

**EFFECTO DE LAS CONDICIONES DE HIDROCONVERSIÓN EN LA
REACTIVIDAD DE FONDOS DE VACÍO**

**DIANA LINETH MENDOZA CAÑAS
JHON ORLANDO ESPINOSA MANDUANO**

**UNIVERSIDAD INDUSTRIAL DE SANTANDER
FACULTAD DE INGENIERÍAS FISCOQUÍMICAS
ESCUELA DE INGENIERÍA QUÍMICA
BUCARAMANGA**

2015

**EFFECTO DE LAS CONDICIONES DE HIDROCONVERSIÓN EN LA
REACTIVIDAD DE FONDOS DE VACÍO**

**DIANA LINETH MENDOZA CAÑAS
JHON ORLANDO ESPINOSA MANDUANO**

**Trabajo de grado para optar el título de
Ingeniero Químico**

Director

M.sc. ADAN YOVANI LEÓN

Ingeniero Químico

Químico

Co-Director

DIONISIO LAVERDE CATAÑO

Ingeniero Metalúrgico, PhD

**UNIVERSIDAD INDUSTRIAL DE SANTANDER
FACULTAD DE INGENIERÍAS FISICOQUÍMICAS
ESCUELA DE INGENIERÍA QUÍMICA
BUCARAMANGA**

2015

Doy gracias a mis padres, Doris Cañas y Pablo Mendoza, por sus consejos, sus valores y por la motivación constante que me han permitido ser una persona de bien. Gracias por ser un ejemplo de perseverancia y constancia, por brindarme el valor para salir adelante, pero más que nada gracias por su amor. Este triunfo es por y para ellos.

A Jhon Espinosa por acompañarme durante este proceso, ha sido mi guía y mi fortaleza para seguir. Me enorgullece saber que este logro es nuestro, y fue gracias al apoyo mutuo que hoy vale la pena el tiempo invertido. Gracias por brindarme su cariño y dedicación. Finalmente, a mis hermanos, Cesar y Jhon, por siempre estar pendientes de mí y por ser los mejores ejemplos a seguir.

Mil gracias a todos, ya que sin ustedes nada de esto sería posible.

Diana Lineth Mendoza Cañas

Gracias:

A Dios por cuidar de mi vida. Porque gracias a Él y sólo por voluntad de Él, he podido culminar esta agradable experiencia que fue mi carrera universitaria.

A mis padres, Orlando Espinosa y Marcela Manduano, porque son el motor que me impulsa día a día a cumplir mis metas y sueños. A ellos todo les debo; sus consejos de amor y palabras de aliento que desde muy joven me han brindado, contribuyen a mi desarrollo personal y profesional. ¡Los amo incomparablemente!

A Diana Mendoza, porque gracias a su amor, comprensión, dedicación y perseverancia hemos podido culminar esta meta sin contrariedades. ¡Je te aime!

A mi abuela, Arelys Urrutia y a mi hermana, Keyla Espinosa. Este logro también es para ustedes; gracias por estar siempre a mi lado.

A Andrés Piña, un amigo más que un hermano.

Jhon Orlando Espinosa Manduano

AGRADECIMIENTOS

Reconocemos el apoyo continuo, la dedicación y confianza por parte del M.sc. Adan Yovani León Bermúdez, el cual fue crucial en el desarrollo de este trabajo. Agradecemos sus significativos comentarios y consejos, lo que hemos aprendido nos ayudará tanto en el ámbito profesional como personal.

Agradecemos al Dr. Dionisio Laverde Cataño por permitirnos hacer parte de este proyecto de investigación.

Agradecemos al Grupo de Investigación en Corrosión – GIC, por su atención y colaboración durante los ensayos experimentales.

Al Parque Tecnológico Guatiguará, por su colaboración al permitirnos el desarrollo de las pruebas realizadas.

CONTENIDO

	Pág.
INTRODUCCIÓN	15
2. METODOLOGÍA EXPERIMENTAL	20
2.1 DESCRIPCIÓN DEL DISEÑO DE EXPERIMENTOS	21
2.2 DESCRIPCIÓN DE LA METODOLOGÍA EXPERIMENTAL	22
2.3 DESCRIPCIÓN DE LOS EQUIPOS UTILIZADOS	23
3. ANÁLISIS DE RESULTADOS	24
3.1 CARACTERIZACIÓN DE LOS FONDOS DE VACÍO	24
3.2 DISEÑO DE EXPERIMENTOS	24
3.2.1 Efectos principales	25
3.2.2 Efectos de interacción de dos o más factores	26
3.3 EFECTO DE LA TEMPERATURA EN LA REACCIÓN	27
3.4 EFECTO DEL CATALIZADOR EN LA REACCIÓN	30
3.5 CORRELACIÓN PARA LOS PRODUCTOS	32
4. CONCLUSIONES	36
5. RECOMENDACIONES	37
REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS	38
BIBLIOGRAFÍA	41
ANEXOS	44

LISTA DE TABLAS

	Pág.
Tabla 2.1 Factores y dominio experimental	21
Tabla 2.2 Matriz de experimentos y plan de experimentación	21
Tabla 2.3 Cálculo de los efectos	22
Tabla 3.1 Caracterización de los fondos de vacío	24
Tabla 3.2 Matriz de experimentos y plan de experimentación (Resultados)	24
Tabla 3.3 Cálculo de los efectos (Resultados)	25
Tabla 3.4 Porcentaje de inhibición de coque para FV I y VI	31
Tabla 3.5 Coeficientes α y β para la correlación de coque	32
Tabla 3.6 Coeficientes α y β para la correlación de destilados	33
Tabla 3.7 Coeficientes α y β para la correlación de gases	34

LISTA DE FIGURAS

	Pág.
Figura 2.1 Descripción global de las etapas	20
Figura 3.1 Efecto de los catalizadores EH y NM	26
Figura 3.2 Formación de coque por hidroconversión	27
Figura 3.3 Formación de destilados por hidroconversión	28
Figura 3.4 Formación de gases por hidroconversión	29
Figura 3.5 Producción de coque, destilados y gases	29
Figura 3.6 Coque por hidroconversión - blanco - % inhibición (I y VI)	30
Figura 3.7 Porcentaje de coque calculado vs. experimental	33
Figura 3.8 Porcentaje de destilado calculado vs. experimental	34
Figura 3.9 Porcentaje de gas calculado vs. experimental	35

LISTA DE ANEXOS

	Pág.
ANEXO A. Parámetros estadísticos de la correlación para la producción de coque	44
ANEXO B. Parámetros estadísticos de la correlación para la producción de destilados	45
ANEXO C. Parámetros estadísticos de la correlación para la producción de gases	46
ANEXO D. Gráficas para los rendimientos de los productos	47

RESUMEN

TITULO: EFECTO DE LAS CONDICIONES DE HIDROCONVERSIÓN EN LA REACTIVIDAD DE FONDOS DE VACÍO*

AUTORES: DIANA LINETH MENDOZA CAÑAS
JHON ORLANDO ESPINOSA MANDUANO**

PALABRAS CLAVES: Fondos de vacío, catálisis homogénea, hidroconversión, coque

DESCRIPCIÓN: En este trabajo se estudia el empleo de catalizadores homogéneos líquidos en la reactividad de fondos de vacío bajo diferentes condiciones de hidroconversión. Para cubrir un amplio intervalo de composiciones se seleccionaron seis (6) fondos de vacío provenientes de mezclas de crudos. Las pruebas de hidroconversión se realizaron en un reactor batch en atmósfera con hidrógeno a 2000 psi aproximadamente, en un rango de temperatura entre 430 y 500 °C. Los resultados permitieron establecer que la reactividad en condiciones de hidroconversión sobre la formación de coque es superior en los fondos de vacío con mayor contenido de resinas y asfaltenos. Las condiciones de reacción favorecen la formación de destilados; sin embargo, con el incremento de las condiciones de severidad, el rendimiento de destilados disminuye debido a su transformación hacia gases. Con la presencia del catalizador se logró inhibir la formación de coque entre 75 y 40 por ciento en masa en un rango de temperatura de 430 y 460 °C en comparación con las pruebas realizadas sin catalizador, demostrando que el uso de catalizadores homogéneos es una alternativa para el tratamiento de fondos de vacío y sus resultados son satisfactorios en los procesos de conversión. Finalmente, se desarrollaron expresiones predictivas en la formación de los productos en función de las condiciones de temperatura y de las propiedades fisicoquímicas de la carga a procesar.

* Proyecto de grado. Modalidad Investigación.

** Facultad de Ingenierías Fisicoquímicas. Escuela de Ingeniería Química. Director: Dionisio Laverde Cataño, Ingeniero Químico, Ph.D. Co-director: Adan Yovani León Bermúdez, Ingeniero Químico, M.sc.

