

**CONVERSIÓN DE FONDOS DE VACÍO EN CONDICIONES DE CRAQUEO
TÉRMICO**

**SARA DANIELA DÍAZ FIGUERO
RUBÉN CRISTOPHER RODRÍGUEZ CASTILLO**

**UNIVERSIDAD INDUSTRIAL DE SANTANDER
FACULTAD DE INGENIERÍAS FÍSICO-QUÍMICAS
ESCUELA INGENIERÍA QUÍMICA
BUCARAMANGA**

2015

**CONVERSIÓN DE FONDOS DE VACÍO EN CONDICIONES DE CRAQUEO
TÉRMICO**

**SARA DANIELA DÍAZ FIGUEREDO
RUBÉN CRISTOPHER RODRÍGUEZ CASTILLO**

**Trabajo de Grado para optar al título de
Ingeniero Químico**

Director:

Adan Yovani León Bermúdez. Ing. Químico, M.sc.

Co-Director:

Dionisio Laverde. Ing. Metalúrgico, Ph.D.

**UNIVERSIDAD INDUSTRIAL DE SANTANDER
FACULTAD DE INGENIERÍAS FÍSICO-QUÍMICAS
ESCUELA INGENIERÍA QUÍMICA
BUCARAMANGA**

2015

CONTENIDO

	Pág.
INTRODUCCIÓN	12
1. METODOLOGÍA EXPERIMENTAL	16
1.1 Muestras representativas	17
1.2 Análisis Térmico por termogravimetría	17
1.3 Diseño de experimentos	19
1.3.1 Selección de factores y dominio experimental	19
1.3.2 Matriz de experimentos: Diseño factorial 2^3	19
1.3.3 Interpretación de Resultados	20
1.4 Pruebas de reactividad térmica en un reactor Batch	20
1.4.1 Descripción experimental	21
1.5 Correlaciones predictivas para los productos de craqueo térmico	22
2. ANÁLISIS DE RESULTADOS	23
2.2 Análisis Térmico por termogravimetría.	23
2.3 Diseño de experimentos	25
2.3.1 Selección de factores y dominio experimental	26
2.3.2 Matriz de experimentos: Diseño factorial 2^3	26
2.3.3 Interpretación de Resultados	27
2.4 Pruebas de reactividad térmica	27
2.5 Correlaciones predictivas para los productos del craqueo térmico	29
3. CONCLUSIONES	33
4. RECOMENDACIONES	34
REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS	35
BIBLIOGRAFÍA	39
ANEXOS	44

LISTA DE TABLAS

	Pág.
Tabla 1. Métodos ASTM usados para la caracterización de las cargas.....	17
Tabla 2. Factores para el diseño experimental.	19
Tabla 3. Matriz de experimentos.....	20
Tabla 4. Posibles efectos en el diseño de experimentos.	20
Tabla 5. Caracterización fisicoquímica de fondos de vacío.	23
Tabla 6. Temperaturas críticas y Energías de activación.	24
Tabla 7. Niveles de los factores.	26
Tabla 8. Plan de experimentación y respuestas medidas.	26
Tabla 9. Cálculo de los efectos.	27
Tabla 10. Parámetros de evaluación para los modelos.	32
Tabla 11. Modelos cinéticos.....	44
Tabla 12. Resumen cálculos energía de activación.....	45

LISTA DE FIGURAS

	Pág.
Figura 1. Esquema de refinación.	12
Figura 2. Diagrama de bloques de la metodología experimental.	16
Figura 3. Condiciones de TGA.	18
Figura 4. Condiciones del estudio cinético.	18
Figura 5. Diagrama de la separación de productos.	22
Figura 6. Método isotérmico del FV1.	24
Figura 7. Pérdida diferencial de peso de las muestras.	25
Figura 8. Rendimiento de coque, destilados y gases del FV 1.	28
Figura 9. Rendimientos de productos para los fondos de Vacío.	29
Figura 10. Curva de calibración del modelo de coque.	30
Figura 11. Curva de calibración del modelo de destilados.	31
Figura 12. Curva de calibración del modelo de gases.	32
Figura 13. Representación de productos vs T para los fondos de vacío.	46

LISTA DE ANEXOS

	Pág.
ANEXO A: MODELOS CINÉTICOS.....	44
ANEXO B: CÁLCULO DE ENERGÍAS DE ACTIVACIÓN.....	45
ANEXO C: GRÁFICAS DE FORMACIÓN DE PRODUCTOS VS TEMPERATURA PARA LOS FONDOS DE VACÍO.....	46

RESUMEN

TÍTULO: CONVERSIÓN DE FONDOS DE VACÍO EN CONDICIONES DE CRAQUEO TÉRMICO.*

AUTORES: DÍAZ FIGUEREDO SARA DANIELA
RODRÍGUEZ CASTILLO RUBÉN CRISTOPHER**

PALABRAS CLAVE: Fondo de Vacío, reactividad, craqueo térmico, Coque, termogravimetría.

DESCRIPCIÓN:

En el presente trabajo se estudia la reactividad del proceso de craqueo térmico de seis (6) fondos de vacío provenientes de mezclas de crudos Colombianos. Las pruebas de craqueo térmico se realizaron en atmósfera con nitrógeno a 120 psi en el intervalo de temperatura de 430 a 500 °C durante 20 minutos. Las condiciones de temperatura fueron establecidas considerando la máxima conversión fraccional reportada en los ensayos de termogravimetría en el rango de temperatura de 50 a 600 °C con una velocidad de calentamiento constante de 5 °C/min y en atmósfera de nitrógeno con flujo de 50 ml/min. Asimismo, se pudo establecer que las muestras evaluadas muestran dos zonas correspondientes a las zonas de destilación y craqueo térmico. Los productos obtenidos fueron separados en gases, destilados y coque. Los resultados revelan que el comportamiento de la reactividad térmica sobre la composición química es más prominente en los fondos de vacío con mayor contenido de asfaltenos, resinas y aromáticos. Finalmente, se desarrollaron correlaciones para predecir el porcentaje en peso de los productos formados a partir de las propiedades fisicoquímicas de los fondos de vacío como CCR, TBP50, SARA (saturados, aromáticos, resinas y asfaltenos) y densidad. Los resultados proporcionan nuevos conocimientos sobre el efecto de la temperatura y naturaleza de los fondos de vacío en los procesos de conversión térmica.

*Trabajo de grado

**Facultad de Ingenierías Físicoquímicas. Escuela de Ingeniería Química. Director: Adan Yovani León Bermudez, Ing Químico. Codirector: Dionisio Laverde, Ph.D.

ABSTRACT

TITLE: CONVERSION OF VACUUM RESIDUES UNDER THERMAL CRACKING CONDITIONS.*

AUTHORS: DÍAZ FIGUEREDO SARA DANIELA
RODRÍGUEZ CASTILLO RUBÉN CRISTOPHER**

KEYWORDS: Vacuum Residue, reactivity, thermal cracking, Coke, Thermogravimetry. .

DESCRIPTION:

This study focused on the process reactivity of thermal cracking of six (6) vacuum residues from Colombian crude oils mixtures. The thermal cracking experiments were carried out under a nitrogen atmosphere at 120 psi between 430 to 480 °C for 20 minutes. The temperature conditions were established for the maximum fractional conversion reported in thermogravimetry papers with temperatures ranging between 50 to 600°C, a constant heating rate of 5°C/min and a nitrogen flow rate of 50ml/min. The thermogravimetric study indicated two different zones for each vacuum residue corresponding to the distillation zone and thermal craking zone. The obtained products were separated in to gases, distillates and coke. The results indicate that the behavior of thermal reactivity over the chemical composition is most prominent for the vacuum residues with higher content of asphaltenes, aromatics, and resins. Finally some correlations were obtained in order to predict the weight percentage of products from its physical and chemical properties such as CCR, SARA (saturates, aromatics, resins, asphaltenes) and density. The results provide new knowledge of the effect of temperature and the properties of vacuum residues in thermal conversion processes.

