleos del Perú, "Boletín de Productos", 1995.
- 9 The Bitumen Roofing Industry -A Global Perspective: Production, Use, Properties, Specifications and Occupational Exposure, Second Edition, ISBN 978-0-9815948-3-5, Asphalt Roofing Manufacturers Association (ARMA) Bitumen Waterproofing Association (BWA) National Roofing Contractors Association (NRCA) Roof Coatings Manufacturers Association (RCMA), 81 pp. , March, 2011
- 10 Virtual Superpave Laboratory (VSL), National Asphalt Pavement Association (NAPA), USA, <http://training.ce.washington.edu/VSL/index.htm>
- 11 Petróleos del Perú, Problemas de Calidad de Asfaltos, GER-PIN- 652-82, 1982
- 12 Levenspiel, O., Ingeniería de las Reacciones Químicas, Editorial Reverté, 1974, pp 385-391, 449-461
- 13 Holmgren J.D., Kinetics of Processing Asphaltic Residues, a dissertation presented to the Graduate Council of the University of Florida in partial fulfillment of the requirements for the degree of Doctor of Philosophy, 111 pp , June 1954.
- 14 Petróleos del Perú , Informe TCPI-CC-086-89, pp 24-29, 1989
- 15 The Asphalt Institute, "Manual del Asfalto", Urmo, Bilbao, 1973.
- 16 Miller J., Asfalto Modificado con Polímeros, Asociación Peruana de Caminos I Congreso Nacional de Asfalto Tema 17, pp. 161- 167,
- 17 Sánchez J. Páez A. , Betúmenes Modificados con Polímeros, Asociación Peruana de Caminos II Congreso Nacional de Asfalto Tema 22, pp. 239- 245,
- 18 Bisso R., Los Asfaltos, tecnología y aplicaciones, Petroperú, 92 pp., 1998

- 19 Smith, J. S., Asphalt-Based Reactive Hot Melt Polyurethane Adhesive, Patent - The Garland Company, Inc. patent application number- 470912/12, 2009
- 20 Hoiberg A.J. Sharon W.H., Catalytic Asphalt, Industrial And Engineering Chemistry, Vol 45, N° 10,1953, pp. 2122-2132
- 21 Villavicencio P. Bonnet J., "Oxidacion Catalitica de Asfaltos", 4to. Congreso Nacional y Iro. Latinoamericano de Petroquímica, Bariloche. Argentina, Tomo V, pp. 251-275, 1976
- 22 Vargas X. Reyes F., El Fenómeno de Envejecimiento de los Asfaltos / Asphalts' aging Phenomenon, Ingeniería e Investigación, Vol. 30 N° 3, pp.27-44, Dic.2010
- 23 Petersen J.C., Asphalt Oxidation. An Overview Including A New Model For Oxidation Proposing That Physicochemical Factors Dominate The Oxidation Kinetics, Fuel Science & Technology International", 1993, Vol. 11 N°1, pp. 57-87.
- 24 Bell Ch., Aging of Asphalt Aggregate Systems. SHRP A-3051989, Strategic Highway Research Program, National Research Council, Washington D.C., 1989
- 25 ASTM D5 - 06e1 Standard Test Method for Penetration of Bituminous Materials
- 26 ASTM, "Anual Book of ASTM Standards", 1997.
- 27 ASTM D36 / D36M - 09 Standard Test Method for Softening Point of Bitumen (Ring-and-Ball Apparatus)
- 28 ASTM E102 / E102M - 93(2009) Standard Test Method for Saybolt Furol Viscosity of Bituminous Materials at High Temperatures
- 29 ASTM D2170 / D2170M - 10 Standard Test Method for Kinematic Viscosity of Asphalts (Bitumens)
- 30 ASTM Standards, <http://www.astm.org>
- 31 ASTM D2493 / D2493M - 09 Standard Viscosity-Temperature Chart for Asphalts
- 32 ASTM D113 - 07 Standard Test Method for Ductility of Bituminous Materials
- 33 Petróleos del Perú, Información Técnica de Productos- Índice de Susceptibilidad Térmica: Cálculos, TCPI-PI-1205-90, 1990
- 34 McLeod N.W., Journal of Testing and Evaluation (JTE), ASTM Volume 4, Issue 4, 1976.
- 35 ASTM D70 - 09e1 Standard Test Method for Density of Semi-Solid Bituminous Materials (Pycnometer Method)
- 36 ASTM D1754 / D1754M - 09 Standard Test Method for Effect of Heat and Air on Asphaltic Materials (Thin-Film Oven Test)
- 37 ASTM D2872 - 04 Standard Test Method for Effect of Heat and Air on a Moving Film of Asphalt (Rolling Thin-Film Oven Test)
- 38 Shiau J.M. Tia M. Ruth B.E. Page G.C., Evaluation of Aging Characteristics of Asphalts by using TFOT and RFTOT a different temperature levels, Asphalt and Asphalt