ABSTRACT

TITLE: EFFECT OF HYDROCONVERSION CONDITIONS ON THE REACTIVITY OF VACUUM RESIDUES*

AUTHORS: DIANA LINETH MENDOZA CAÑAS
JHON ORLANDO ESPINOSA MANDUANO**

KEYWORDS: Vacuum residue, homogeneous catalysis, hydroconversion, coke

DESCRIPTION: In this paper the use of a liquid homogeneous catalyst has been studied in reactivity vacuum residues by hydroconversion under different conditions. To cover a wide range of compositions, six (6) vacuum residues were selected from crude mixtures. Hydroconversion tests were performed in batch reactor with hydrogen atmosphere at about 2000 psi in a temperature range between 430 and 500 °C. The results allowed to establish that the reactivity hydroconversion conditions about coke formation is higher in vacuum residues with higher content of resins and asphaltenes. The reaction conditions promote distillate formation; however, with increasing stringency conditions, the distillate yield decreases due to distillate transformation into gases. With the presence of the catalyst it was possible to inhibit coke formation between 75 and 40 percent by mass in the temperature range 430 and 460 °C compared to the tests performed without catalyst demonstrating that the use of homogeneous catalysts is an alternative to treating vacuum residues and results are satisfactory in the conversion processes. Finally, predictive expressions has been developed in the formation of products depending on the conditions of temperature and physicochemical properties of processed load.

* Degree Project. Research Mode.

** Faculty of Physical-chemical Engineering. School of Chemical Engineering. Director: Dionisio Laverde Cataño, Chemical Engineer, Ph.D. Co-director: Adan Yovani León Bermudez, Chemical Engineer, M.sc.

INTRODUCCIÓN

El petróleo, conocido como uno de los principales recursos energéticos no renovables en el mundo, es procesado mediante refinación con el fin de generar productos claves (combustibles y gases) para la sustentabilidad y rentabilidad de un país. El crudo convencional ha representado la principal fuente de petróleo por décadas, el cual constituye cerca de un tercio de las reservas de petróleo del mundo mientras que la fracción restante está representada por petróleo no convencional: un sexto correspondiente al crudo pesado, un cuarto al crudo extra pesado y un tercio al bitumen o arenas petrolíferas [1]. Se considera petróleo convencional al petróleo con una densidad que oscila entre 38° y 40° API, crudo pesado con densidad entre 10 - 25° API y el petróleo de 10° API o menos es conocido como crudo extra pesado. Aunque la densidad se considera importante para evaluar el valor del petróleo, es la viscosidad la que determina la producibilidad y la recuperación de este vital recurso, es decir, cuanto más viscoso más difícil resulta su procesamiento [2].

Dentro de los subproductos que se generan en los procesos de refinación se encuentran los fondos de vacío, provenientes de una segunda destilación en una torre al vacío, y en este se concentra la mayor cantidad de metales, heteroátomos y asfaltenos. Los fondos de vacío se pueden separar en dos fracciones principales: La primera corresponde a los maltenos, compuestos por saturados, resinas y aromáticos, y la segunda fracción correspondiente a los asfaltenos [3].

Los fondos de vacío son considerados productos de poco valor agregado, su producción y rendimiento dependen principalmente del tipo de crudo que se utilice en el proceso de refinación. Teniendo en cuenta la tendencia de producción de fondos de vacío se han venido mejorando los procesos de conversión vía térmica con el propósito de poder obtener combustibles de mayor valor agregado y cubrir su demanda en el mercado [4]. En los procesos de conversión se considera la hidroconversión como una de las alternativas más importantes en los procesos de

refinación de fondos de vacío en la actualidad, debido a que es un proceso versátil donde el rendimiento y la calidad de los productos pueden ser variados según la necesidad de producción y condiciones de severidad [5].

La hidroconversión es un proceso en el cual los hidrocarburos reaccionan con ayuda de un catalizador y en atmósfera con hidrógeno a presiones moderadas [5]. El proceso convierte fracciones pesadas, incluyendo los asfaltenos, en destilados, gases y una tercera fracción o coque donde se concentra el mayor contenido de metales pesados (Ni, V, Fe, Cu). El coque es un subproducto no deseado y su rendimiento está relacionado con la naturaleza del catalizador y condiciones de temperatura y presión. Adicionalmente, los productos obtenidos en el proceso de hidroconversión requieren un tratamiento posterior para cumplir con las especificaciones de calidad.

A continuación se hace referencia a algunos trabajos previos realizados por diferentes autores en el tema de la hidroconversión de fondos de vacío utilizando diversos catalizadores a condiciones controladas y el estudio del rendimiento de los productos.

Martínez y colaboradores, en 1998, estudiaron los procesos de conversión de fondos de vacío mediante craqueo térmico e hidrocaqueo catalítico. Los resultados mostraron mayores conversiones en las pruebas de hidrocaqueo catalítico en el rango de temperatura comprendido entre 425 y 450 °C. Sin embargo, en condiciones superiores a 475 °C las conversiones son similares con y sin adición de catalizador, debido a los problemas de difusión del hidrógeno [6].

Jinsheng Wang y Edward J. Anthony, en 2003, estudiaron la cinética de craqueo de los residuos asfálticos y encontraron que la formación de coque debido a la ruptura de aceite se vuelve cada vez más importante con el aumento de la temperatura. A temperaturas superiores a 475°C ocurren reacciones secundarias que conllevan a la formación de coque y gases [7].

María T. Gómez y colaboradores, en 2003, investigaron la inestabilidad de las muestras obtenidas durante la hidroconversión de fondos de vacío. Encontraron que la presión parcial del hidrógeno es un factor importante que evita la formación de coque debido a que reduce la selectividad hacia las reacciones de condensación que conllevan a su formación [8].

B. Demirel y E. Givens, en 2000, utilizaron ácido fosfomolibdico y cobalto; níquel y fosfomolibdato como precursores de catalizadores para la conversión de derivados residuales del petróleo impregnados sobre carbón y Al_2O_3 . Los fosfomolibdatos son altamente solubles en agua y fácilmente impregnables sobre carbón o Al_2O_3 , lo que trae como resultado la formación de catalizadores altamente dispersos en el medio de reacción. Como resultado, se obtuvieron conversiones más altas con fosfomolibdato de níquel soportado sobre Al_2O_3 comparados con los casos no catalizados, lo que demuestra que el fosfomolibdato de níquel tiene una actividad catalítica prometedora para los procesos de hidroconversión. Sin embargo, los resultados indican que los efectos catalíticos son poco significativos para cortos tiempos de reacción [9].

I. Morawski y J. Mosiewski, en 2006, utilizaron un catalizador Ni-Mo en suspensión sobre Al_2O_3 en el proceso de hidroconversión de fondos de vacío para evaluar la producción de destilados, gases e inhibir la producción de coque. Los resultados evidenciaron que el catalizador reduce la formación de coque hasta un 80% en el intervalo de temperatura de 400 - 430 °C [10].

Gladys Noguera y colaboradores, en 2012, utilizaron dos catalizadores dispersos de Ni-Mo, con diferente formulación, clasificados como E-T y AT-48 para la hidroconversión de fondo de vacío. El estudio reveló que el catalizador AT-48 mostraba mejor actividad catalítica que el catalizador base E-T. Los ensayos mostraron rendimientos en la producción de destilados medios, naftas y residuos con valores cercanos al 40 y 38% respectivamente [11].

Young Gul Hur y colaboradores, en 2014, estudiaron la hidroconversión de residuos de vacío para su conversión en combustibles ligeros utilizando catalizador WS_2 disperso y determinaron que un factor clave en la reacción es el tamaño de partícula del catalizador que determina la concentración del catalizador por unidad de volumen del crudo a tratar. En el estudio el catalizador de tamaño de partícula más pequeño, mostró mejor actividad sobre la producción de combustibles líquidos (especialmente nafta), destilados medios y gas. Adicionalmente, el catalizador de menor tamaño de partícula presentó mayor efectividad en la remoción de metales [12].

Felipe Ortega y colaboradores, en 2014, desarrollaron un catalizador líquido con carácter ácido y funciones metálicas para el estudio del empleo de catalizadores homogéneos en el proceso de hidroconversión tanto de petróleos pesados como de fondos de vacío. El catalizador desarrollado permitió conversiones hasta del 70% de los hidrocarburos pesados en destilados más ligeros, y redujo el contenido de azufre y nitrógeno en 60% y 55% respectivamente. Se observó que el residuo se fragmenta en gasóleo y diésel principalmente, donde el rendimiento de gasóleo aumenta con la conversión, pero, hay un límite en la producción de diésel, ya que este a su vez se fragmenta para la producción de nafta y gas con el incremento de la temperatura de operación [13].