*Thesis

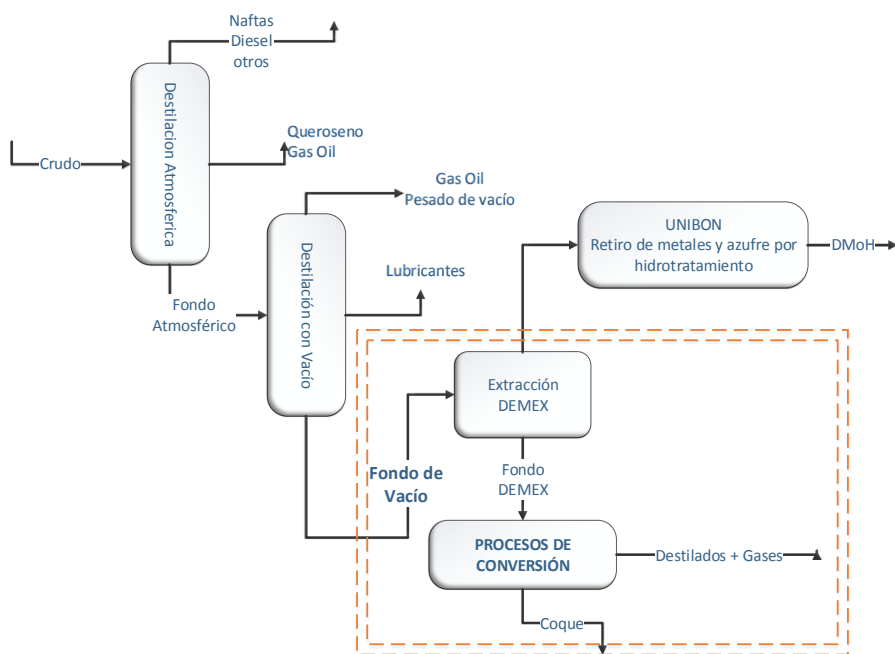
**Physicochemical Engineering Department. Chemical Engineering. Director:.Adan Yovani León Bermúdez, Chemical Engineer Codirector: Dionisio Laverde, Ph.D;.

INTRODUCCIÓN

El aumento de crudos pesados en la dieta de las refinerías ha venido prestando gran atención en la industria petrolera ya que las fracciones pesadas proyectan un alto incremento en la producción de fondos de vacío con cifras cercanas al 50% con respecto al volumen de la carga original [1].

La refinación de petróleo, como se muestra en la figura 1, inicia con un fraccionamiento en las unidades de topping, primero a presión atmosférica con una temperatura de 300 °C y luego con vacío, simulando una temperatura aproximada de 530 °C. De este proceso se obtienen productos de valor como naftas, diesel, gas oil y así mismo una mezcla no destilable llamada **fondo de vacío**. Sin embargo, recientes estudios demuestran que este residuo puede ser tratado mediante procesos de upgrading [2, 3] para generar productos más ligeros y de valor comercial.

Figura 1. Esquema de refinación. Adaptado de Moreno, E. [4]



Reficar S.A en su proyecto de modernización sobre los procesos de ruptura térmica demuestra que la conversión puede incrementarse del 74% al 95% [5]. Este estudio tiene la finalidad de proporcionar nuevos conocimientos sobre el efecto de la temperatura y naturaleza de los fondos de vacío en los procesos de conversión térmica.

Los fondos de vacío se consideran como una mezcla compleja y operacionalmente difícil de procesar; contienen compuestos con un rango de peso molecular desde hidrocarburos parafínicos y naftenicos hasta hidrocarburos aromáticos, además contienen parte de las impurezas presentes en el crudo como S, N y O [6,7,8] y metales como níquel, vanadio, hierro, magnesio y calcio. Considerando el método de separación SARA se puede decir que los fondos de vacío están conformados por 4 clases de familias de componentes o fracciones (saturados, aromaticos, resinas y asfaltenos) [9,10].

Los asfaltenos son compuestos poli aromáticos y poli cíclicos con pesos moleculares entre 1000 y 10000 g/mol [11], solubles en solventes aromáticos como Tolueno, Benceno y Xileno e insolubles en n-alcanos de bajo peso molecular como Heptano y Hexano, debido a la desestabilización de la suspensión con las resinas que actúan como agentes peptizantes [12]. Por otra parte los maltenos (saturados, aromáticos y resinas) son solubles en n-Heptano y pueden dividirse en parafinas, olefinas, naftenos, aromáticos y anillos policondensados con heteroatomos.

El craqueo térmico es un proceso de conversión aplicado en la descomposición de los constituyentes del petróleo a temperaturas superiores de 350°C, por la cual las moléculas de alto peso molecular son convertidas en moléculas de bajo peso molecular. Las reacciones involucran el rompimiento de los enlaces carbono-carbono, donde los constituyentes con elevado punto de ebullición son convertidos en productos de bajo punto de ebullición. Sin embargo, ciertos productos primarios

interactúan formando constituyentes de peso molecular más elevado en comparación con la carga procesada.

Durante los procesos de conversión por craqueo térmico se da lugar a la formación de productos por múltiples reacciones. Por tanto, debido a la complejidad de las cargas pesadas como son los fondos de vacío y al elevado número de estructuras presentes, se producen simultáneamente y secuencialmente un gran número de reacciones químicas de ruptura o descomposición. Por ejemplo, en los compuestos alifáticos las reacciones más probables son la de descomposición y deshidrogenación. Por otra parte los anillos aromáticos y naftenicos con ramificaciones alifáticas por acción de craqueo térmico sufren rompimientos de carbono en las posiciones α y β , dando lugar a la formación de parafinas, oleofinas y aromáticos con cadenas laterales cortas. Entre tanto, los compuestos aromáticos permanecen estables a temperaturas bajas, sin embargo, a altas temperaturas presentan reacciones de deshidrogenación, seguidas de reacciones de condensación, las cuales conducen a núcleos cada vez más complejos hasta formar coque.

La conversión obtenida en procesos de ruptura térmica depende de la severidad en la operación, es decir de la temperatura y el tiempo de reacción. El aumento de la severidad es proporcional a la conversión, sin embargo, está limitada por la formación de coque y la inestabilidad de los productos. [13]

La termogravimetría es una técnica que mide el cambio de masa en función de la temperatura y el tiempo. Es ampliamente utilizada en el análisis térmico para determinar las diferentes zonas de reactividad y los parámetros cinéticos que caracterizan los procesos de craqueo térmico de crudos pesados y sus derivados. Por ejemplo, Guo A. et al [14] y Alvarez E, et al [15], evaluaron la reactividad de fondos de vacío provenientes de crudos pesados y sus fracciones SARA por análisis

termogravimético, los resultados muestran que los rendimientos de coque incrementan en el orden de aromáticos-resinas-asfaltenos, mientras que los saturados se volatilizan casi completamente.

Jaber et al. [16], y Young et al. [17], determinaron los parámetros cinéticos de crudos pesados y arenas bituminosas por análisis termogravimétrico. Los resultados evidenciaron dos regiones que corresponden a las etapas de vaporización de compuestos de bajo peso molecular comprendida en el rango de temperatura entre 50 a 400°C y una descomposición de moléculas menos ligeras por craqueo térmico en el rango de temperatura comprendido entre 400 a 600 °C.