- Additives, Transportation Research Record 1342, Transportation Research Board, 1992
- 39 Lau C.K. Lunsford K.M. Glover C.J. Davison R.R. Bullin J.A., Reaction rates and hardening susceptibilities as determined from pressure oxygen vessel aging of asphalts, Asphalt and Asphalt Additives, Transportation Research Record 1342, Transportation Research Board, 1992.
 - 40 Herrington, P.R., Bitumen Oxidation in the presence of oxygen, Petroleum Science and Technology, Vol. 16, pp.743-765, 1998.
 - 41 Petróleos del Perú, "Manual de Productos", 1984.
 - 42 Corasfaltos- CPC, " Estado del Arte Tecnológico del Sector Responsable de la Conservación y Construcción de Pavimentos Flexibles - Fabricación, Colocación, Compactación y Tendencias Nacionales e Internacionales de Mezclas Asfálticas" - Corporación para la Investigación y Desarrollo en Asfaltos en el Sector Transporte e Industrial Corasfaltos - Centro de Productividad y Competitividad del Oriente - CPC - Piedecuesta, Colombia, 180 pp., 2005
 - 43 Petróleos del Perú, "Especificaciones de Asfaltos", 1996
 - 44 Petróleos del Perú, "Especificaciones de Asfaltos PetroPerú", 1992.
 - 45 ASTM D312- Standart Especification for Asphalt used in Roofing
 - 46 Technip- Nota Técnica, "Especificaciones de Asfaltos Oxidados y Esquema Típico Para Unidad de Soplado de Asfalto" - documento interno, Ago1982
 - 47 U.O.P. , "Design Engineering Seminar- Production of Asphalts", April 1980.
 - 48 Petróleos del Perú, Proyecto de Oxidación de Asfaltos en Refinería Conchán - Preliminar, TCPI-IP-054-89, 1989.
 - 49 Petróleos del Perú, Ventas de Asfalto Oxidado1967-1982, 1984
 - 50 Petróleos del Perú, Estudio de Mercado de Asfaltos Oxidados, PLPI-020-84, 1984
 - 51 Petroleos del Perú, Manual de Plantas Refinería Talara, 1992
 - 52 Petróleos del Perú, "Análisis Típicos de Productos" - 1992, 1993
 - 53 ASTM D4124 - 09 Standard Test Method for Separation of Asphalt into Four Fractions
 - 54 Hughes F. J., Asphalt Oxidation Studies at Elevated Temperatures, Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Develop., Vol. 1 No. 4, pp. 290-293, 1962
 - 55 Corbett L.W., Dumbbell Mix for better Asphalt, Hydrocarbon Processing, April 1979, pp 173-177, 1979.
 - 56 Loockwood D.C., Determine Asphalt Blowing Kinetics, Petroleum Refiner, Vol. 38 N°3, pp. 197-200, 1959.
 - 57 Goppel J.M. Knoterus, J., Proceedings of the Fourth World Petroleum Congress , Section 111, 399, 1955.
 - 58 Smith D.B. Schweyer H.E., Heat of Reaction of Air Blowing Asphalt, Industrial and

Engineering Chemical Process, Vol 12, J. pp 209-214,1963.

- 59 Smith D.B., Heat of Reaction of Processing Asphalt, a dissertation presented to the Graduate Council of the University of Florida in partial fulfillment of the requirements for the degree of Doctor of Philosophy, 156 pp, April 1964
- 60 Campbell, P.G., Wright, J.R., Oxidation of Asphalt flux with oxides of nitrogen, Ind. Eng. Prod. Research Dev., Vol 4 - 2, pp121-128, 1965.
- 61 Herrington P.R. Ball G.F., Temperature dependence of asphalt oxidation mechanism,, I&C, Vol 54, pp 1234-1235, 1996
- 62 Petersen, J.C., Quantitative Method Using Differential Infrared Spectrometry for the Determination of Compounds Types Absorbing in the Carbonyl Region in Asphalts, Anal. Chem., Vol. 47, pp. 112-117., 1975
- 63 Dorrence, S.M., Barbour, F.A.,Petersen J.C., Direct Evidence of Ketones in Oxidized Asphalt., Analytical Chemistry, Vol 46,14, pp 2242-2244, 1974
- 64 Mill T. Tse D.S. Loo B. Yao D. Canavesi E., Oxidation Pathways for Asphalt, pp.1367-1375,2005
- 65 Thurston R.R. Knowles E.C., Asphalts and its Constituents, Oxidation at service temperatures, Ind. Eng. Chem. , Vol 33 -3, pp. 320-324, 1941
- 66 Ebberts A.R., Oxidation of asphalt in Thin Films., Ind. Eng. Chem., vol 34 - 9, pp 1048-1051, 1942.
- 67 Yutai Q. Study of serial reaction kinetics and changes of group compositions of petroleum asphalts in continuous heat and air aging, Petroleum Science and Technology, Vol 18 - 7, pp 929-944, 2002
- 68 Petersen J.C. Plancher H., Quantitative Determination Of Carboxylic Acids And Their Salts And Anhydrides In Asphalts By Selective Chemical Reactions And Differential Infrared Spectrometry, Anal. Chem., Vol. 53, pp. 786-789, 1981
- 69 Petersen J.C., Quantitative Functional Group Analysis Of Asphalts Using Differential Infrared Spectrometry And Selective Chemical Reactions - Theory and Practice. Trans. Res. Rec., Vol 1-11 , pp 1091, 1986
- 70 Petersen J.C., A Thermodynamic Study By Infrared Spectrometry of The Association of 2-Quinolone , Some Carboxylic Acids And The Corresponding 2-Quinolone Acid Dimer, J. Phys. Chem. , Vol. 75 11, pp. 1129-1135, 1971
- 71 Rescorla A.R. Forney W.E. Blakey A.R. Frino M.J., Oxidation with Agitation, Industrial Engineering Chemistry, Vol 48 - 3, pp 378-380, 1956.
- 72 Dark W.A.,Asphalt Test are correlated, Hydrocarbon Processing, pp 104-105, Sept. 1983
- 73 Chelton M.H., Traxler N.R., Romberg W.J., Oxidized Asphalt In a Vertical Pilot Plant, Industrial And Engineering Chemistry Vol 51-11, pp 1353-1354, 1954.
- 74 Andrade Saavedra Silvia, Petroperú, Características de fondos de Barril para su Optimización como Combustible Industrial y/o Asfalto. Tesis Química,1992,

Universidad Nacional Mayor de San Marcos.

- 75 Box G., Hunter W., Hunter J., Statistics for Experimenters, John Wiley & Sons, 1978
- 76 Devakumar D. Saravanan K. Kannadasan T. Meenakshipriya B. , Mass Transfer Coefficient Studies in Bubble Column Reactor, Modern Applied Science Vol. 4, No. 7; July 2010, Published by Canadian Center of Science and Education (www.ccsenet.org/mas)
- 77 Oldshue J., Fluid Mixing, Technology and Practice, Chemical Engineering June 13, 1983
- 78 Bisio A., Kabel R., Scale Up for Chemical Process- Mixing Process, pp 309-346, John Wiley & Sons, 1985
- 79 Guevara E., Diseño, Construcción y Caracterización Hidrodinámica de un Bioreactor multifuncional, Tesis, Universidad Tecnológica de la Mixteca, 2004.
- 80 Treyball R., Operaciones de Transferencia de Masa 2/e, McGraw Hill, pp 158-179, 1991
- 81 Lin M. Liu M.S. Chaffin J.M. Davinson R.R. Glover C.J. Bullin J.A., Oxidation Kinetics of Asphalt Corbett Fractions and Compositional Dependence of Asphalt Oxidation, Petroleum Science and Technology, Vol 16, pp 827- 850, 1998
- 82 Pfiffer J. III, , Properties of Asphaltic Bitumens, Elsevier, New York, 1959.