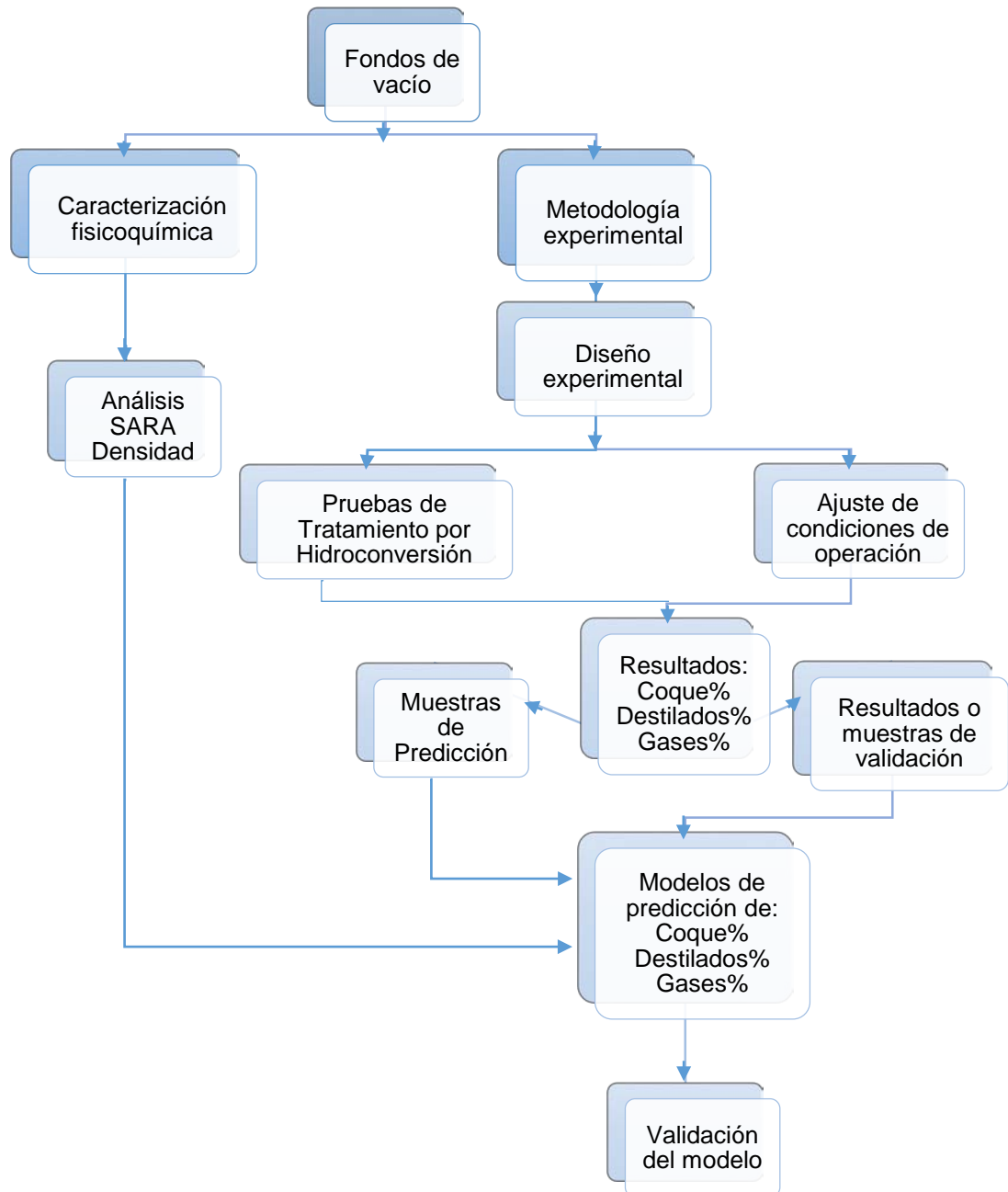
Entre las ventajas de los catalizadores homogéneos frente a los catalizadores heterogéneos se destacan: la eliminación de los problemas de taponamiento en los poros del catalizador, una mayor accesibilidad a los sitios activos para los reactivos y se minimizan los problemas de difusión durante la reacción. Adicionalmente, el uso de los catalizadores homogéneos a temperaturas relativamente altas provoca menos problemas con la aglomeración y la caída de presión; tienen una buena capacidad de bloquear los radicales libres, reduciendo así las reacciones de policondensación.

Para los catalizadores homogéneos (solubles en aceite y agua), se usan como precursores de catalizadores compuestos de metales de transición. Estos compuestos metálicos están conformados principalmente por molibdeno, cobalto, hierro y níquel. Los naftenatos o compuestos de multicarbonilo se usan también como precursores para catalizadores solubles en aceite. Para los catalizadores solubles en agua, el ácido fosfomolibdico y molibdato de amonio se utilizan comúnmente como precursores. Las concentraciones de los precursores de catalizador añadido a la materia prima se encuentran en un intervalo de 20-1000 ppm de la base de metal. En general, las concentraciones de catalizador se mantienen bajas (alrededor de 50-250 ppm) [14].

Para tales fines, esta investigación se centra en evaluar el efecto de la temperatura y el catalizador homogéneo en la reactividad de fondos de vacío mediante hidroconversión como una alternativa viable en el tratamiento de fondos de vacío y su efecto en el rendimiento de los productos. Se tomó como referencia la temperatura de 430°C, ya que con esta temperatura se obtuvieron porcentajes de coque muy bajos cercanos a cero. Para estudiar la efectividad del catalizador homogéneo seleccionado, se evaluaron dos fondos de vacío sin catalizador en el intervalo de temperatura de 430 a 500 °C, con el propósito de determinar la inhibición del coque formado por parte del catalizador. Para cubrir un amplio intervalo de composiciones se seleccionaron seis fondos de vacío provenientes de mezclas de crudos de Colombia. Las pruebas de hidroconversión se realizaron en un reactor batch en atmósfera con hidrógeno a 2000 psi aproximadamente, en un rango de temperatura entre 430 y 500 °C. Finalmente, se desarrollaron expresiones predictivas en la formación de los productos en función de las condiciones de temperatura y de las propiedades fisicoquímicas de la carga a procesar.

2. METODOLOGÍA EXPERIMENTAL

Figura 2.1 Descripción global de las etapas.



2.1 DESCRIPCIÓN DEL DISEÑO EXPERIMENTAL

Para el proceso de hidroconversión mediante catálisis homogénea se tomaron en cuenta los factores más influyentes según estudios preliminares, siendo estos la temperatura, el tipo de catalizador y el tiempo de reacción. El estudio se desarrolló para el fondo de vacío IV en un rango de temperatura entre 430°C - 460°C a un tiempo de reacción entre 20 - 60 min y utilizando los catalizadores líquidos EH y NM donde se definió como variable de respuesta la formación de coque. Las condiciones de temperatura y tiempo de reacción para dos niveles se establecieron según el estado del arte realizado como se muestran en la Tabla 2.1 [13].

Tabla 2.1 Factores y dominio experimental

FACTORES	DOMINIO EXPERIMENTAL	
	Nivel (-)	Nivel (+)
X1 : Temperatura [°C]	430	460
X2 : Tiempo de reacción [min]	20	60
X3 : Catalizador	EH	NM

Luego de definir los factores más influyentes y los niveles en el dominio experimental se realizó una matriz de experimentos empleando un diseño factorial 2^k donde k corresponde a los 3 factores en estudio y cada nivel con su respuesta, como se detalla en la Tabla 2.2 [15].

Tabla 2.2 Matriz de experimentos y plan de experimentación

	MATRIZ DE EXPERIMENTOS			PLAN DE EXPERIMENTACIÓN		
	X1	X2	X3	t[min]	T [°C]	Catal.
1	-	-	-	20	430	EH
2	+	-	-	60	430	EH
3	-	+	-	20	460	EH
4	+	+	-	60	460	EH
5	-	-	+	20	430	NM
6	+	-	+	60	430	NM
7	-	+	+	20	460	NM
8	+	+	+	60	460	NM

Posteriormente se efectuó el cálculo del efecto de los factores y la interacción entre dos o más factores, como se muestra en la Tabla 2.3.

Tabla 2.3 Cálculo de los efectos

EFECTO	
Promedio	b_0
t	b_t
T	b_T
C	b_C
txT	b_{txT}
txC	b_{txC}
TxC	b_{TxC}
txTxC	b_{txTxC}

2.2 DESCRIPCIÓN DE LA METODOLOGÍA EXPERIMENTAL

Inicialmente se pesa una cantidad de fondo de vacío en un autoclave tipo batch y se le adiciona una cantidad del catalizador NM a 100 ppm. Posteriormente, se le inyecta al autoclave hidrógeno con el fin de efectuar una óptima reacción.

Luego, el reactor tipo batch es sometido a las condiciones de severidad hasta alcanzar la temperatura de reacción durante 20 minutos. Al finalizar la reacción, el reactor es enfriado en agua con hielo con el propósito de detener la reacción. Con el objetivo de variar la conversión y determinar el desempeño del sistema de reacción, se efectuaron experimentos en el intervalo de temperatura de 430 a 500 °C. Una vez la muestra alcanza la temperatura ambiente, los gases son despojados. Los productos líquidos y coque se obtienen por filtración al vacío y se diluyen en tolueno con una relación 10:1. Luego de realizar el proceso de filtración los destilados fueron rotovaporados para recuperar la mayor cantidad de solvente y obtener los productos libres de trazas de tolueno. El coque obtenido es sometido a extracción Soxhlet, con el fin de obtener la cantidad real de coque que se formó en la reacción.

2.3 DESCRIPCIÓN DE LOS EQUIPOS UTILIZADOS

- Filtración al vacío

El filtrado al vacío se realiza conectando el equipo a una fuente de succión que acelera el proceso de filtrado y ayuda a eliminar el disolvente de una manera más eficiente. La fuerza impulsora para que el líquido atraviese el filtro es la que ejerce la presión atmosférica cuando aplicamos el vacío al sistema. Es el método más rápido y a veces permite la filtración de aquellas suspensiones en las que la fuerza de gravedad no es suficiente para el proceso. Ofrece una menor superficie de filtración para recoger mejor el sólido [16].