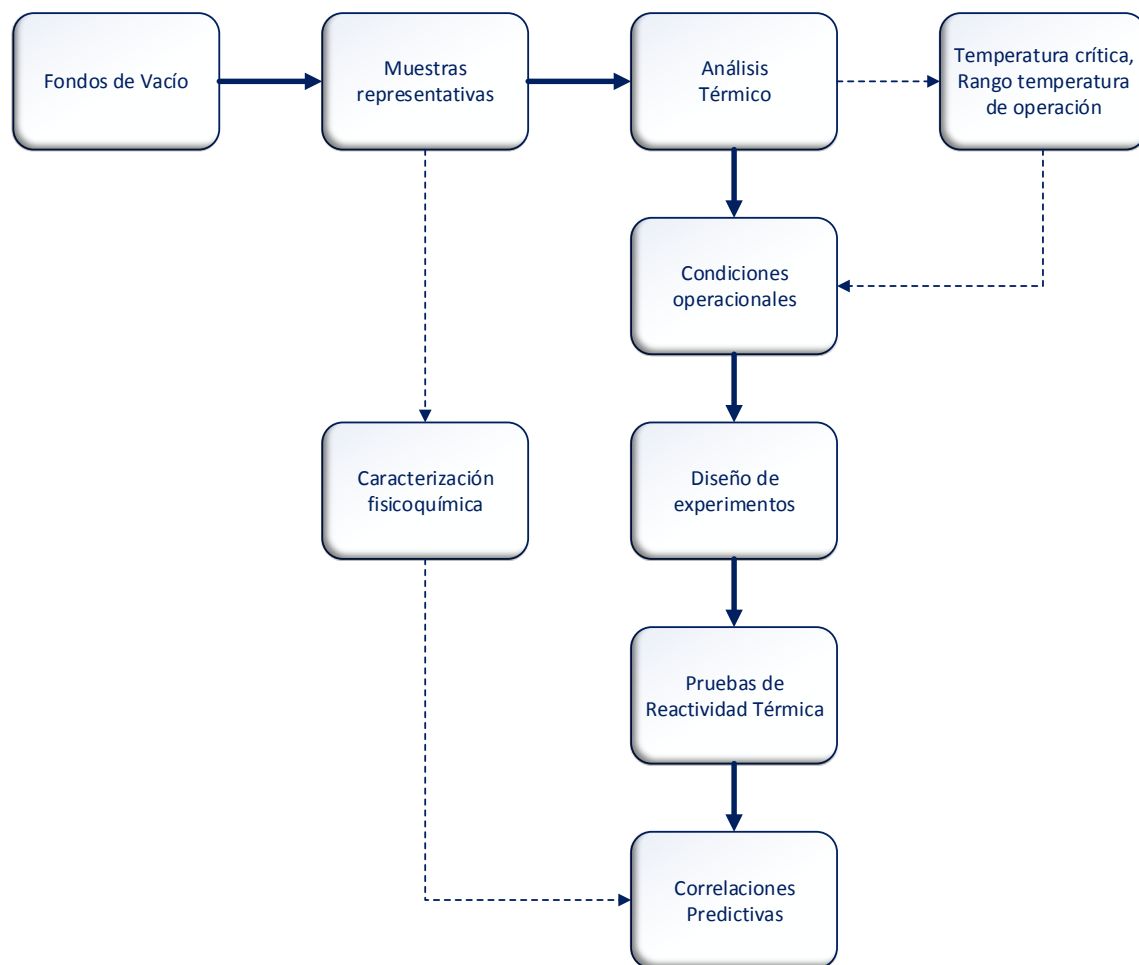
La investigación se desarrolló en 2 etapas: La primera consistió en un análisis termogravimétrico (TGA) con la finalidad de encontrar la zona de mayor reactividad; posteriormente se hicieron las pruebas de craqueo térmico en un intervalo de temperaturas de 430 - 500 °C con una presión de 120 psi. Adicionalmente, se establecieron correlaciones predictivas del rendimiento de coque, destilados y gases a partir de las propiedades fisicoquímicas de los fondos de vacío.

El desarrollo de esta investigación permitirá contribuir al conocimiento del efecto de la temperatura y la naturaleza de los fondos de vacío en los procesos de craqueo térmico y el uso de la técnica de la termogravimetría como herramienta clave para describir procesos de conversión.

1. METODOLOGÍA EXPERIMENTAL

La metodología experimental usada es descrita en la figura 2, inicialmente se seleccionan 6 fondos de vacío de naturaleza diferente, posteriormente se realizan pruebas de termogravimetría con el objetivo de determinar el rango de temperatura dónde ocurre la mayor reactividad, finalmente se realizan las pruebas de craqueo térmico con el objetivo de obtener correlaciones predictivas de la formación de coque, destilados y gases a partir de la caracterización fisicoquímica de los 6 fondos de vacío.

Figura 2. Diagrama de bloques de la metodología experimental.



1.1 Muestras representativas

Para este trabajo se seleccionaron 6 fondos de vacío provenientes de la refinación de mezclas de crudos. La tabla 1 contiene los métodos ASTM usados para la caracterización de estas cargas.

Tabla 1. Métodos ASTM usados para la caracterización de las cargas.

<u>Propiedades fisicoquímicas</u>	<u>Método</u>
Densidad, 15 °C	ASTMD-4052/70
Gravedad, API°	ASTMD-1250
Carbon conradson, CCR (%wt)	ASTMD-4530
Análisis SARA, (%w)	ASTMD-2007
Tbp50, °C	ASTMD-7169

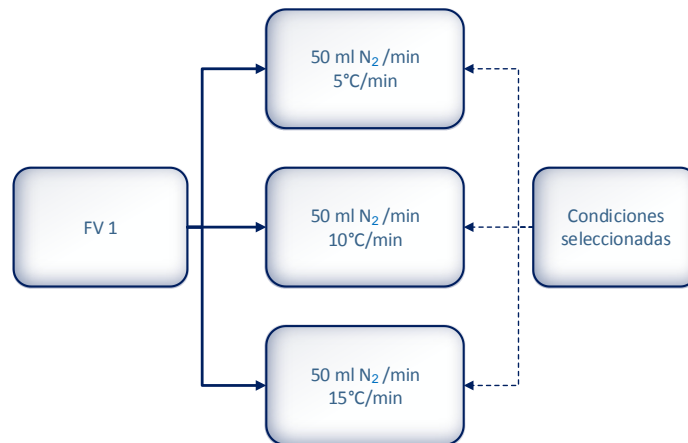
1.2 Análisis Térmico por termogravimetría

Las pruebas de análisis térmico se realizaron en una balanza termogravimétrica TA Instruments TGA/2050. En los ensayos se analizaron cantidades aproximadas de 10 mg de la muestra en estudio. El análisis se llevó a cabo en dos etapas con el objetivo de encontrar la velocidad de calentamiento adecuada para representar las zonas de destilación y craqueo, además de encontrar el rango de temperatura donde ocurre mayor reactividad térmica.

Etapas 1:

La muestra FV1 se somete a tres velocidades de calentamiento como se observa en la figura 3 desde temperatura ambiente hasta 650°C con un flujo de nitrógeno de 50 ml/min.

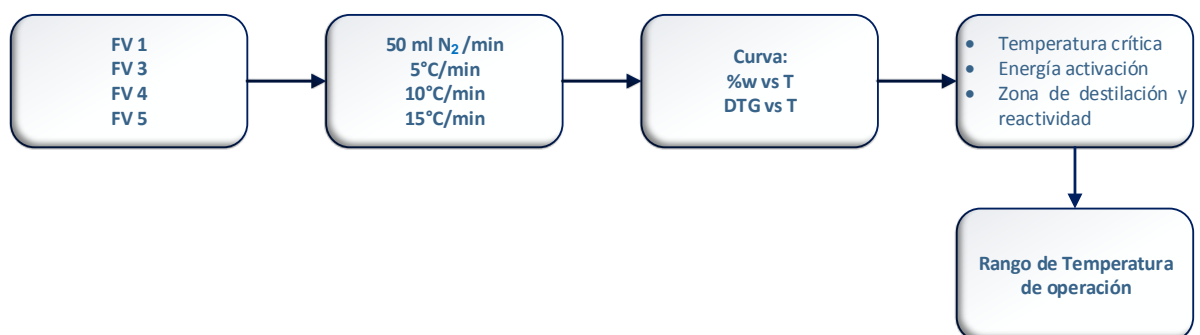
Figura 3. Condiciones de TGA.



Etapa 2:

De la etapa 1 se seleccionan los resultados de pérdida de masa en función de la temperatura que describan las zonas de destilación y reactividad por descomposición térmica, posteriormente se obtiene la temperatura crítica (temperatura a la cual inicia el craqueo de las moléculas) y las energías de activación para las zonas de destilación y reactividad con base en el estudio cinético a modo dinámico para cuatro fondos de vacío (ver figura 4). Finalmente se establece el intervalo de temperatura donde existe mayor conversión.

Figura 4. Condiciones del estudio cinético.



1.3 Diseño de experimentos

Se quiere comprobar el efecto que tienen 3 factores sobre el porcentaje de coque en el craqueo térmico y determinar si existe interacción entre ellos. Para este propósito se seleccionó un diseño de experimentos 2^3 como estrategia experimental [19].

1.3.1 Selección de factores y dominio experimental

Existen diversas variables que afectan la formación de coque, se toma como factores las 3 variables de mayor influencia en el proceso, con dos niveles, uno alto (+) y uno bajo (-) siendo estos los valores mínimo y máximo ajustados para cada factor (ver tabla 2).