ANEXO A

PRODUCTOS PARA TECHOS FABRICADOS CON ASFALTO Y SU
PRODUCCIÓN EN ESTADOS UNIDOS DE NORTEAMÉRICA Y EUROPA

En la terminología americana de productos para techos se describen como los siguientes productos:

“Shingles”: Tejamaniles. Son los principales productos para la impermeabilización de techos además de mejorar su estética. Son usadas para cubrir estructuras de alta pendiente (mayor a 14°) y tienen la forma de pequeñas tabletas que se fijan al techo con grampas. Son hechas de tramado de fibra de vidrio que se cubre con una mezcla de asfalto oxidado y una carga de arcilla. El asfalto oxidado empleado normalmente tiene un punto de ablandamiento (PA) entre 90 y 110°C. También se producen saturando entramados orgánicos con un asfalto de PA entre 45 y 60°C y luego cubriéndolo con asfalto oxidado de PA 90-110°C.

“Built up roofing (BUR)”” consiste de continuas membranas de material orgánico (ejemplo celulosa) o inorgánico (fibra de vidrio) ensambladas en el lugar con capas alternadas de bitumen y acabadas con una capa de agregado.

“Membrane”: Una manta flexible hecha en fábrica de bitumen o asfalto con incorporación de uno o más cargas “Soft-applied products”: Aquellos productos que son aplicados calentando la membrana de bitumen con una flama de propano a aire caliente para asegurar la adhesión de producto al sustrato.

“Hot-applied products”: Aplicación de las membranas con el asfalto caliente, actuando como una pegamento y aplicado con mopas o vaciado y nivelado mediante máquinas aplicadoras.

A menudo también se emplean asfaltos SR especificados por su penetración, similar a los asfaltos de pavimentación grado penetración. Las membranas se completan con carga consistente en arcilla finamente dividida.

La información de las tablas provienen de “The Bitumen Roofing Industry- A Global Perspective”, Asphalt Roofing Manufacturers Association (ARMA) y otros, 2011. Las unidades son millones de m² producidos de productos hechos en su mayoría con asfaltos oxidados. No reporta el consumo directo de asfalto oxidado.

Tabla A.1. Producción en USA y Europa de Productos para Techos (Roofing) – 2006 –por tipo de aplicación

USA			
	Productos Aplicados en Frío ("cold applied")	Aplicados calentando con flama de propano o aire caliente ("soft applied")	Productos aplicados en caliente ("Hot applied")
Tejamaniles ("shingles")	3403	0	0
BUR ("Bitumen Up Roofing")	39	0	259
Membranas y Bases ("Membranes & Underlayments")	1418	0	0
Bitumen modificado con polímero	235	35	39
Total	<u>5095</u>	<u>35</u>	<u>298</u>
Participación de mercado por tipo de aplicación	<u>94%</u>	<u>1%</u>	<u>5%</u>
EUROPA			
	Productos Aplicados en Frío ("cold applied")	Aplicados calentando con flama de propano o aire caliente ("soft applied")	Productos aplicados en caliente ("Hot applied")
Tejamaniles ("shingles")	40	0	0
BUR ("Bitumen Up Roofing")	0	0	2
Membranas y Bases ("Membranes & Underlayments")	14	256	14
Bitumen modificado con polímero	32	514	64
Total	<u>86</u>	<u>770</u>	<u>80</u>
Participación de mercado por tipo de aplicación	<u>9%</u>	<u>82%</u>	<u>9%</u>

* Todos los números se refieren a millones de m² de productos producidos.

Fuente: The Bitumen Roofing Industry - A Global Perspective:

March, 2011 Asphalt Roofing Manufacturers Association (ARMA), y otros

Tabla.A.2. Producción en Norteamérica y Europa de Productos para Techos (Roofing) - 2006.- por tipo de techo

USA		
	Para Techado de Alta Pendiente	Para Techado de Baja Pendiente
Tejamaniles ("shingles")	3403	0
BUR ("Bitumen Up Roofing")	0	298
Membranas y Bases ("Membranes & Underlayments")	1418	0
Bitumen modificado con polímero	0	309
Total	<u>4821</u>	<u>607</u>
Participación de mercado por pendiente de techo	<u>89%</u>	<u>11%</u>
EUROPA		
	Para Techado de Alta Pendiente	Para Techado de Baja Pendiente
Tejamaniles ("shingles")	40	0
BUR ("Bitumen Up Roofing")	0	2
Membranas y Bases ("Membranes & Underlayments")	14	273
Bitumen modificado con polímero	0	610
Total	<u>54</u>	<u>885</u>
Participación de mercado por pendiente de techo	<u>6%</u>	<u>94%</u>

* Todos los números se refieren a millones de m² de productos producidos.

Fuente: The Bitumen Roofing Industry - A Global Perspective:

March, 2011 Asphalt Roofing Manufacturers Association (ARMA), y otros

TablaA.3. Producción en Norteamérica de Productos Modificados con Polímeros para Techos (Roofing) - 2006.- por tipo de modificador

Millones de m²

	Producción Total	Productos Aplicados en Frío ("cold applied")	Aplicados calentando con flama de propano o aire caliente ("soft applied")	Productos aplicados en caliente ("Hot applied")
SBS, no autoadherente	77	23	15	39
SBS, autoadherente	205	205	0	0
APP	27	7	20	0
Total	309	235	35	39

Fuente: The Bitumen Roofing Industry - A Global Perspective - March 2011
Asphalt Roofing Manufacturers Association (ARMA),

ANEXO B

CAMBIOS EN LAS FRACCIONES DE LOS ASFALTOS DURANTE SU
OXIDACIÓN

Dentro del artículo de revisión bibliográfica de Vargas y Reyes [22] se resumen, entre otros, trabajos de simulación de envejecimiento de asfaltos para uso en pavimentación, con niveles de temperatura usualmente hasta los 165°C.