- Rotovaporación

La rotovaporación usa el fundamento de la destilación sencilla que consiste en el aumento de la temperatura de un líquido hasta que la presión del vapor interna iguala la presión externa que soporta el sistema, cuando estas presiones se igualan, se puede observar la evaporación o ebullición del líquido. Sin embargo, en la rotovaporación, la rápida ebullición del líquido se ve favorecida por la aplicación de vacío, el cual ayuda a que a temperaturas menores se evapore la sustancia de interés. La sustancia extraída es enviada por un conducto hacia un circuito donde se enfría, se condensa y pasa a un colector donde se podrá recuperar [17].

- Extracción Soxhlet

La extracción Soxhlet consiste en el lavado sucesivo de una mezcla sólida con un determinado solvente que va extrayendo de la mezcla los componentes más solubles en él. Mediante el lavado sucesivo de una mezcla, se puede extraer de ella componentes cuya solubilidad en el solvente extractante es muy baja debido al efecto acumulado de las múltiples extracciones. El equipo utilizado en la extracción tiene como función recircular los vapores condensados con ayuda de un sifón a la fuente de disolvente que se encuentra en evaporación continua, arrastrando consigo los principios activos de la materia prima contenido en los cartuchos desechables [18].

3. ANÁLISIS DE RESULTADOS

En este apartado se presentan los resultados obtenidos durante el desarrollo del proyecto de investigación de acuerdo a la metodología expuesta en el literal anterior.

3.1 CARACTERIZACIÓN DE LOS FONDOS DE VACÍO

En la Tabla 3.1 se reporta la caracterización de los fondos de vacío seleccionados.

Tabla 3.1 Caracterización de los fondos de vacío

SAMPLE ID	MÉTODO	FV I	FV II	FV III	FV IV	FV V	FV VI
		Muestra 1	Muestra 2	Muestra 3	Muestra 4	Muestra 5	Muestra 6
Densidad, 15 °C	ASTMD-4052/70	1,019	1,007	1,018	1,0577	1,025	1.033
Carbón Conradson, CCR (%wt)	ASTMD-1250	19,9	17,1	20,7	34,6	19,5	33
Saturados, (%wt)	ASTMD-2007	11,1	16,4	4,5	12,9	11,7	3,5
Aromáticos, (%wt)	ASTMD-2007	47,7	42,1	56,3	40,8	46,3	34,1
Resinas, (%wt)	ASTMD-2007	30,7	32,8	26,2	20,02	37,1	32,6
Asfaltenos, (%wt)	ASTMD-2007	10,5	8,7	13	26,4	4,9	29,8
T50, °C	ASTMD-5239	662,8	637,6	669,4	706,8	662,8	747,3

3.2 DISEÑO DE EXPERIMENTOS

Tabla 3.2 Matriz de experimentos y plan de experimentación (Resultados)

	MATRIZ DE EXPERIMENTOS			PLAN DE EXPERIMENTACIÓN			RESPUESTA
	X1	X2	X3	t[<i>min</i>]	T [°C]	Catal.	
1	-	-	-	20	430	EH	5,01
2	+	-	-	60	430	EH	11,18
3	-	+	-	20	460	EH	22,98
4	+	+	-	60	460	EH	31,46
5	-	-	+	20	430	NM	3,42
6	+	-	+	60	430	NM	10,70
7	-	+	+	20	460	NM	18,32
8	+	+	+	60	460	NM	26,2

Tabla 3.3 Cálculo de los efectos (Resultados)

EFECTO		VALOR
Promedio	b_0	16,16
t	b_t	7,45
T	b_T	17,16
C	b_C	-3
txT	b_{txT}	0,73
txC	b_{txC}	0,13
TxC	b_{TxC}	-1,96
txTxC	b_{txTxC}	-0,43

3.2.1 Efectos principales

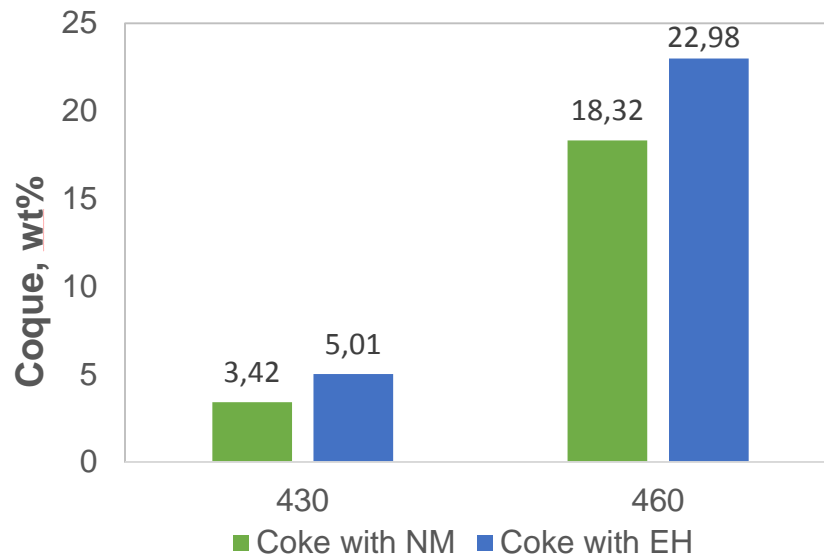
Los efectos b_t , b_T y b_C miden cómo afecta cada factor en la formación de coque. El factor más influyente en el rendimiento fue la temperatura. El valor b_T indica que el rendimiento aumenta en esa cantidad cuando la temperatura cambia de 430 a 460°C. En vista de los resultados y para ampliar el conocimiento sobre el efecto de la temperatura en la formación de coque durante el desarrollo de la investigación se hicieron pruebas en el rango de temperatura entre 430 y 500 °C.

El segundo factor que provoca un mayor cambio en el rendimiento es la variación del tiempo de reacción de 20-60 min (b_t). A tiempos menores de reacción el porcentaje de coque es bajo, por esta razón para el desarrollo de la investigación se tomó un tiempo de reacción de 20 minutos.

Finalmente, el catalizador es el que tiene menor influencia. El valor de b_C indica que el rendimiento disminuye al cambiar el catalizador de EH a NM. Es decir que el catalizador NM proporciona una menor producción de coque para las temperaturas de reacción en comparación con el catalizador EH.

En la Figura 3.1 se evidencia que el catalizador NM, a una temperatura de 430°C y un tiempo de reacción de 20 minutos, produce un menor porcentaje de coque con respecto al catalizador EH. Este mismo comportamiento permanece en mayor proporción en el efecto del catalizador NM a una temperatura de 460°C y 20 minutos. Teniendo en cuenta los resultados obtenidos para el desarrollo de la investigación se realizaron las pruebas de hidroconversión con el catalizador NM.

Figura 3.1 Efecto de los catalizadores EH y NM



3.2.2 Efectos de interacción de dos o más factores

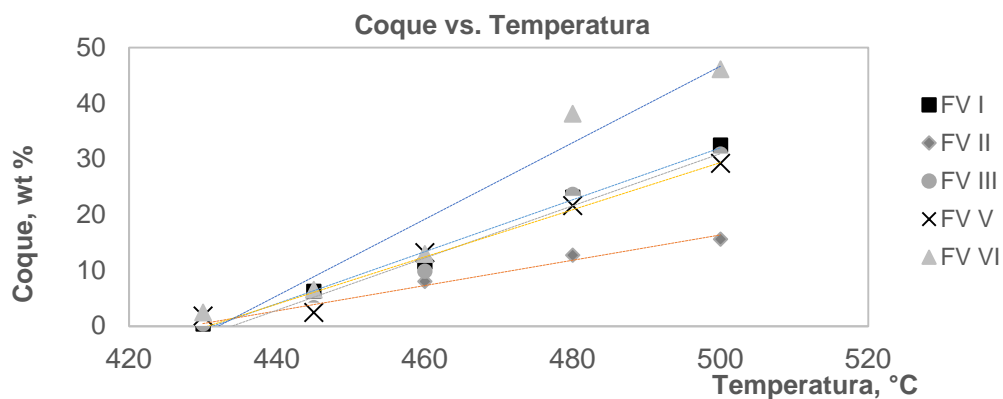
Los efectos de interacción de dos o más factores (b_{txT} , b_{txC} , b_{TxC} , b_{txTxC}) miden la influencia que tiene una combinación de factores de respuesta. La interacción que tiene más influencia es b_{txT} , esto indica que al variar el tiempo de reacción de 20 - 60 min siempre aumenta el rendimiento. Sin embargo, con la temperatura de 430°C aumenta 6,2% aproximadamente, mientras que con la temperatura de 460°C aumenta 8,5% aproximadamente. Por lo tanto, cambiar el tiempo de reacción tiene un efecto distinto según la temperatura que se utilice. Otra interacción con influencia es b_{TxC} . Si se varía la temperatura, para el catalizador NM el rendimiento aumenta 15% aproximadamente mientras que con el catalizador EH aumenta 18%.