Tabla 2. Factores para el diseño experimental.

	<u>Factores</u>
X1:	Temperatura [°C]
X2:	Masa [g]
X3:	Tiempo [min]

1.3.2 Matriz de experimentos: Diseño factorial 2^3

Para conocer el efecto de un factor es suficiente con hacerlo variar entre dos valores, siendo los extremos de su dominio los más adecuados; la variación se debe realizar para cada posible combinación de los factores. Esto permite diferenciar si el efecto depende de qué valor tomen los demás. Las posibles combinaciones se encuentran registradas en el diseño factorial 2^3 de la tabla 3 para un total de 8 pruebas de una sola replica.

Tabla 3. Matriz de experimentos.

	X1	X2	X3
1	-	-	-
2	+	-	-
3	-	+	-
4	+	+	-
5	-	-	+
6	+	-	+
7	-	+	+
8	+	+	+

1.3.3 Interpretación de Resultados

La tabla 4 muestra los posibles efectos de interacción entre los tres factores, Si no existen efectos de interacción significativos, se procede a interpretar los efectos principales.

Tabla 4. Posibles efectos en el diseño de experimentos.

Efecto	
Promedio	b_0
t	b_t
T	b_T
M	b_M
t x T	$b_t \times T$
t x M	$b_t \times M$
T x M	$b_T \times M$
t x T x M	$b_t \times T \times M$

1.4 Pruebas de reactividad térmica en un reactor Batch

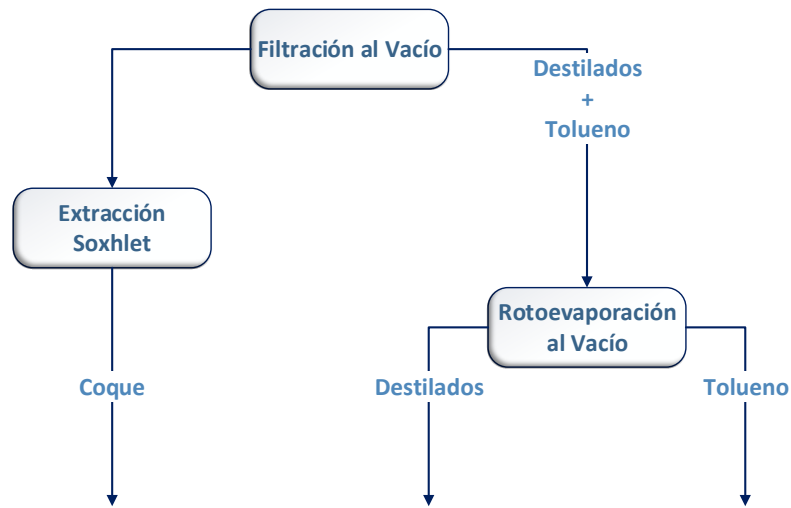
Seis fondos de vacío fueron sometidos a craqueo térmico usando un reactor batch con el objetivo de evaluar la influencia de la temperatura en el proceso.

Considerando el rango de temperatura establecido en la zona de reactividad por termogravimetría, se seleccionaron los valores de temperatura para las pruebas de craqueo térmico en el reactor batch. Los intervalos de tiempo se seleccionaron según bibliografía [20, 21, 22].

1.4.1 Descripción experimental

- **Preparación de muestras:** Se realiza el pesaje y registro correspondiente de la muestra para cada prueba haciendo uso de una balanza analítica.
- **Craqueo Térmico:** En las pruebas se dispone de un reactor batch tipo autoclave, el cual se presuriza con N₂ a 120 psi. Las reacciones se llevan a cabo a 430, 445, 460, 480, y 500°C durante 20 min; posteriormente se realiza un enfriamiento hasta temperatura ambiente.
- **Desmote y limpieza del reactor:** Se realiza la extracción de los gases del reactor, seguidamente se registra el peso final de la muestra, y finalmente se extrae el material condensado lavándolo con Tolueno.
- **Separación de productos:** El procedimiento llevado a cabo se muestra en la figura 5. Donde se filtra al vacío la muestra que se extrae del reactor para separar el coque y los destilados solubles en Tolueno. Luego, el coque formado es purificado mediante una extracción Soxhlet y por último los destilados y el tolueno son Rotoevaporados al vacío para obtener destilados puros y realizar el respectivo balance de masa.

Figura 5. Diagrama de la separación de productos.



1.5 Correlaciones predictivas para los productos de craqueo térmico

Las correlaciones predictivas para la formación de coque, destilados, y gases se obtuvieron a partir de los resultados obtenidos, las propiedades fisicoquímicas de los fondos de vacío y la temperatura usada en las pruebas de craqueo térmico, mediante regresión lineal múltiple con el Software Statgraphics Centurion XVI [23].

2. ANÁLISIS DE RESULTADOS

2.1 Caracterización de los fondos de vacío.

La tabla 5 muestra la caracterización de los 6 fondos de vacío utilizados en las pruebas de craqueo térmico.

Tabla 5. Caracterización fisicoquímica de fondos de vacío.

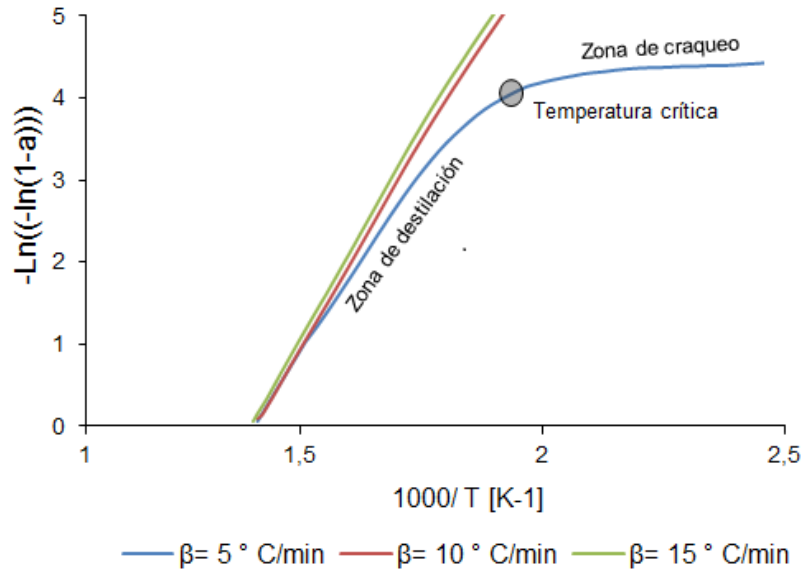
Propiedades fisicoquímicas	FV 1	FV 2	FV 3	FV 4	FV 5	FV 6
Densidad, 15 °C	1.02	1.03	1.06	1.03	1.01	1.02
Gravedad, API°	7.5	6.5	2.3	5.5	9.0	7.4
Carbon conradson, CCR (%wt)	21	20	35	33	17	20
Saturados, (%w)	5	12	13	3	16	11
Aromaticos, (%w)	56	46	41	34	42	48
Resinas, (%w)	26	37	20	33	33	31
Asfaltenos, (%w)	13	5	26	30	9	11
Tbp50, °C	669	663	707	747	638	682

2.2 Análisis Térmico por termogravimetría.

Etapa1

En la figura 6 se evidencian las zonas de destilación y de craqueo obtenidas a partir del estudio cinético de modo dinámico realizado a velocidades de calentamiento de 5, 10, y 15°C/min. Se evaluaron 7 modelos cinéticos (Anexo A), siendo el modelo de primer orden el que mejor se ajustó a los datos. Los resultados evidencian que el mejor comportamiento de la curva se obtiene a una velocidad de calentamiento de 5 °C/min. Los resultados obtenidos son similares a los reportados por Aijun Guo, et al. [14].

Figura 6. Método isotérmico del FV1.



Etapa 2

En la tabla 6 se reportan las energías de activación y temperaturas críticas para cada fondo de vacío en estudio. Se evidencia que la zona de craqueo tiene energías de activación mayores debido al fraccionamiento de las moléculas más pesadas. Los resultados obtenidos tienen valores cercanos a los reportados por Jaber et al. [16]. Se asumió que en el TGA ocurre una degradación irreversible de primer orden, donde la constante de velocidad de reacción es representada por la ecuación de Arrhenius. El procedimiento matemático usado se muestra en el Anexo B.