Estos estudios como el de Thurston y otros. [65], Ebberts [66], Traxler [1], Petersen [23] y muchos otros muestran a la absorción oxígeno (oxidación) como el factor más influyente del envejecimiento, especialmente por parte de las fracciones nafténicas y las resinas, que se oxidan rápidamente lo que origina cambios en los porcentajes y conformación de los constituyentes. Ebberts [66] observó que la demanda de oxígeno decrecía marcadamente en asfaltos con más alta viscosidad.

Petersen [23] obtuvo resultados que mostraron la constancia de la fracción saturados durante el envejecimiento.

Lin [81] concluyó que el envejecimiento de asfaltos convencionales en servicio resulta del crecimiento del grupo carbonilo y que esta reacción produce asfaltenos, los cuales endurecen el material.

Entre los ensayos a temperaturas más altas podemos mencionar lo observado por Yutai [67] quien trabajó entre 120°C y 180°C. Confirmó que la fracción de saturados se mantiene durante la oxidación, el contenido de aromáticos desciende y la de asfaltenos se incrementa gradualmente durante el envejecimiento. En oxidaciones a temperaturas entre 120°C y 140°C el contenido de resinas se incrementa lentamente pero a más altas temperaturas (180°C) las resinas se incrementan primero y luego decrecen y se observa el rápido incremento en la formación de insolubles en tolueno

Por otro lado, también puede deducirse que la composición fraccional del asfalto tiene fuerte variación dependiendo del crudo del cual proviene, por lo que es importante tener en cuenta el origen del asfalto a oxidarse que afectará el desarrollo de la oxidación y las propiedades del asfalto oxidado. Para efecto ilustrativo considerar las Tablas B.1 y B.2 que relacionan los porcentajes de los constituyentes del asfalto con sus propiedades [18].

Tabla B.1. Efecto de los constituyentes de asfalto sin oxidar sobre sus propiedades.

COMPONENTES (%)	ASF. DE CRUDO A	ASF. DE CRUDO B	ASF. DE CRUDO C
ASFALTENOS	8,3	15,0	20,1
POLAR - AROMATICOS	30,8	36,3	41,6
NAFTENO-AROMATICOS	48,9	38,7	29,8
SATURADOS	12,0	10,0	8,5
PROPIEDADES	100	100	100
PENETRACIÓN A 25 °C	90	90	90
VISCOSIDAD cst a 135°C	355	456	505
PUNTO ABLANDAMIENTO °C	45	46	50

Tabla B.2. Efecto de los constituyentes del asfalto separados desde un asfalto original sin oxidar

COMPONENTES (%)	ORIGINAL	SATUR + P-AROM	SATUR + ASFAL	N-AROM + P-AROM	N-AROM + ASFAL
ASFALTENOS	16	0	39	0	25
POLAR - AROMATICOS	34	71	0	55	0
NAFTENO-AROMATICOS	40	0	0	45	75
SATURADOS	10	29	61	0	0
PROPIEDADES	100	100	100	100	100
PENETRACIÓN A 25 °C	90	90	90	90	90
VISCOSIDAD cst a 135°C	368	210	29,000	348	746
DUCTILIDAD A 25 °C	+100	+100	+4	+100	+49

FUENTE: R. BISSO, LOS ASFALTOS, TECNOLOGÍA Y APLICACIONES, PETRO-PERU S.A.

Por otro lado, dentro de cada fracción identificada puede haber sustantivas variaciones en su propia composición y en sus propiedades.

Esto es, por ejemplo, que dos asfaltos pueden tener la misma composición fraccional y tener propiedades completamente distintas. Así, Pfeiffer [82] reporta variaciones de la relación C/H asfaltenos desde 0.6 a 0.93 y muestra que el contenido de carbón de los petrolenos (resinas + aceites) de un residuo

de vacío y un asfalto soplado varía desde 2% a 57% en estructuras nafténicas y de 24% a 53% en estructuras parafínicas.

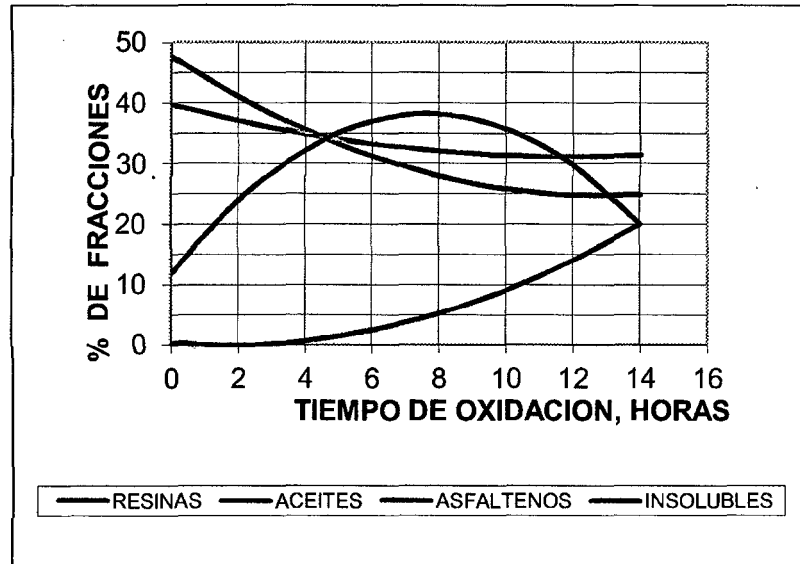
Hoiberg & Sharon [20] demuestran que dos asfaltos, provenientes de la misma carga al oxidador, uno soplado (oxidado) convencionalmente con aire y otro soplado con aire y usando catalizador, a pesar de tener similar composición fraccional tienen propiedades muy diferentes, atribuyéndolo específicamente en este caso, a que el peso molecular promedio de la fracción asfaltenos es diferente.