Respecto a las interacciones restantes (b_{txC} , b_{txTxC}) indican que este efecto es muy pequeño comparado con el de los efectos principales y las interacciones anteriormente mencionadas.

3.3 EFECTO DE LA TEMPERATURA EN LA REACCIÓN

La variación en la temperatura de reacción modifica notablemente el rendimiento de los productos de reacción. Conforme se incrementa la temperatura de reacción la formación de coque presenta un aumento que depende de la naturaleza de la muestra. Se ha encontrado que a mayor temperatura, mayor orden estructural, debido al craqueo y evaporación de las cadenas alifáticas enlazadas a los asfáltenos que conduce a la organización de las estructuras aromáticas que los componen [3]. Por lo tanto, es importante resaltar que el porcentaje de asfáltenos en las muestras influye en la formación de coque. Por esta razón, el fondo de vacío VI con un porcentaje de asfáltenos del 29,82% y el fondo de vacío II con un porcentaje de asfáltenos del 8,7% presentan la mayor y la menor coquización durante la reacción respectivamente.

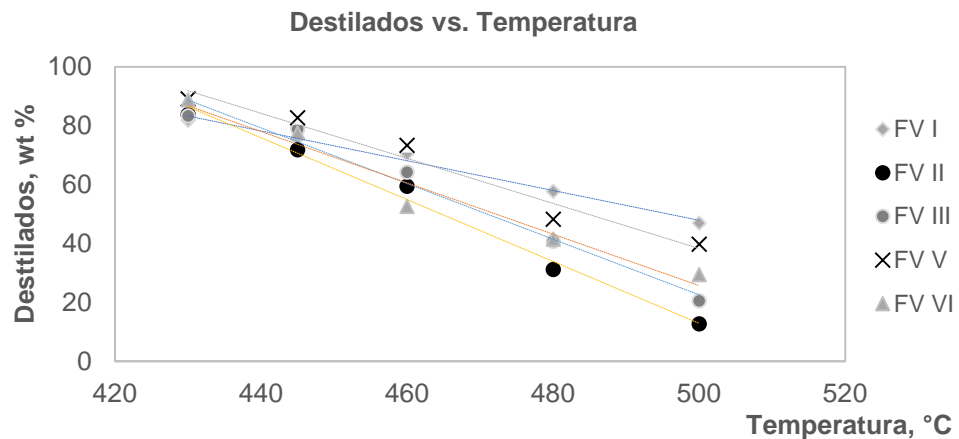
Figura 3.2 Formación de coque por hidroconversión



En la Figura 3.2 se observa la producción de coque respecto a la temperatura de reacción para los fondos de vacío estudiados. Se evidenció que en un rango entre 430°C y 460°C, se presenta una formación de coque baja; sin embargo, a temperaturas mayores a 460°C, la formación de coque aumenta en gran medida debido a la desactivación del catalizador. Lo cual indica que a altas condiciones de severidad las reacciones están influenciadas por el proceso de craqueo térmico.

Conversiones altas no siempre son deseables, ya que podrían causar una reducción en los productos líquidos a favor de corrientes gaseosas como se ilustra en la Figura 3.3 y 3.4 respectivamente [19].

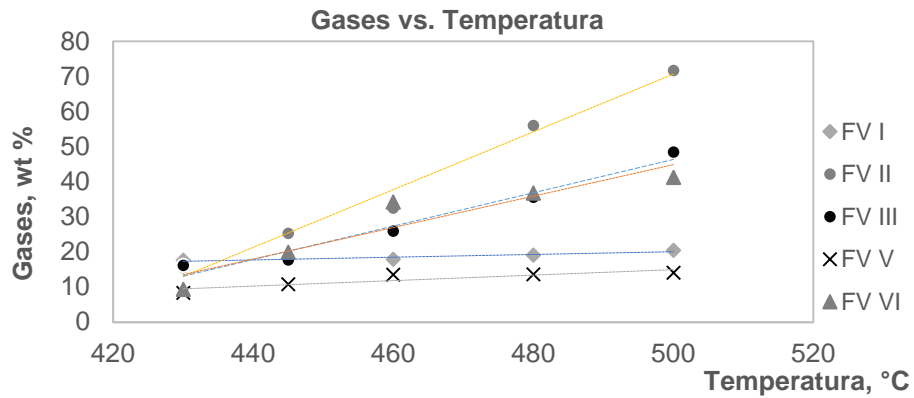
Figura 3.3 Formación de destilados por hidroconversión



En la Figura 3.3 se observa la formación de destilados en relación con la temperatura de reacción para los fondos de vacío estudiados, donde se evidencia una disminución de destilados conforme aumenta la temperatura, esto debido a que cuando se incrementa la temperatura de reacción, los destilados se craquean formando gases. Esto se puede evidenciar en la Figura 3.4, donde se observa la formación de gases en relación a la temperatura de reacción y se evidencia que el porcentaje aumenta conforme aumenta la temperatura de reacción.

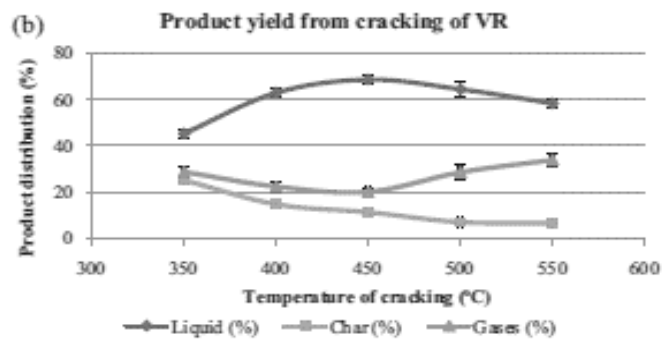
Estos resultados observados para coque y gases concuerdan con los obtenidos por Jinsheng Wang y Edward J. Anthony, donde se evidencio el mismo comportamiento para temperaturas superiores a 475°C. Las altas temperaturas promueven reacciones secundarias que aumentan la formación de coque y gases.

Figura 3.4 Formación de gases por hidroconversión



De igual manera este comportamiento se puede evidenciar en la Figura 3.5, donde se reflejan los rendimientos de los productos para el craqueo de fondos de vacío estudiados por Shelly Biswas y D.K. Sharma en el co-craqueo de fondos de vacío. Los resultados del craqueo de los fondos de vacío muestran que el rendimiento de líquidos aumenta a medida que la temperatura de craqueo se incrementa, alcanzando su máximo en 450°C y después de este valor, el rendimiento de líquido comienza a disminuir con la formación de productos gaseosos [20].

Figura 3.5 Producción de coque, destilados y gases



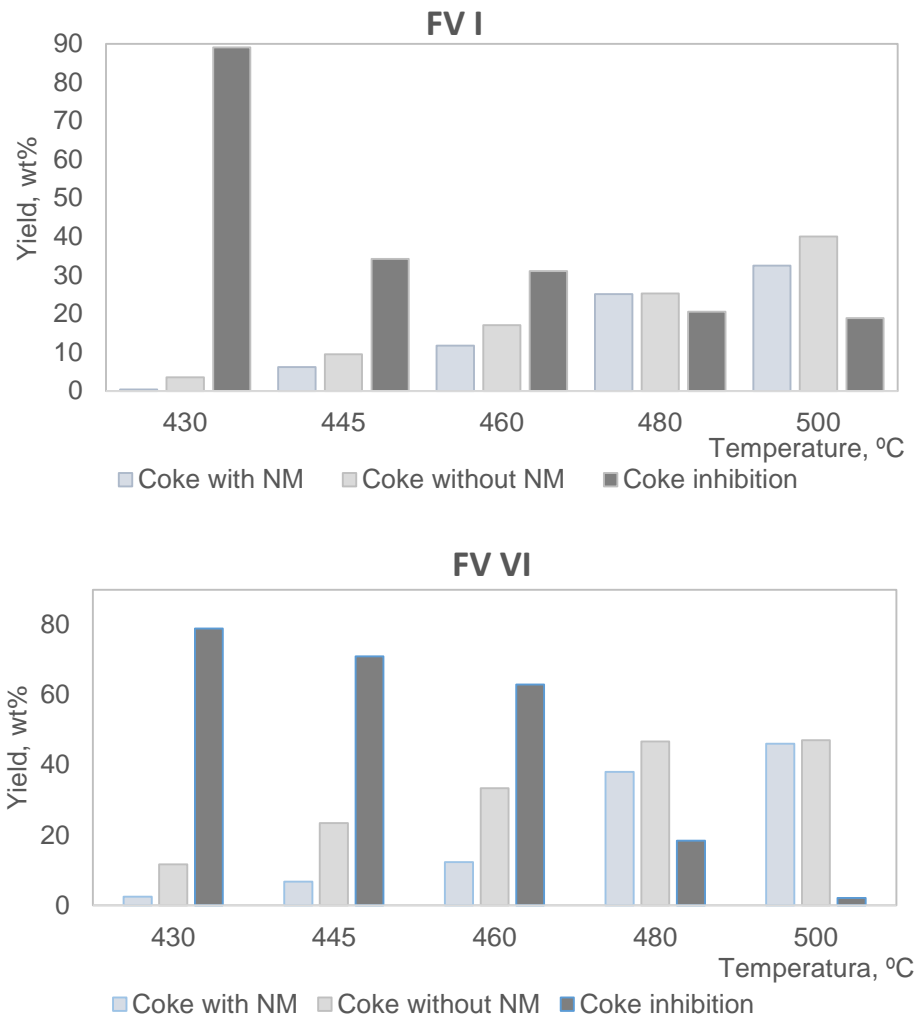
Fuente: Co-cracking of jatropha oil, vacuum residue and HDPE and characterization of liquid, gaseous and char products obtained [20].