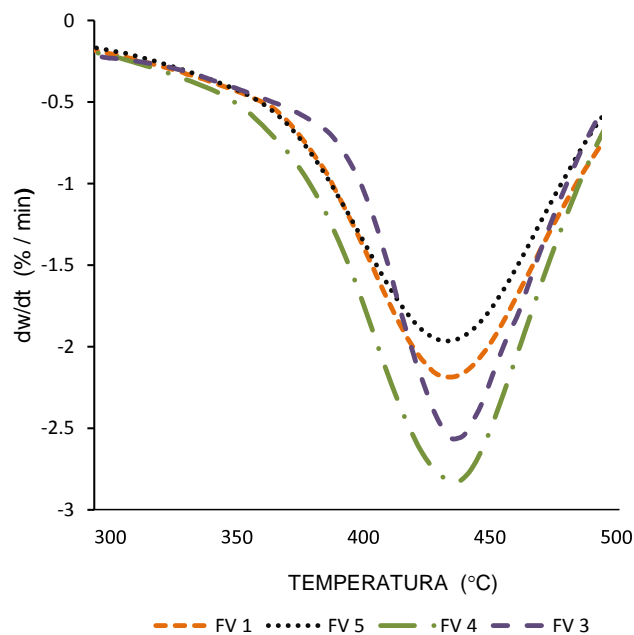
Tabla 6. Temperaturas críticas y Energías de activación.

Fondo de vacío	Tc [°C]	E1[kJ/mol]	E2[kJ/mol]
1	235	29	58
3	325	23	69
4	220	26	62
5	210	24	53

E1:Ea Zona Destilación ; E2:Ea Zona Craqueo

En la figura 7 se evidencia que existen 2 etapas de descomposición, la primera corresponde a la evaporación de compuestos livianos la cual va hasta 350°C aproximadamente. En la segunda etapa se lleva a cabo la degradación térmica de compuestos de menor a mayor peso molecular [18]. En vista de los resultados, se concluye de la gráfica que la zona de mayor reactividad está comprendida entre 400°C a 500°C.

Figura 7. Pérdida diferencial de peso de las muestras.



2.3 Diseño de experimentos

Se quiere comprobar el efecto que tienen 3 factores sobre el porcentaje de formación de coque en el craqueo térmico de fondos de vacío y descubrir si estos interactúan entre ellos. Se escogió realizar un diseño de experimentos 2^3 como estrategia experimental.

2.3.1 Selección de factores y dominio experimental

La tabla 7 muestra las 3 variables de mayor influencia en la formación de coque, para comprobar el efecto que tienen estos factores se seleccionaron dos niveles, uno alto (+) y uno bajo (-) siendo estos los valores mínimo y máximo que pueden tomar.

Tabla 7. Niveles de los factores.

	Factores	Dominio Experimental	
		Nivel (-)	Nivel (+)
X1:	Temperatura [°C]	430	460
X2:	Masa [g]	5	10
X3:	Tiempo [min]	20	50

2.3.2 Matriz de experimentos: Diseño factorial 2³

Para conocer el efecto de un factor es suficiente con hacerlo variar entre dos valores, siendo los extremos de su dominio los más adecuados; la variación se debe realizar para cada posible combinación de los factores restantes. Las posibles combinaciones se encuentran registradas en la tabla 8 para un total de 8 corridas de una sola replica.

Tabla 8. Plan de experimentación y respuestas medidas.

Plan de Experimentación			Respuesta
T [°C]	Masa [g]	Tiempo [min]	% Coque
430	5	20	13
460	5	20	32
430	10	20	18
460	10	20	31
430	5	50	25
460	5	50	44
430	10	50	18
460	10	50	40

2.3.3 Interpretación de Resultados

La interacción de los 3 factores se muestra en la tabla 9.

Tabla 9. Cálculo de los efectos.

Efecto		Valor
Promedio	b_0	27,5
t	b_t	8,1
T	b_T	18,0
M	b_M	-1,7
t x T	$b_t \times T$	2,2
t x M	$b_t \times M$	-4,2
T x M	$b_T \times M$	-0,8
t x T x M	$b_t \times T \times M$	2,5

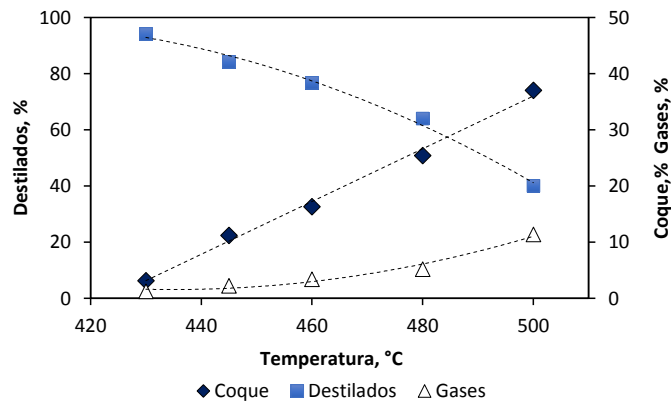
Se concluye que de los tres factores el que provoca mayor porcentaje de coque es la variación de la temperatura (b_T). El tiempo (b_t) y la masa (b_M) son factores de menor influencia.

2.4 Pruebas de reactividad térmica.

En la figura 8 se muestra el comportamiento de los tres productos obtenidos del craqueo térmico para el FV1 en función de la temperatura, las gráficas de los 5 fondos restantes se muestran en el Anexo C. Los resultados obtenidos evidencian que el rendimiento de coque incrementa con el aumento de la temperatura, mostrando una tendencia casi lineal. Las resinas y asfaltenos presentan un aporte significativo para temperaturas menores a 450°C como lo reporta Jiménez. [24]. Así mismo estos producen mayores rendimientos de coque a altas temperaturas o condiciones de severidad. La disminución en el rendimiento de destilados con el aumento de la temperatura se debe a su transformación en gases y coque [22]. Lo

anterior explica el comportamiento ascendente de formación de gas con el aumento de la temperatura.

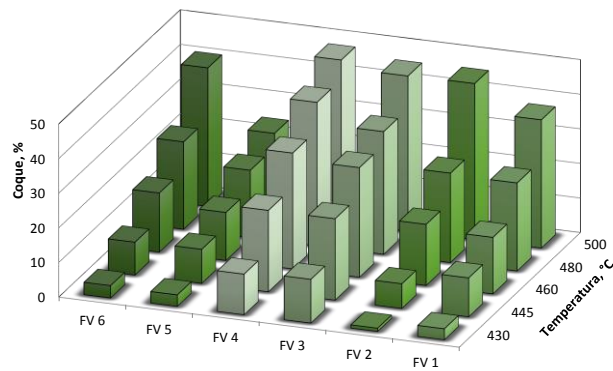
Figura 8. Rendimiento de coque, destilados y gases del FV 1.



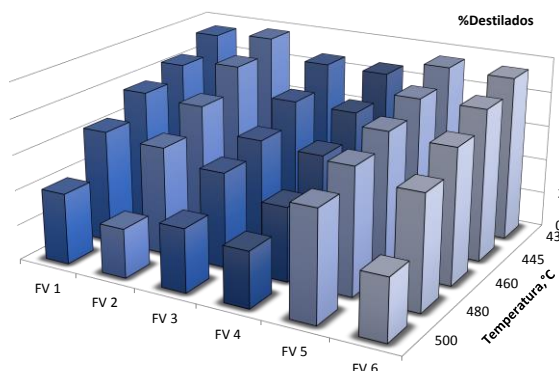
En la figura 9 se muestra los rendimientos de los 6 fondos de vacío respectivamente. De esta se puede inferir:

- El FV3 y FV4 tienen un rendimiento considerable de coque a 430° y 445°C con respecto de los demás FV, podemos atribuir este resultado a que tienen los mayores porcentajes de asfaltenos.
- El FV2 alcanzó el mismo porcentaje en coque que el FV3 a 500°C. Teniendo en cuenta su bajo contenido en asfaltenos, la formación de coque se atribuye al alto contenido de resinas y aromáticos. Rahimi P. [25].