Un estudio muy antiguo de Hughes y Handmann, (1951) encontró para asfaltos straight-run (SR) y asfaltos oxidados con una penetración alrededor de 20, una buena correlación entre las propiedades físicas y el % de asfaltenos, viscosidad de petrolenos o maltenos y el valor de la constante viscosidad/API (ó medida de la aromaticidad también definible ahora por el Kuop ó Kwatson). Las características de cada fracción y su composición química pueden variar significativamente con las condiciones de operación de la oxidación para una misma carga base.

Diferentes resultados se obtendrán si la oxidación se ha realizado empleando o no un catalizador. Aunque esto depende del tipo de catalizador en sí, ya que existen catalizadores cuyo efecto más que acelerar la velocidad de oxidación modifican las propiedades del asfalto oxidado y por ende de sus componentes.

Hughes [54] estudió la oxidación de asfaltos a temperaturas entre 200°F y 550 °F (93 °C y 288°C) empleando métodos de prueba de película fina (oven test) como soplado con aire y evaluó cuatro cargas, tres asfaltos soplados con PA entre 180°F y 200°F y un asfalto no soplado con PA de 98°F. Este último fue soplado a 385°F obteniendo los cambios usuales en la composición fraccional de los asfaltos. El mismo asfalto sin soplar fue expuesto a prueba de película fina en un horno de aire convectivo a la temperatura de 375°F por 48 horas extendido sobre un platillo (prueba de capa-fina o thin-film) (Figura B.1) y se verificó que las curvas de variación de fracciones se superponían con una escala de tiempo en escala de 1/10 por lo que dedujo que las reacciones podrían ser las mismas y que su extensión dependía de las superficies de asfalto expuesto al aire. En forma similar a Yutai, identificó la formación de un componente insoluble que denominó “material polimérico insoluble en

benceno” (realmente insoluble en solventes polares y no polares), el cual no tiene propiedades aglutinantes y supuestamente es generado por una conversión ulterior de asfaltenos y resinas, ya que los insolubles se incrementaban con una reducción de ambos.



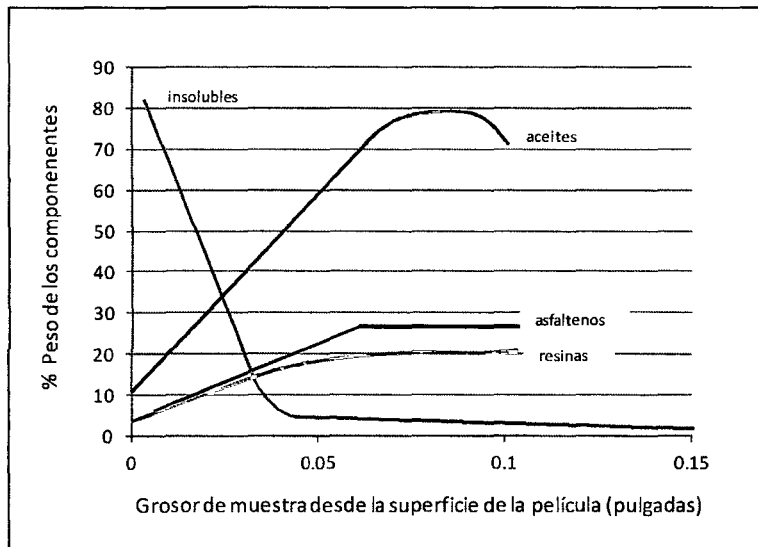
Elaboración aproximada leída desde gráfico original

HUGHES, F.J., Asphalt Oxidation Studies at Elevated Temperatures, I & E C Product Research and Development, Vol. 1 N°4, 1962,

Figura B.1 Variación de las fracciones de un asfalto no soplado de PA 98°F expuesto a prueba de oven test a 375°F

Este material polimérico lo volvió a identificar en pruebas de película fina hecha sobre asfaltos soplados (Figura B.2) mostrando la concentración de insolubles en función de la profundidad de cortes transversales medidos desde la superficie expuesta al aire donde se observa como la cantidad de material insoluble en benceno es alta en la superficie y va decreciendo al alejarse de ésta.

Esto demostraría, según Hughes que este material se está formando por oxidación de asfaltenos-resinas y que su presencia origina la pérdida de plasticidad del asfalto lo que lleva finalmente a la ruptura de la capa asfáltica.



Elaboración aproximada leída desde gráfico original

HUGHES, F.J., Asphalt Oxidation Studies at Elevated Temperatures., I & E C Product Research and Development, Vol. 1 N°4, 1962,

Figura B.2. Variación de la composición del asfalto a diferentes profundidades de la película de un asfalto soplado, sometido a prueba de película fina.

ANEXO C

DATA DE CONSUMO Y VELOCIDAD DE CONSUMO DE OXÍGENO – Experiencias de Holmgren

Tabla B.1. Consumo y Velocidad de Consumo de Oxígeno en la Oxidación (Holmgren)