3.4 EFECTO DEL CATALIZADOR EN LA REACCIÓN

Se entiende por HC al proceso de hidroconversión de fondos de vacío donde se emplea un catalizador en atmósfera de hidrógeno para efectuar la reacción, con el fin de mejorar las propiedades fisicoquímicas como el rendimiento de destilados valiosos de los fondos de vacío.

Por otra parte, las pruebas en blanco se realizaron sin catalizador con el propósito de evaluar el rendimiento de los productos.

Figura 3.6 Coque por hidroconversión - blanco - % inhibición (I y VI)



Debido a que la efectividad del catalizador está determinada por la facilidad de conversión respecto al proceso no catalizado, se realizó un estudio comparativo de los procesos con y sin catalizador (Blanco). Se efectuaron las reacciones para los fondos de vacío FV I y FV VI donde se evidencia que la producción de coque para el proceso de hidroconversión utilizando el catalizador NM es menor con respecto a las pruebas sin catalizador para temperaturas de reacción entre 430°C y 460°C. A temperaturas superiores a 460°C el porcentaje de coque reporta un valor muy similar para ambos procesos, debido a la desactivación del catalizador homogéneo en los procesos de hidroconversión por efectos de la temperatura y se evidencia en la Figura 3.6.

Los resultados obtenidos muestran la efectividad del catalizador homogéneo en el incremento de los rendimientos de los productos deseados y disminución en la formación de coque. Una disminución de coque está relacionada con un alto porcentaje de inhibición. El porcentaje de inhibición de coque en el proceso de hidrocrackeo en comparación con los procesos sin catalizar se reporta en la Tabla 3.4.

Tabla 3.4 Porcentaje de inhibición de coque para FV I y VI

FONDO DE VACÍO FV I			
Temperatura [°C]	% Coque, Blanco	% Coque, HC	% Inhibición de coque
430	3.57	0.39	89.06
445	9.49	6.24	34.26
460	17.10	11.78	31.10
480	25.27	25.10	20.52
500	40.05	32.49	18.87
FONDO DE VACÍO FV VI			
Temperatura [°C]	% Coque, Blanco	% Coque, HC	% Inhibición de coque
430	11.72	2.46	78.99
445	23.51	6.80	71.06
460	33.45	12.36	63.04
480	46.74	38.11	18.46
500	47.12	46.10	2.16

La inhibición de la formación de coque disminuye con el incremento de la temperatura de reacción, alcanzando sus máximos para temperaturas entre 430 y 460°C, donde la formación de coque es baja para ambos fondos de vacío. Esto indica que la temperatura de operación del catalizador se encuentra a temperaturas menores a 460°C, donde los rendimientos de los destilados son mayores. A temperaturas superiores a 460°C, el proceso de hidroconversión no tiene ninguna ventaja por encima del proceso no catalizado, corroborando que el proceso dominante es el craqueo térmico.

Estos resultados pueden ser corroborados con los obtenidos por Martínez en 1998, donde evidenció que a temperaturas superiores a 475°C, los procesos con y sin adición de catalizador presentan los mismos rendimientos debido a problemas en la difusión del hidrógeno.

3.5 CORRELACIONES PARA LOS PRODUCTOS

A continuación se presenta el desarrollo de correlaciones para la producción de coque, destilados y gases mediante el uso del software Stagraphic Centurion XVI. Como se dijo anteriormente, la temperatura tiene un efecto predominante en la formación de coque. Para los fondos de vacío estudiados se evidenció que ese comportamiento presentaba una tendencia lineal. Por esta razón para el desarrollo de la correlación se realizó por medio de la siguiente expresión:

$$\%Coque_i = \alpha_i + \beta_i T \quad (1)$$

Donde:

$$\alpha = a + bDensidad + cSaturados + dT50 \quad (2)$$

$$\beta = a + bDensidad + cSaturados + dT50 \quad (3)$$

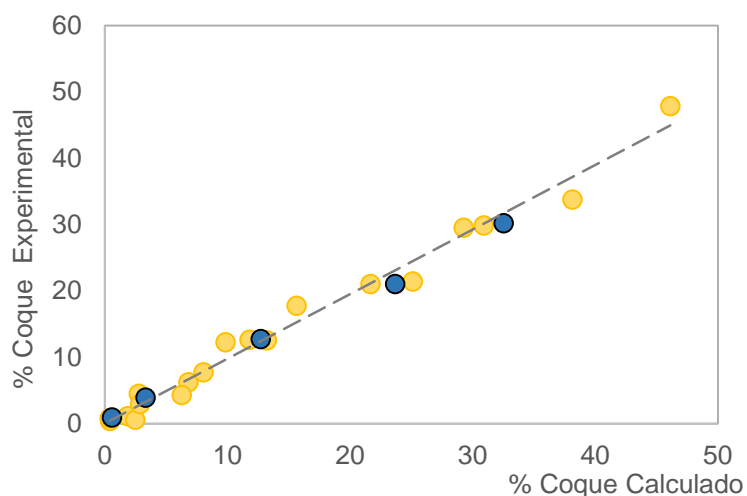
A continuación se presentan los valores encontrados para los coeficientes:

Tabla 3.5 Coeficientes para α y β para la correlación de coque

Parámetros	a	b	c	d
α	2672,8	-2176,8	2,3	-0,9
β	-6,2	5,0	-0,005	0,002

La Figura 3.7 representa el porcentaje de coque experimental versus el porcentaje de coque calculado. Los círculos amarillos indican los puntos utilizados para la realización de la correlación y los círculos en color azul indican los puntos utilizados para su validación. A partir de los parámetros: Densidad, Saturados y T50 se obtuvo una correlación apropiada para calcular la formación de coque con un error promedio de 2,6 % y una desviación estándar de 1,71%.

Figura 3.7 Porcentaje de coque calculado vs. experimental



La tendencia de la formación de destilados obtenidos para los fondos de vacío está representado por medio de la expresión:

$$\%Destilados_i = \alpha_i + \beta_i T \quad (4)$$

Donde

$$\alpha = a + bCCR + cAromáticos + dT50 \quad (5)$$

$$\beta = a + bCCR + cAromáticos + dT50 \quad (6)$$

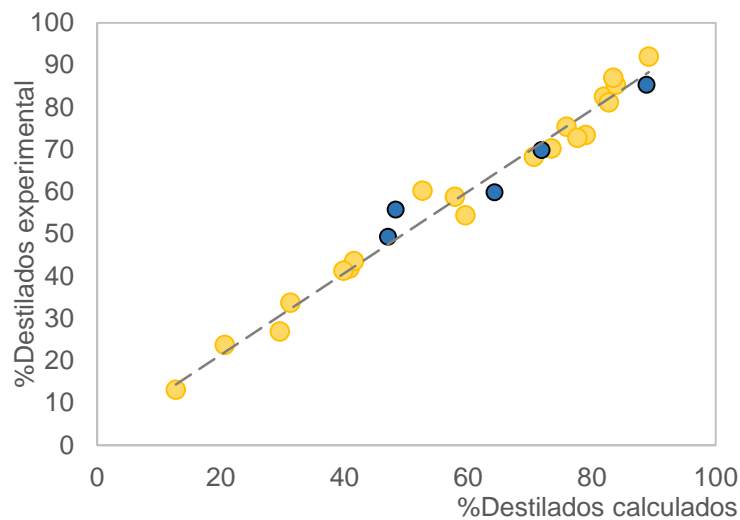
A continuación se presentan los valores encontrados para los coeficientes:

Tabla 3.6 Coeficientes para α y β para la correlación de destilados

Parámetros	a	b	c	d
α	5406,3	57,4	2,2	-9,3
β	-12,1	-0,12	-0,005	0,002

La Figura 3.8 representa el porcentaje de destilados experimental en relación con el porcentaje de destilados calculado mediante la correlación. Los círculos amarillos indican los puntos utilizados para la realización de la correlación y los círculos en color azul indican los puntos utilizados para su validación. A partir de los parámetros: CCR, Aromáticos y T50 se obtuvo una correlación apropiada para calcular la formación de destilados con un error promedio de 1,3 % y una desviación estándar de 3,52%.