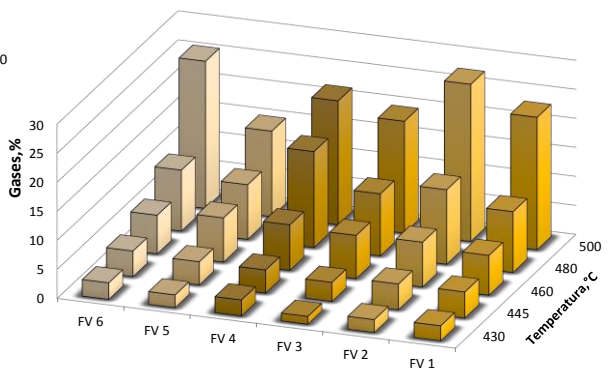
Figura 9. Rendimientos de productos para los fondos de Vacío



a) Coque



b) Destilados



c) Gases

2.5 Correlaciones predictivas para los productos del craqueo térmico

Las correlaciones para la predicción de productos del craqueo térmico (coque, destilados, gases) fueron generadas a partir de la caracterización fisicoquímica y de los resultados obtenidos en las pruebas de laboratorio, usando el Software Statgraphics Centurion XVI [23].

La generación del modelo se realizó con treinta valores, 25 de calibración y 5 aleatorios de validación para cada modelo. Se obtienen 3 modelos seleccionando

las 4 propiedades fisicoquímicas de los fondos de vacío que tengan mayor probabilidad para obtener alta correlación de los datos.

La formación de coque para diferentes condiciones de severidad se ajusta con la siguiente expresión:

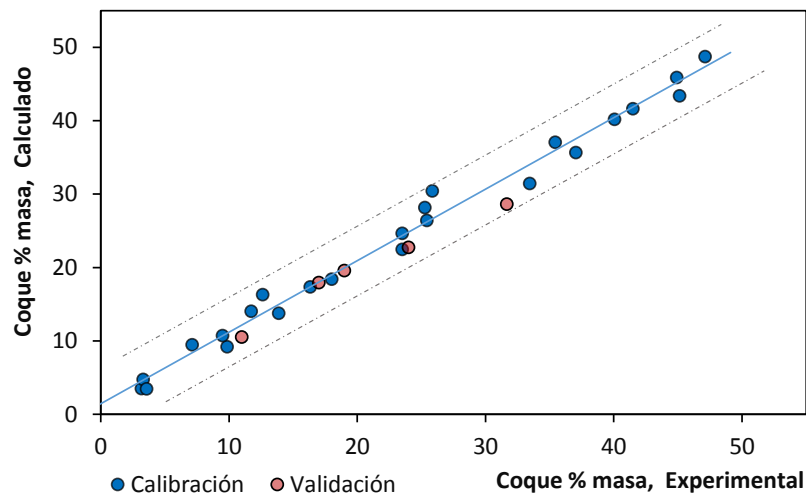
$$\% \text{Coque} = m * T + a ; \quad EC.1$$

$$T[=] \text{ } ^\circ\text{C}; \quad m, a \text{ } f(\text{Tbp50}, \text{CCR}, \text{SAT}, \text{ASP})$$

$$a = 785.3 - 1.44 * \text{Tbp50} - 12.24 * \text{CCR} + 5.3 * \text{SAT} + 15.7 * \text{ASP}; \quad EC.2$$

$$m = -1.8 + 0.0033 * \text{Tbp50} + 0.029 * \text{CCR} - 0.0115 * \text{SAT} - 0.035 * \text{ASP}; \quad EC.3$$

Figura 10. Curva de calibración del modelo de coque.



La formación de destilados para diferentes condiciones de severidad se ajusta con la siguiente expresión:

$$\% \text{Destilados} = b * T^2 + c * T + d ; \quad EC.4$$

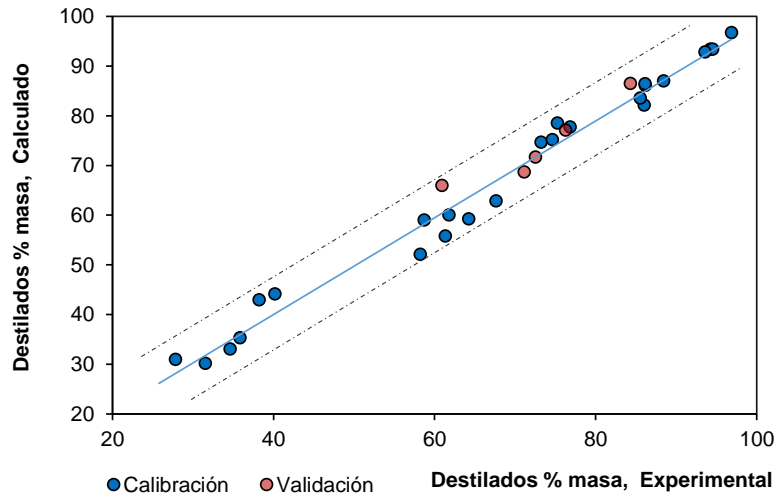
$$T[=] \text{ } ^\circ\text{C}; \quad b, c, d \text{ } f(\text{Tbp50}, \text{CCR}, \text{API}, \text{RES})$$

$$b = 0,06 + 0,0062 * \text{API} + 0,00356 * \text{CCR} - 0,00030 * \text{TB50} + 0,0006 * \text{RES}; \quad EC.5$$

$$c = -53,67 - 3,25 * \text{CCR} - 0,570 * \text{RES} - 5,66 * \text{API} + 0,274 * \text{TB50}; \quad EC.6$$

$$d = 12012,5 + 1283,15 * API + 737,9 * CCR - 61,81 * TB50 + 133,9 * RES; \quad EC.7$$

Figura 11. Curva de calibración del modelo de destilados.



La formación de gases para diferentes condiciones de severidad se ajusta con la siguiente expresión:

$$\%Gases = e * T^2 + f * T + g; \quad EC.8$$

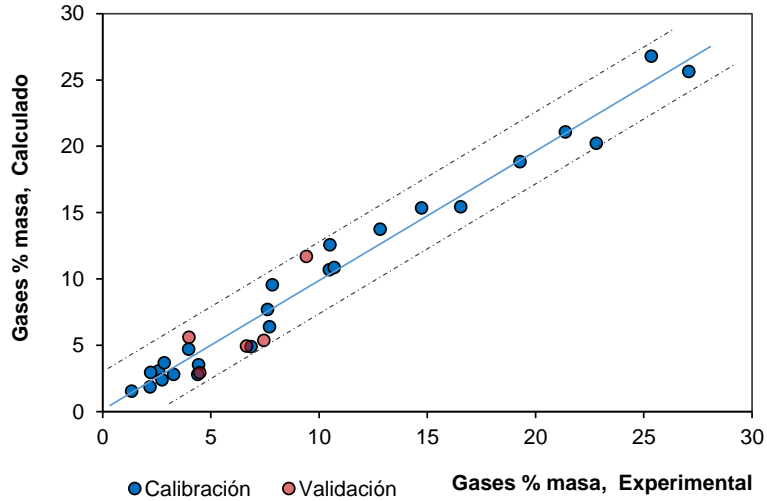
$$T[=] \text{ } ^\circ\text{C}; \quad e, f, g \text{ } f(Tbp50, API, RES, ASP)$$

$$e = -0.08 + 0.00016 * Tb50 + 0.000015 * API - 0.0004 * RES - 0.00076 * ASP; EC.9$$

$$f = 72.9 - 0.144 * Tb50 - 0.0236 * API + 0.402 * RES + 0.7 * ASP; \quad EC.10$$

$$g = -16600.8 + 32.8 * Tb50 + 7.55 * API - 92.67 * RES - 159.5 * ASP; \quad EC.11$$

Figura 12. Curva de calibración del modelo de gases.



La tabla 10 señala los parámetros que permiten evaluar la factibilidad de los modelos.

Tabla 10. Parámetros de evaluación para los modelos.

	Coque	Destilados	Gases
Desviación estandar	1.81	2.95	1.13
R ²	0.99	0.98	0.98

Los resultados de validación permiten evidenciar que las correlaciones propuestas muestran resultados satisfactorios en el proceso de craqueo térmico de fondos de vacío. Adicionalmente, los resultados permiten ampliar el comportamiento de las cargas más pesadas del petróleo en los procesos de conversión térmica a partir de su naturaleza.