Data de Holmgren												Data derivada en la tesis		
Valores de experimentos						lb _m O ₂ por lb _m Asfalto			lb _m O ₂ por lb _m Asfalto			Consumos de Oxígeno		
Experimento	item de data	Cambio de t en horas	Tiempo en horas	% de O ₂ del gas de entrada	% de O ₂ en el gas de salida (*)	Ingreso	Salida como oxígeno	Contabilizado incluye (2)	Reaccionado	Absorbido por el asfalto o perdido	(5) / (1)	Velocidad de Consumo de O ₂	Consumo Especifico de O ₂	Consumo Especifico de Oxígeno por °F de Punto Ablandamiento
		Δ t	t	yO ₂ in	yO ₂ out	(1)	(2)	(3)	(4)	(5)	(6)	kmol O ₂ /h ton.	kmol O ₂ consumido /ton	kmol O ₂ /°F/ton consum.
H-425	holmgren - 550°F - 25 cfm/ ton (70 °F 1 atm)- 700 RPM													
	0	0												
	1	0,67	0,67	21	1	0,00962	0,000343	0,00348	0,00928	0,00614	64%	0,433	0,290	0,0387
	2	0,67	1,34	21	1,3	0,00977	0,000449	0,00452	0,00932	0,00525	54%	0,435	0,291	0,0530
	3	0,92	2,26	21	1,1	0,01364	0,000628	0,00802	0,01301	0,00562	41%	0,442	0,407	0,0387
	4	1,00	3,26	21	1,5	0,01511	0,000774	0,00940	0,01434	0,00571	38%	0,448	0,448	0,0191
	5	1,00	4,26	21	2,1	0,01452	0,000985	0,00933	0,01354	0,00519	36%	0,423	0,423	0,0130
	6	0,75	5,01	21	3,0	0,01107	0,001107	0,00762	0,00996	0,00345	31%	0,415	0,311	0,0079
	7	0,33	5,34	21	4,1	0,00488	0,000656	0,00330	0,00422	0,00158	32%	0,400	0,132	0,0073
H-404	holmgren - 500°F - 25 cfm/ ton (70 °F 1 atm)- 700 RPM													
	0	0												
	1	1,00	1,00	21	1,8	0,01410	0,001830	0,00518	0,01227	0,00892	63%	0,383	0,383	
	2	1,00	2,00	21	3,8	0,01360	0,001990	0,00762	0,01161	0,00598	44%	0,363	0,363	
	3	1,00	3,00	21	4,0	0,01410	0,002190	0,00774	0,01191	0,00636	45%	0,372	0,372	
	4	1,00	4,00	21	4,7	0,01470	0,002390	0,00767	0,01231	0,00703	48%	0,385	0,385	0,0151
	5	1,00	5,00	21	6,3	0,01460	0,002990	0,00960	0,01161	0,00500	34%	0,363	0,363	0,0130
	6	1,00	6,00	21	8,7	0,01520	0,004800	0,01100	0,01040	0,00420	28%	0,325	0,325	0,0082
	7	1,00	7,00	21	10,6	0,01480	0,005710	0,01070	0,00909	0,00410	28%	0,284	0,284	0,0086
H-424	holmgren - 450°F - cfm/ ton (70 °F 1 atm)- 700 RPM													
	0	0												
	1	1,33	1,33	21	6,2	0,01867	0,003830	0,00885	0,01484	0,00982	53%	0,349	0,464	0,0371
	2	1,33	2,66	21	7,2	0,01895	0,004980	0,01247	0,01397	0,00648	34%	0,328	0,437	0,0380
	3	1,33	3,99	21	8,2	0,01923	0,005760	0,01297	0,01347	0,00626	33%	0,316	0,421	0,0210
	4	1,33	5,32	21	9,3	0,01787	0,005630	0,01374	0,01224	0,00413	23%	0,288	0,383	0,0166
	5	1,33	6,65	21	11,9	0,01825	0,008240	0,01509	0,01001	0,00316	17%	0,235	0,313	0,0123
	6	1,33	7,98	21	14,0	0,01875	0,010790	0,01723	0,00796	0,00152	8%	0,187	0,249	0,0072
H-420	holmgren - 550°F - 100 cfm/ ton (70 °F 1 atm)- 700 RPM													
	0	0												
	1	0,5	0,5	21	12,2	0,02790	0,014750	0,02140	0,01315	0,00650	23%	0,822	0,411	0,0391
	2	0,5	1,0	21	12,6	0,02770	0,015790	0,02380	0,01191	0,00390	14%	0,744	0,372	0,0286
	3	0,5	1,5	21	13	0,02770	0,015600	0,02270	0,01210	0,00500	18%	0,756	0,378	0,0210
	4	0,5	2,0	21	13,8	0,02810	0,016100	0,02470	0,01200	0,00340	12%	0,750	0,375	0,0147
	5	0,5	2,5	21	14,8	0,02810	0,017600	0,02470	0,01050	0,00340	12%	0,656	0,328	0,0098
	6	0,5	3,0	21	16,1	0,02850	0,023100	0,02690	0,00540	0,00160	6%	0,338	0,169	0,0048

Tabla B.2. Consumo y Velocidad de Consumo de Oxígeno en la Oxidación (Holmgren) - Continuación