Figura 3.8 Porcentaje de destilado calculado vs. experimental



El porcentaje de gases se obtuvo por balance de masa a partir de los fondos de vacío estudiados y está representado por la siguiente expresión:

$$\%Gases_i = \alpha_i + \beta_i T \quad (7)$$

Donde

$$\alpha = a + bSaturados + cAromáticos + dT50 \quad (8)$$

$$\beta = a + bSaturados + cAromáticos + dT50 \quad (9)$$

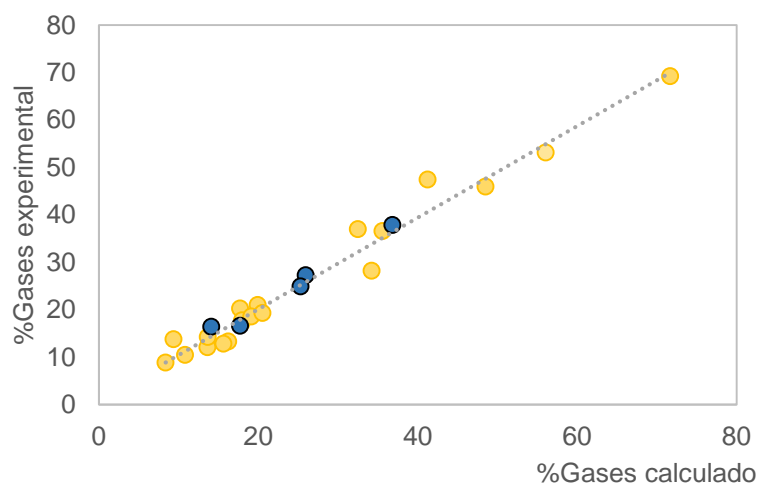
A continuación se presentan los valores encontrados para los coeficientes:

Tabla 3.7 Coeficientes para α y β para la correlación de gases

Parámetros	a	b	c	d
α	-8039,7	41,8	24,3	9,3
β	18,4	-0,09	-0,05	-0,02

La Figura 3.9 representa el porcentaje de gases experimental versus el porcentaje de gases calculados. Los círculos amarillos indican los puntos utilizados para la realización de la correlación y los círculos en color azul indican los puntos utilizados para su validación. A partir de los parámetros: Saturados, Aromáticos y T50 se obtuvo una correlación apropiada para calcular la formación de gases con un error promedio de 1,7% y una desviación estándar de 2,65%.

Figura 3.9 Porcentaje de gas calculado vs. experimental



Los resultados obtenidos en este trabajo y su importancia, permiten contribuir al conocimiento de la reactividad de fondos de vacío en el proceso de hidroconversión con catálisis homogénea con base en la caracterización y sus propiedades fisicoquímicas.

4. CONCLUSIONES

- ✓ Se establece que la variable más influyente en el proceso de hidroconversión es la temperatura. Adicionalmente, se determinó que el catalizador NM inhibe la producción de coque y presenta mayor efectividad en la formación de productos deseables en comparación con el EH.
- ✓ El incremento de la temperatura de reacción favorece la producción de coque y gases. En el caso de la formación de coque se observó que a temperaturas mayores a 460°C aumenta en gran medida debido a la desactivación del catalizador. Para el caso de los destilados y los gases se observó que a temperaturas superiores a 460°C el rendimiento de destilados disminuye y favorece la producción de gases.
- ✓ La inhibición de la formación de coque producida por el catalizador NM en el rango de temperatura de 430 a 460 °C para los fondos de vacío I y VI fue de 89 - 31 % y 79 - 63 % respectivamente. Sin embargo, para temperaturas entre 480 y 500 °C la inhibición de formación de coque para los fondos de vacío I y VI está en el rango de 20 - 18,5% y 18 - 2% respectivamente.

5. RECOMENDACIONES

- ✓ Se recomienda ampliar esta investigación para otros fondos de vacío e incrementar el número de ensayos realizados con el fin de corroborar y ampliar la tendencia en los rendimientos de coque, destilados y gases.

REFERENCIAS BIBLIOGRAFICAS

- [1] BADRY R, BROWN G, WEST C. La importancia del petróleo pesado. 2006. Oilfield Review.
- [2] DONATELO PITTS P. La atracción del petróleo no convencional en América Latina. Oil & Gas. 2012. Junio.
- [3] CABRERA E, FRANCO J, MONDRAGÓN F, FERNÁNDEZ JHON. Conversión de fondos de vacío a semicoque. Universidad de Antioquia, Instituto de Química, Grupo: Química de Recursos Energéticos y Medio Ambiente. Medellín-Colombia, A.A.1226.
- [4] VARGAS G. Predicción del análisis SARA de fondos de vacío colombianos utilizando espectroscopía fotoacústica en el infrarrojo medio y métodos quimiométricos. 2011. Trabajo de grado para optar el título de química.
- [5] SÁNCHEZ S. Cinética de la hidrodeseintegración moderada de crudo pesado en un reactor de lecho fijo. 2006. Mayo. Trabajo de grado para optar el título de maestro en ciencias con especialidad en ingeniería química.
- [6] MARTINEZ M, BENITO A, CALLEJAS M. Kinetics of Sulfur Removal from Liquid Coal Residue in Thermal, Hydrothermal and Hydrocatalytic Cracking. Energy & Fuels. 1990;(12).
- [7] WANG J, ANTHONY E. A study of thermal-cracking behavior of asphaltenes. Chemical Engineering Science. 2003 January; 58(1): p. 157-162.

- [8] GÓMEZ M, MARROQUÍN G, ANCHEYTA J. Inestabilidad de muestras obtenidas durante la hidrodesintegración de residuos del petróleo. *Revista de la Sociedad Química de México*. 2003; 47(4): p. 307-312.
- [9] DEMIREL B, GIVENS EN. Hydroconversion of resids with dispersed molybdenum catalyts derived from phosphomolybdates. Elsevier Science Ltd. All rights reserved. 1999. December;(79).
- [10] MORAWSKI I, MOSIO-MOSIEWSKI J. Effects of parameters in Ni-Mo catalysed hydrocracking of vacuum residue on composition and quality of obtained products. Elsevier B.V. All rights reserved. 2006. January;(87).
- [11] NOGUERA G, ARAUJO S, HERNÁNDEZ J, RIVAS A, MENDOZA D, CASTELLANO O. A comparative activity study of a new ultra-dispersed catalyst system for a hydrocracking/hydrotrating technology using vacuum residue oil: Merrey/Mesa. Elsevier B.V. All rights reserved. 2012. April;(90).
- [12] GUL HUR Y, KIM MS, LEE DW, JEONG G. Hydrocracking of vacuum residue into lighter fuel oils using nanosheet-structured WS₂ catalyst. Elsevier Ltd. All rights reserved. 2014. July;(137).
- [13] ORTEGA F, MAR E, SCHACHT P. Hydrocracking of vacuum residue by homogeneous catalysis. 2014. Instituto Mexicano del Petróleo. Dirección de Ingeniería de Proceso. Eje Central Lázaro Cárdenas 125.
- [14] ANGELES MJ, LEYVA C, RAMÍREZ S. A review of experimental procedures for heavy oil hydrocracking with dispersed catalyst. *Catalysis Today*. 2013 August; 220.

- [15] HINES W, MONTGOMERY D. Probabilidad y estadística para ingeniería y administración. Tercera Edición ed. México: Compañía Editorial Continental, S.A de C.V.; 1996.
- [16] GUARNEROS R, HERNÁNDEZ MAYTE , MALDONADO E. Filtración al vacío. 2014 Febrero 12. Ingeniería en Biotecnología. Universidad Politécnica Tlaxcala.
- [17] MONCADA G, SANCHEZ M. Validación preliminar de la técnica de rotoevaporación como método para concentrar aluminio, selenio y hierro en agua potable y posterior determinación por espectrofotometría de absorción atómica de llama. 2013. Junio. Trabajo realizado para optar el título de microbiólogo industrial.
- [18] CALDAS A. Optimización, escalamiento y diseño de una planta piloto de extracción sólido líquido. 2012. Trabajo de grado para optar el título de Ingeniera Química.
- [19] VARGAS A. Hidrocraqueo de antraceno utilizando un catalizador (Co-Mo) soportado, empleando un sistema de reacción de flujo continuo. 2012. Trabajo para optar el título de Ingeniero Químico.
- [20] BISWAS S, SHARMA DK. Co-cracking of jatropha oil, vacuum residue and HDPE and characterization of liquid, gaseous and char products obtained. Journal of Analytical and Applied Pyrolysis. 2013 March; 101.

BIBLIOGRAFÍA

ANGELES MJ, LEYVA C, RAMÍREZ S. A review of experimental procedures for heavy oil hydrocracking with dispersed catalyst. *Catalysis Today*. 2013 August; 220.

BADRY R, BROWN G, WEST C. La importancia del petróleo pesado. 2006. *Oilfield Review*.

BISWAS S, SHARMA DK. Co-cracking of jatropha oil, vacuum residue and HDPE and characterization of liquid, gaseous and char products obtained. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*. 2013 March; 101.

CABRERA E, FRANCO J, MONDRAGÓN F, FERNÁNDEZ JHON. Conversión de fondos de vacío a semicoque. Universidad de Antioquia, Instituto de Química, Grupo: Química de Recursos Energéticos y Medio Ambiente. Medellín-Colombia, A.A.1226.

CABRERA E, FRANCO JUAN , MONDRAGÓN F, FERNÁNDEZ JHON. Conversión de fondos de vacío de petróleo a semicoque. *Revista Energética*. 2007 Julio;(37).