3. CONCLUSIONES

La termogravimetría se consolidó como una alternativa importante en el estudio cinético de la reactividad térmica de fondos de vacío, ya que se obtienen resultados favorables a partir de pequeñas cantidades de muestra en cortos periodos de tiempo.

Se evidencia que la formación de coque depende principalmente de la fracción de asfaltenos a temperaturas menores de 450 °C, sin embargo, las fracciones de aromáticos y resinas tienen un importante aporte a temperaturas superiores.

Se obtuvieron modelos satisfactorios para la predicción aproximada de coque, destilados y gases de fondos de vacío de naturaleza diferente en función de las propiedades fisicoquímicas CCR, ASP, TBP50, RES, API y SAT para un intervalo de temperatura de 430- 500°C, con una desviación estándar menor a 3.

4. RECOMENDACIONES

Se recomienda ampliar el número de pruebas para extender el intervalo de predicción de las correlaciones con nuevas cargas de naturaleza similar.

REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] Stratiev. D, Dinkov. R, Petkov. K, Stanulov. K. Evaluation of crude oil quality. En: Petroleum& Coal. 2010, no. 52, p. 35-43.
- [2] Hedrick, B.W; seibert, K.D and crewe, C. A New Approach to Heavy Oil and Bitumen Upgrading. 2006.
- [3] Mohammad Farhat Ali, Saeed Abbas. A review of methods for the demetallization of residual fuel oils. Fuel Processing Technology 87 (2006) 573–584.
- [4] Moreno, E. Aplicación de resonancia magnética nuclear para la caracterización de fracciones pesadas del petróleo en el proceso de desasfaltado por extracción (DEMEX). Tesis doctoral. Bogotá. Universidad Nacional de Colombia, Cundinamarca; 2011.
- [5] Proyecto de expansión (2015, 15 de Abril). Refinería de Cartagena S.A. www.reficar.com.co.
- [6] Andersen, S. and Birdi, K. Influence of Temperature and solvent on the precipitation of asphaltenes. En: Fuel Science and Technology International. 1990, vol. 8, no. 6, p. 593 – 615.
- [7] Suoqi Zhao, Renan Wang, and Shixioing Lin. High – Pressure Phase Behavior and Equilibria for Chinese Petroleum Residua and Light Hydrocarbon Systems. Part I. Petroleum Science and Technology of 2006, vol. 24, p. 285 – 295.

- [8] Suoqi Zhao, Renan Wang, and Shixioing Lin. High – Pressure Phase Behavior and Equilibria for Chinese Petroleum Residua and Light Hydrocarbon Systems. Part II. *Petroleum Science and Technology* of 2006, vol. 24, p. 297 – 318.
- [9] ASTM D-3279. Standard Test Method for n-Heptane Insoluble. 1990.
- [10] Bonilla, H., “Análisis SARA (Saturados, Aromáticos, Resinas, Asfaltenos) para Petróleo y Bitúmen de rocas sedimentarias, INGEOMINAS.
- [11] UL-Hasan, M., Nahid. D, S., and Arab, M., Separation and Characterization of Asphaltenes from Saudi Arabian Crudes, En: *Fuel*. 1988, no. 67, p. 1131-1134.
- [12] Alayon Mario. Asfaltenos ocurrencia y floculación. Universidad de los Andes. Ingeniería Química. Mérida, Venezuela. 2004.
- [13] Benito, Ana M; Martínez, Maria T; Fernandez, Isaias and MIRANDA, Jose L. “Visbreaking of asphaltenic coal residua”. En: *Fuel*. 1995, vol. 74, no. 6, p. 922-927.
- [14] AijunGuo, Xuejun Zhang, Zongxian Wang. Simulated delayed coking characteristics of petroleum residues and fractions by thermogravimetry. En: *Fuel processing technology*. 2008, no. 89, p. 643- 650.
- [15] Alvarez E. et al. Pyrolysis kinetics of atmospheric residue and its SARA fractions. En: *Fuel*. 2011, no. 90, p. 3602-3607.
- [16] J.O. Jaber, S.D. Probert. Non-isothermal thermogravimetry and decomposition kinetics of two Jordanian oil shales under different processing conditions. En: *Fuel*. 2000, no. 63, p. 57–70.

- [17] Young Cheol Park, Jin-Young Paek, Dal-HeeBae, and Dowon Shun. Study of pyrolysis kinetics of Alberta oil sand by thermogravimetric analysis. Korean J. Chem. Eng. 2009, vol. 6, p. 1608-1612.
- [18] Leon B., Adán Yovani. Estimación del Rendimiento del Desasfaltado de Fondos de Vacío basado en la Ecuación de Estado de Peng – Robinson y la Técnica de Quimiometría. Tesis de maestría. Bucaramanga: Universidad Industrial de Santander, 2009. 87 p.
- [19] Ferré Joan. El diseño factorial completo 2^k . Grupo de Quimiometría y Cualimetría. Universidad Rovira i Virgili, Tarragona.
- [20] Cabrera, E. et al. Conversión de fondos de vacío de petróleo a semicoque. Química de recursos Energéticos y Medio Ambiente. Universidad de Antioquia. Medellín, Colombia. 2008.
- [21] Hauser André, et al. Study on thermal of Kuwait heavy oil (vacuum residue) and its SARA fractions by NMR spectroscopy. En: Energy and fuels. 2014, p. 4321-4332.
- [22] Yasar M., Trauth Daniel y Klein M.T. Asphaltene and resid pyrolysis 2: The effect of reaction environmente on pathways and selectivities. University of Delaware. Newark, Delaware.
- [23] Software Statgraphics Centurion XVI. 2015, 10 de Abril. www.statgraphics.net
- [24] Jiménez I. Fabiola. Caracterización de asfaltenos por descomposición térmica Universidad Rey Juan Carlos, España. 2010.

- [25] Rahimi P.M. et al. Correlation of chemical composition of extra heavy oils with incipient coke formation using hot-stage microscopy. National centre for upgrading technology. San Donato Milanese, Italy.

BIBLIOGRAFÍA

Aijun Guo, Xuejun Zhang, Zongxian Wang. Simulated delayed coking characteristics of petroleum residues and fractions by thermogravimetry. En: Fuel processing technology. 2008, no. 89, p. 643- 650

Alayon Mario. Asfaltenos ocurrencia y floculación. Universidad de los Andes. Ingeniería Química. Mérida, Venezuela. 2004

Alvarez E., et al. Pyrolysis kinetics of atmospheric residue and its SARA fractions. En: Fuel. 2011, no. 90, p. 3602-3607

Andersen, S. y Birdi, K. Influence of Temperature and solvent on the precipitation of asphaltenes. En: Fuel Science and Technology International. 1990, vol. 8, No. 6, p. 593 – 615.

Benito, Ana M; Martínez, Maria T; Fernandez, Isaias and MIRANDA, Jose L. "Visbreaking of asphaltenic coal residua". En: Fuel. 1995, vol. 74, no. 6, p. 922-927.

Carrillo, J.A y Corredor, J. L. Conversión térmica profunda de un aceite desmetalizado. Instituto Colombiano del Petróleo-Ecopetrol, S.A.

Curtis C., Decoster E., Guzman-Garcia A., Huggins C., Yacimientos de petróleo pesado. En: Oilfield Review. 2002-2003, p. 32-55

Cabrera, E. et al. Conversión de fondos de vacío de petróleo a semicoque. Química de recursos Energéticos y Medio Ambiente. Universidad de Antioquia. Medellín, Colombia. 2008.

Ghasemi H. High temperature sulfidation of carbon steel heater tubes in gas condensate containing sulfur compounds. En: Fuel. November, 2010.

Gonclaves M. et al. Knowledge of petroleum heavy residue potential as feedstock in refining process using thermogravimetry. En: Fuel. January, 2010, no. 91, p. 983-987.

Hauser André, et al. Study on thermal of Kuwait heavy oil (vacuum residue) and its SARA fractions by NMR spectroscopy. En: Energy and fuels. 2014, p. 4321-4332.

Hedrick, B.W; seibert, K.D and crewe, C. A New Approach to Heavy Oil and Bitumen Upgrading. 2006.

J.O. Jaber, S.D. Probert. Non-isothermal thermogravimetry and decomposition kinetics of two Jordanian oil shales under different processing conditions. En: Fuel Processing Technology. 2000, p. 57–70.