Data de Holmgren												Data derivada en la tesis			
Valores de experimentos						lb _m O ₂ por lb _m Asfalto			lb _m O ₂ por lb _m Asfalto			Consumos de Oxígeno			
Experimento	ítem de data	Cambio de t en horas	Tiempo en horas	% de O ₂ del gas de entrada	% de O ₂ en el gas de salida (*)	Ingreso	Salida como oxígeno	Contabilizado incluye (2)	Reaccionado	Absorbido por el asfalto o perdido	(5) / (1)	Velocidad de Consumo de O ₂	Consumo Especifico de O ₂	Consumo Especifico de Oxígeno por °F de Punto Ablandamiento	
		Δ t	t	yO ₂ in	yO ₂ out	(1)	(2)	(3)	(4)	(5)	(6)	kmol O ₂ /h ton.	kmol O ₂ consumido /ton	kmol O ₂ /°F/ton consum.	
H-406	holmgren - 500°F - 100 cfm/ ton (70 °F 1 atm)- 700 RPM														
	0	0	0	---	---										
	1	0,5	0,5	21	---	0,02750	0,016800	0,01575	0,01070	0,01175	43%	0,669	0,334		
	2	0,5	1,0	21	---	0,02780	0,018300	0,03160	0,00950	-0,00380	-14%	0,594	0,297		
	3	0,5	1,5	21	14,4	0,02670	0,017000	0,02580	0,00970	0,00090	3%	0,606	0,303		
	4	0,5	2,0	21	15,1	0,02930	0,019130	0,03080	0,01017	-0,00150	-5%	0,636	0,318		0,0235
	5	0,5	2,5	21	15,5	0,02790	0,019800	0,03010	0,00810	-0,00220	-8%	0,506	0,253		0,0153
	6	0,5	3,0	21	16,3	0,02780	0,021200	0,03110	0,00660	-0,00330	-12%	0,413	0,206		0,0096
	7	0,5	3,5	21	16,6	0,02700	0,020100	0,02780	0,00690	-0,00080	-3%	0,431	0,216		0,0080
	8	0,5	4,0	21	17,9	0,02950	0,020650	0,02900	0,00885	0,00050	2%	0,553	0,277		0,0138
H-417	holmgren - 450°F - 100 cfm/ ton (70 °F 1 atm)- 700 RPM														
	0	0	0	---	---										
	1	1,0	1,0	21	16,1	0,05850	0,041800	0,05260	0,01670	0,00590	10%	0,522	0,522		0,0454
	2	1,0	2,0	21	16,9	0,05910	0,045200	0,05640	0,01390	0,00270	5%	0,434	0,434		0,0334
	3	1,0	3,0	21	17,1	0,05730	0,047200	0,05820	0,01010	-0,00090	-2%	0,316	0,316		0,0158
	4	1,0	4,0	21	17,6	0,05770	0,047400	0,05760	0,01030	0,00010	0%	0,322	0,322		0,0140
	5	1,0	5,0	21	18,4	0,05680	0,047600	0,05670	0,00920	0,00010	0%	0,288	0,288		0,0117
	6	1,0	6,0	21	19	0,05740	0,051000	0,05970	0,00640	-0,00230	-4%	0,200	0,200		0,0071
H-407	holmgren - 500°F - 200 cfm/ ton (70 °F 1 atm)- 700 RPM														
	0	0	0	---	---										
	1	0,5	0,5	21	16,2	0,05670	0,041500	0,05320	0,01520	0,00350	6%	0,950	0,475		0,0396
	2	0,5	1,0	21	16,9	0,05630	0,041700	0,05230	0,01460	0,00400	7%	0,913	0,456		0,0261
	3	0,5	1,5	21	17,3	0,05780	0,044400	0,05510	0,01340	0,00270	5%	0,838	0,419		0,0209
	4	0,5	2,0	21	18	0,05840	0,046600	0,04710	0,01180	0,01130	19%	0,738	0,369		0,0157
	5	0,5	2,5	21	18,6	0,05810	0,049000	0,05980	0,00910	-0,00170	-3%	0,569	0,284		0,0112
	6	0,5	3,0	21	19,2	0,06030	0,052800	0,06380	0,00750	-0,00350	-6%	0,469	0,234		0,0074
H-405	holmgren - 500°F - 25 cfm/ ton (70 °F 1 atm)- 1 300 RPM														
	0	0	0	---	---										
	1	0,5	0,5	21	5	0,00705	0,000860	0,00166	0,00619	0,00539	76%	0,387	0,193		
	2	0,5	1,0	21	4,2	0,00720	0,001297	0,00222	0,00590	0,00498	69%	0,369	0,184		
	3	0,5	1,5	21											
	4	0,25	1,8	21	2,8	0,01052	0,000966	0,00256	0,00955	0,00796	76%	1,194	0,299		
	5	1	2,8	21	1,4	0,01400	0,001850	0,00753	0,01215	0,00647	46%	0,380	0,380		0,0211
	6	1	3,8	21	2	0,01405	0,000947	0,00759	0,01310	0,00646	46%	0,409	0,409		0,0164
	7	1	4,8	21	3,5	0,01493	0,001593	0,00983	0,01334	0,00510	34%	0,417	0,417		0,0124
	8	1	5,8	21	6,3	0,01515	0,002950	0,00912	0,01220	0,00603	40%	0,381	0,381		0,0079
	9	0,75	6,5	21	10,1	0,01142	0,003770	0,00815	0,00765	0,00327	29%	0,319	0,239		0,0089

ANEXO D

CAMBIOS QUÍMICOS DURANTE LA OXIDACIÓN

Experiencias de Campbell y Wright [60] muestran espectros IR de la carga de asfaltos y de asfalto soplado. Las absorbancias relevantes suceden a las siguientes frecuencias:

- $1,700\text{ cm}^{-1}$ es la frecuencia relacionada con los grupos carbonilo en aldehidos, cetonas y ácidos.
- $1,550 - 1500\text{ cm}^{-1}$ y $1350 - 1300\text{ cm}^{-1}$ es la frecuencia que corresponde a enlaces tipo R-NO₂ que no se observan en la carga ni en el asfalto soplado convencional pero sí se observa en los asfaltos soplados con óxidos de nitrógeno
- $1,300 - 900\text{ cm}^{-1}$ frecuencia de atenuación que se atribuye al incremento en el contenido de asfaltenos.
- $3,500\text{ cm}^{-1}$ relacionada con alcoholes (OH libre)
- $2,700\text{ cm}^{-1}$ relacionado con hidroxilos enlazados

El rango de estudio fue de 625 cm^{-1} hasta 2000 cm^{-1} que es el rango en el que se observan variaciones importantes.

Al comparar la carga contra el asfalto soplado obtenido, se observan cambios sustanciales en el cambio de absorbancia a $1,700\text{ cm}^{-1}$ por el incremento en la formación de grupos carbonilos así como una atenuación en el rango $1,300\text{ cm}^{-1} - 900\text{ cm}^{-1}$ por el incremento en el contenido de asfaltenos.

Una relación directa entre el PA y el cambio en la absorbancia a $1,700\text{ cm}^{-1}$ fue observado.

Por otro lado según el resumen de Vargas y Reyes [22], Lin (1995) concluyó que el envejecimiento de asfaltos convencionales resulta del crecimiento del grupo carbonilo y que esta reacción produce asfaltenos, lo que endurece el material.

Harrington y Ball [61] han publicado un estudio en el que tratan de identificar adicionalmente a los grupos carbonilo, grupos sulfóxido que en la actualidad se reconoce son los grupos que mayormente se forman durante la oxidación del asfalto. Los sulfóxidos fueron determinados en la región $983-1084\text{ cm}^{-1}$ y los carbonilo en el rango $1643-1800\text{ cm}^{-1}$. Oxidando una capa fina de asfalto árabe pesado (Safaniya, de 180/200 PEN, SR) en un horno a 100°C y 130°C las especies conteniendo grupos carbonilo se incrementan con el tiempo de oxidación y con el incremento en la temperatura de oxidación. En cuanto a los grupos sulfóxidos éstos después de un incremento inicial

sustantivo tienden a decrecer y la concentración de sulfóxidos es menor a la mayor temperatura de prueba.