CALDAS A. Optimización, escalamiento y diseño de una planta piloto de extracción sólido líquido. 2012. Trabajo de grado para optar el título de Ingeniera Química.

CASTAÑEDA LC, MUÑOZ JAD, ANCHEYTA J. Comparison of approaches to determine hydrogen consumption during catalytic hydrotreating of oil fractions. Elsevier Ltd. All rights reserved. 2010 November ;(90).

DEMIREL B, GIVENS EN. Hydroconversion of resids with dispersed molybdenum catalysts derived from phosphomolybdates. Elsevier Science Ltd. All rights reserved. 1999. December ;(79).

DONATELO PITTS P. La atracción del petróleo no convencional en América Latina. *Oil & Gas*. 2012. Junio.

GÓMEZ M, MARROQUÍN G, ANCHEYTA J. Inestabilidad de muestras obtenidas durante la hidrodesintegración de residuos del petróleo. Revista de la Sociedad Química de México. 2003; 47(4): p. 307-312.

GUARNEROS R, HERNÁNDEZ MAYTE , MALDONADO E. Filtración al vacío. 2014 Febrero 12. Ingeniería en Biotecnología. Universidad Politécnica Tlaxcala.

GUL HUR Y, KIM MS, LEE DW, JEONG G. Hydrocracking of vacuum residue into lighter fuel oils using nanosheet-structured WS₂ catalyst. Elsevier Ltd. All rights reserved. 2014. July ;(137).

HINES W, MONTGOMERY D. Probabilidad y estadística para ingeniería y administración. Tercera Edición ed. México: Compañía Editorial Continental, S.A de C.V.; 1996.

LUO M, CURTIS C. Effect of reaction parameters and catalyst type on waste plastics liquefaction and coprocessing with coal. Elsevier Science B.V. All rights reserved. 1996 April ;(49).

LUO M, CURTIS C. Thermal and catalytic processing of Illinois No 6. Coal with model and commingled waste plastics. Elsevier Science B.V. All rights reserved. 1996 April ;(49).

MARTINEZ M, BENITO A, CALLEJAS M. Kinetics of Sulfur Removal from Liquid Coal Residue in Thermal, Hydrothermal and Hydrocatalytic Cracking. Energy & Fuels. 1990 ;(12).

MONCADA G, SANCHEZ M. Validación preliminar de la técnica de rotoevaporación como método para concentrar aluminio, selenio y hierro en agua potable y posterior determinación por espectrofotometría de absorción atómica de llama. 2013. Junio. Trabajo realizado para optar el título de microbiólogo industrial.

MORAWSKI I, MOSIO-MOSIEWSKI J. Effects of parameters in Ni-Mo catalyzed hydrocracking of vacuum residue on composition and quality of obtained products. Elsevier B.V. All rights reserved. 2006. January ;(87).

NOGUERA G, ARAUJO S, HERNÁNDEZ J, RIVAS A, MENDOZA D, CASTELLANO O. A comparative activity study of a new ultra-dispersed catalyst system for a hydrocracking/hydrotreating technology using vacuum residue oil: Merrey/Mesa. Elsevier B.V. All rights reserved. 2012. April ;(90).

ORTEGA F, MAR E, SCHACHT P. Hydrocracking of vacuum residue by homogeneous catalysis. 2014. Instituto Mexicano del Petróleo. Dirección de Ingeniería de Proceso. Eje Central Lázaro Cárdenas 125.

RAHIMI PM, GENTZIS T, CHUNG K, NOWLAN V. Correlation of chemical composition of extra heavy oils with incipient coke formation using hot-stage microscopy. National Centre of Upgrading Technology, One Oil Patch Drive, Devon, Alberta, Canada T0C1E0.

SAAJANLEHTO M, UUSI-KYYNY P, ALOPÆUS V. Hydrogen solubility in heavy oils systems: Experiments and modeling. Elsevier Ltd. All rights reserved. 2014 August ;(137).

SÁNCHEZ S. Cinética de la hidrodésintegración moderada de crudo pesado en un reactor de lecho fijo. 2006. Mayo. Trabajo de grado para optar el título de maestro en ciencias con especialidad en ingeniería química.

VARGAS A. Hidrocraqueo de antraceno utilizando un catalizador (Co-Mo) soportado, empleando un sistema de reacción de flujo continuo. 2012. Trabajo para optar el título de Ingeniero Químico.

VARGAS G. Predicción del análisis SARA de fondos de vacío colombianos utilizando espectroscopía fotoacústica en el infrarrojo medio y métodos quimiométricos. 2011. Trabajo de grado para optar el título de química.

WANG J, ANTHONY E. A study of thermal-cracking behavior of asphaltenes. Chemical Engineering Science. 2003 January; 58(1): p. 157-162.

ZANELLA R, CUEVAS R, RAMÍREZ J. Caracterización de catalizadores Mo, NiMo y CoMo en su estado sulfurado. Revista Mexicana de Ingeniería Química. 2002; Vol. 1 (13-21).

ANEXOS

ANEXO A: Parámetros estadísticos de la correlación para la producción de coque

- Parámetro α**

$$R^2 = 97,7531\%$$

Desviación estándar= 2,24

Parámetro	Estimado	Estándar T		Valor P
		Error	Estadístico	
Constante	2672,85	2521,91	1,05985	0,4815
Densidad	-2176,86	2797,27	-0,778207	0,579
Saturados	2,31154	3,85731	0,599263	0,6563
T50	-0,981943	0,73415	-1,33752	0,4087

Fuente	Suma de cuadrados	Df	Media cuadrática	Ratio F	Valor P
Modelo	19915,1	3	6638,37	9,62	0,2286
Residual	690,414	1	690,414		
Total (Corr.)	20605,5	4			

- Parámetro β**

$$R^2 = 97,7377\%$$

Desviación estándar= 0,06

Parámetro	Estimado	Estándar T		Valor P
		Error	Estadística	
Constante	-6,24133	5,81184	-1,0739	0,4773
Densidad	5,09893	6,44643	0,79096	0,574
Saturados	-0,0051	0,00888	-0,58253	0,6642
T50	0,00226	0,00168	1,3366	0,4089

Fuente	Suma de cuadrados	Df	Media cuadrática	Ratio F	Valor P
Modelo	0,105827	3	0,0352757	9,62	0,2285
Residual	0,00366672	1	0,00366672		
Total (Corr.)	0,109494	4			

ANEXO B: Parámetros estadísticos de la correlación para la producción de destilados

- **Parámetro α**

$R^2 = 98,9\%$

Desviación estándar= 5,60

Parámetro	Estimado	Estándar	T	Valor P
		Error	Estadístico	
Constante	5406,39	151,22	35,75	0,0178
CCR	57,43	1,98	28,96	0,022
Aromáticos	2,26	0,45	5,01	0,1254
T50	-9,33	0,28	-32,59	0,0195

Fuente	Suma de cuadrados	Df	Media cuadrática	Ratio F	Valor P
Modelo	35723,6	3	11907,9	378,63	0,0372
Residual	31,44	1	31,44		
Total (Corr.)	35755	4			

- **Parámetro β**

$R^2 = 98,82\%$

Desviación estándar= 0,01

Parámetro	Estimado	Estándar	T	Valor P
		Error	Estadístico	
Constante	-12,18	0,28	-43,47	0,0146
CCR	-0,12	0,003	-35,28	0,018
Aromáticos	-0,005	0,0008	-6,06	0,104
T50	0,0212	0,0005	40,12	0,0159

Fuente	Suma de cuadrados	Df	Media cuadrática	Ratio F	Valor P
Modelo	0,18	3	0,063	585,15	0,03
Residual	0,0001	1	0,0001		
Total (Corr.)	0,189	4			

ANEXO C: Parámetros estadísticos de la correlación para la producción de gases

- **Parámetro α**

$$R^2 = 98,25\%$$

$$\text{Desviación estándar} = 0,62$$

Parámetro	Estimado	Estándar	T	Valor P
		Error	Estadístico	
Constante	-8032,91	763,84	-10,51	0,06
CCR	41,869	5,547	7,547	0,083
Aromáticos	24,3504	2,853	8,533	0,074
T50	9,3916	0,876	10,71	0,059

Fuente	Suma de cuadrados	Df	Media cuadrática	Ratio F	Valor P
Modelo	72102,2	3	24034,1	58,44	0,094
Residual	411,23	1	411,23		
Total (Corr.)	72513,4	4			

- **Parámetro β**

$$R^2 = 98,41\%$$

$$\text{Desviación estándar} = 0,003$$

Parámetro	Estimado	Estándar	T	Valor P
		Error	Estadístico	
Constante	18,413	1,812	10,15	0,062
CCR	-0,094	0,013	-7,21	0,087
Aromáticos	-0,055	0,006	-8,15	0,077
T50	-0,021	0,002	-10,35	0,061

Fuente	Suma de cuadrados	Df	Media cuadrática	Ratio F	Valor P
Modelo	0,389	3	0,129	56,06	0,096
Residual	0,0023	1	0,0023		
Total (Corr.)	0,391	4			

ANEXO D: Gráficas para los rendimientos de los productos