Leon B., Adán Yovani. Estimación del Rendimiento del Desasfaltado de Fondos de Vacío basado en la Ecuación de Estado de Peng – Robinson y la Técnica de Quimiometría. Tesis de maestría. Bucaramanga: Universidad Industrial de Santander, 2009. 87 p.

Leon B., et al. Estudio de la reactividad del craqueo térmico de un fondo de vacío típico de Colombia y sus fracciones, usando análisis termogravimétrico y extracción supercrítica. Universidad Industrial de Santander. Ingeniería Química. 2014

Moreno, Eliseo. Aplicación de resonancia magnética nuclear para la caracterización de fracciones pesadas del petróleo en el proceso de desasfaltado por extracción (DEMEX). Tesis doctoral. Bogotá: Universidad Nacional de Colombia, Cundinamarca; 2011.

Meléndez L. et al. Prediction of the SARA analysis of colombian crude oils using ATR-FTIR spectroscopy and chemometric methods. En: Petroleum Science and Engineering. 2012, p. 56-60.

Mohammad Farhat Ali, Saeed Abbas. A review of methods for the demetallization of residual fuel oils. Fuel Processing Technology 87 (2006) 573–584

Proyecto de expansión (2015, 15 de Abril). Refinería de Cartagena S.A. www.reficar.com.co.

P. Pereira, L. Zacarías, J. Guitián, R.BSOLARI PDVSA - Intevep; D. de Haseth Isla Refinery, Curaçao ; E. Houde, UOP; H Feintuch, Foster Wheeler, “Increasing resid conversion at Curaçao refinery”. PTQ WINTER 29-37 (1998/99).

Rangel B., Diana Carolina y Motta R.,. Maria Lucía. Fraccionamiento por destilación molecular y caracterización de fondos de vacío de crudos colombianos. Trabajo de

grado de Ingeniería Química. Bucaramanaga: Universidad Industrial de Santander , 2006. 66 p.

Rahimi P.M. et al. Correlation of chemical composition of extra heavy oils with incipient coke formation using hot-stage microscopy. National centre for upgrading technology. San Donato Milanese, Italy.

Riazi R. M. Characterization and properties of petroleum fractions. 1^{er} ed. Kuwait; 2005.

Sánchez S.; Ancheyta J. y McCaffrey W. Comparison of probability distribution functions for fitting distillation curves of petroleum. En: Energy & Fuels. June, 2007, no. 21, p. 2955-2963.

Sanfilippo, Domenico. Bottom of the Barrel Technology within Refining Extracting Additional Value from Oil Feedstocks from San Donato Milanese. Italy. 2009.

Sbirrazzuoli N. et al. Integral, differential and advanced isoconversional methods complex mechanisms and isothermal predicted conversion-time curves. En: Chemometrics and Intelligent Laboratory Systems. 2009, no. 96, p. 219-226.

Stratiev. D, Dinkov. R, Petkov. K, Stanulov. K. Evaluation of crude oil quality. En: Petroleum & Coal. 2010, no. 52, p. 35-43

Suoqi Zhao, Renan Wang, and Shixioing Lin. High – Pressure Phase Behavior and Equilibria for Chinese Petroleum Residua and Light Hydrocarbon Systems. Part I. *Petroleum Science and Technology*. 2006, vol. 24, p. 285 – 295.

Suoqi Zhao, Renan Wang, and Shixioing Lin. High – Pressure Phase Behavior and Equilibria for Chinese Petroleum Residua and Light Hydrocarbon Systems. Part II. *Petroleum Science and Technology*. 2006. vol. 24, p. 297 – 318.

Vargas Gloria E. Predicción del análisis SARA de fondos de vacío colombianos utilizando espectroscopía fotoacústica en el infrarrojo medio y métodos quimiométricos. Trabajo de grado de Química. Bucaramanga: Universidad Industrial de Santander, 2011. 99 p.

UL-Hasan, M.; Nahid. D, S. Y Arab, M., Separation and Characterization of Asphaltenes from Saudi Arabian Crudes, En: *Fuel*, 1988, no. 67, p. 1131-1134

Yasar M., Trauth Daniel y Klein M.T. Asphaltene and resid pyrolysis 2: The effect of reaction environmente on pathways and selectivities. University of Delaware. Newark, Delaware.

Z. Friedman, Petrocontrol, W. A. Kuijl, RUHR-OL, K. Wolfsgruber, Maraven S.A., “Visbreaker monitoring for maximum conversion”. Paper presented at the PDVSA Deep Conversion workshop, June, Corpus Christi (1993).

ANEXOS
ANEXO A. MODELOS CINÉTICOS

Tabla 11. Modelos cinéticos.

Modelo	f(α)	g(α)
Unidimensional	(α^2)	$1/2 \alpha$
Tridimensional	$(1-(1-\alpha)^{1/3})^2$	$(3/2)(1-\alpha)^{2/3}[1-(1-\alpha)^{1/3}]^{-1}$
Ginstling-Brounshtein	$1-(2/3) \alpha -(1-\alpha)^{2/3}$	$(3/2)[(1-\alpha)^{-1/3}-1]-1$
Contracción de área	$1-(1-\alpha)^{1/2}$	$2(1-\alpha)^{1/2}$
Contracción de volumen	$1-(1-\alpha)^{1/3}$	$3(1-\alpha)^{2/3}$
Segundo orden	$((1-\alpha)^{-1})-1$	$(1-\alpha)^2$
Primer orden	$-\ln(1-\alpha)$	$1-\alpha$
Avrami –Erofe´ev	$(-\ln(1-\alpha))^{1/2}$	$2(1-\alpha)[-\ln(1-\alpha)]^{1/2}$
Avrami –Erofe´ev	$(-\ln(1-\alpha))^{1/3}$	$3(1-\alpha)[-\ln(1-\alpha)]^{2/3}$
Avrami –Erofe´ev	$(-\ln(1-\alpha))^{1/4}$	$4(1-\alpha)[-\ln(1-\alpha)]^{3/4}$
Bidimensional	$((1-\alpha) \cdot \ln(1-\alpha) + \alpha)$	$[-\ln(1-\alpha)]^{-1}$
Ley de Potencia	$(\alpha^{1/n})$	$n\alpha^{(n-1)/n}$

ANEXO B CÁLCULO DE ENERGÍAS DE ACTIVACIÓN

Asumiendo una degradación irreversible de primer orden durante las pruebas de TGA representada por:

$$\frac{dX}{dt} = k(1 - X) \quad EC. B1$$

Haciendo uso de la ecuación de Arrhenius para representar la velocidad de degradación

$$k = A \exp(-E/RT) \quad k: \text{Velocidad de degradación} \quad EC. B2$$

Según **Jaber** [18], Para parámetros cinéticos no isotérmicos con una velocidad de calentamiento constante [$h = 5 \text{ }^\circ\text{C/min}$] durante las pruebas de TGA, se integra la ecuación (1) asumiendo una reacción de primer orden donde se obtiene la ecuación (3).

$$\ln[-\ln(1 - X)] = \ln \left[\frac{ART^2}{hE} \left(1 - \frac{2RT}{E} \right) \right] - \frac{E}{RT} \quad EC. B3$$

Graficando $\ln[-\ln(1 - X)]$ vs $1/T$ resulta una función lineal en donde la pendiente representa $-E/R$ siendo R la constante universal de los gases $R = 8,314472 * 10^{-3} \frac{\text{kJ}}{\text{K} * \text{mol}}$; despejando de la pendiente se obtiene la energía de activación para la zona de destilación y craqueo de cada muestra.

Tabla 12. Resumen cálculos energía de activación.

	Zona destilación			Zona craqueo		
	Valor pendiente	R ²	E[kJ/mol]	valor pendiente	R ²	E[kJ/mol]
FV 1	2543	0.9832	29	7011	0.999	58
FV 3	2715	0.9896	23	8263	0.9614	69
FV 4	3167	0.9881	26	7441	0.9974	62
FV 5	2894	0.9837	24	6336	0.9952	53

ANEXO C GRÁFICAS DE FORMACIÓN DE PRODUCTOS VS TEMPERATURA PARA LOS FONDOS DE VACÍO

Figura 13. Representación de productos vs T para los fondos de vacío.