Por otro lado Petersen y otros [62,68,69] han desarrollado una técnica denominada de espectrometría infrarroja diferencial que permite distinguir las bandas espectrales de carbonilo según el compuesto que se encuentren formando, ya sea ácido, anhídrido o cetona empleando un reactivo específico por cada tipo de compuesto que reacciona con éste y destruye la banda del grupo funcional. De esta manera barriendo espectrogramas antes y después de la reacción puede identificarse el compuesto y su concentración. El método se complementa con el uso de tetrahidrofurano como solvente polar para eliminar la interferencia del enlace de hidrógeno de grupos ácidos normalmente presentes en la región carbonilo.

Muchos estudios han ido verificando el hecho de que los principales cambios químicos en la oxidación es la formación de grupos carbonilo los cuales son una mezcla de varias clases de compuestos químicos.

De otros trabajos de Petersen y otros [62] y Dorrance [63] se reconoce que los principales grupos funcionales formados durante la oxidación son sulfóxidos y carbonilos (cetonas y anhídridos).

En el caso de sulfóxidos estos no tienen estabilidad térmica. Se forman rápidamente y alcanzan una concentración de estado estacionario la que es dependiente de la temperatura. Se forman primariamente por la oxidación de dialquil o alquil-aril sulfuros

Los grupos cetónicos se forman primariamente en el carbón alfa de cadenas alquil que están unidas a un anillo aromático por abstracción de un hidrógeno del carbón bencílico

En cuanto a los anhídridos [62,68] se afirma que se forman no vía ácidos carboxílicos sino a través de puentes entre posiciones aromáticas específicas 1,8 de una estructura de anillo naftaleno presentes en la estructura de anillos aromáticos del asfalto. Los anhídridos así formados tienen una extraordinaria estabilidad térmica y no permiten la existencia significativa de los correspondientes ácidos.

Petersen [70] también menciona que los grupos funcionales polares o polarizables con la adición de oxígeno y que están presentes en el asfalto son fenólicos, ácidos carboxílicos, pirrólicos, tipos 2-quinolona y sistema de anillos aromáticos polarizables. Los tipo 2-quinolona realmente enolizan para formar un dímero o un dímero mezclado con los ácidos carboxílicos presentes.

Estudios de oxidación de capa fina a 130°C realizados por Dorrance, Petersen y otros [63] sobre un asfalto de California muestran que el 87% de la oxidación total, medida por la

formación de cetonas ocurre en las fracciones asfaltenos y polar aromáticos del asfalto, que son las fracciones que constituyen la fase dispersa en la microestructura del asfalto (y la cual es la principal responsable del incremento de viscosidad en el asfalto), a pesar de que en este caso sólo constituyen el 46% del asfalto total.

Por otro lado sólo el 13% de la oxidación ocurre en las fracciones de saturados y aromáticos (o nafteno-aromáticos) que comprenden la fase dispersante o solvente a pesar de constituir el 54% del asfalto total.

Un estudio muy interesante de Mill y otros [64] relativo a los patrones de oxidación para asfaltos define y aclara la oxidación a grupos carbonilo y formación de sulfóxidos, así como la razón del bajo efecto de aditivos antioxidantes agregados al asfalto cuando se persigue reducir el envejecimiento del asfalto.

Tres mecanismos han sido propuestos para la oxidación del asfalto: oxidación por radicales libres, fotooxidación y oxidación molecular. Los dos primeros envuelven la participación de radicales libres y son susceptibles a inhibirse por adición de antioxidantes mientras que la oxidación molecular requeriría la remoción de oxígeno reactivo o de los componentes del asfalto reactivos al oxígeno.

Las pruebas de adición de antioxidantes no llevan a una sustancial reducción de la oxidación por lo que la oxidación molecular es el mecanismo principal de oxidación del asfalto.

Se ha demostrado que entre 60°C y 130°C el asfalto no reacciona en ausencia de oxígeno, aunque a partir de los 150°C en similar condición pueden darse reacciones no oxidativas.

Las interacciones de los productos de oxidación con grupos polares en el asfalto lleva a grandes cambios en las propiedades físicas del asfalto (ejemplo viscosidad).

La oxidación de azufre a sulfóxido es fácilmente medible en el espectro IR en la banda alrededor de 1000 cm^{-1}

Los resultados de las pruebas muestran que sólo el azufre de los sulfuros alifáticos es oxidado durante la oxidación térmica pero el azufre tiofénico no es sustantivamente afectado por la oxidación. Esto explica porque curvas de oxidación a sulfóxidos de diferentes asfaltos, son también diferentes, a pesar de tener similar contenido total de azufre, lo que se debe a su diferente distribución de azufre alifático/ aromático.

El mecanismo de oxidación térmica del azufre parece incluir un intermedio peróxido cuya formación es independiente del azufre del asfalto.

La reacción de azufre alifático con el oxígeno es muy rápida. La oxidación continúa después de haberse agotado el azufre alifático para la formación, a partir de allí acelerada,

El mecanismo de oxidación térmica del azufre parece incluir un intermedio peróxido cuya formación es independiente del azufre del asfalto.

La reacción de azufre alifático con el oxígeno es muy rápida. La oxidación continúa después de haberse agotado el azufre alifático para la formación, a partir de allí acelerada, de carbonilos. Esto se explica porque el azufre de sulfuro actúa como un inhibidor redox interno que limita la formación de carbonilos desde el peróxido intermedio.

En el trabajo de Hughes [54] la fracción insolubles en benceno que logró identificar variaba su contenido de oxígeno desde 10,2% hasta 7,6% cuando la temperatura de prueba se variaba desde 260°F hasta 400°F y variaciones en el contenido de azufre desde 1,3% a 1,7% respectivamente lo que demuestra la importancia de la temperatura direccionando las reacciones que cambian las características de las fracciones