

**CORRELACION DE LAS PROPIEDADES DE LA CARGA DE FONDOS DE
VACIO Y LOS RENDIMIENTOS OBTENIDOS EN LOS PROCESOS DE
RUPTURA TERMICA**

**Trabajo de grado elaborado dentro del Convenio de Cooperación
Tecnológica No. 001 de 2003**

**DIANA CAROLINA RANGEL BARRERA
MARIA LUCIA MOTTA ROA**

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

Bucaramanga

2006

**CORRELACION DE LAS PROPIEDADES DE LA CARGA DE FONDOS DE
VACIO Y LOS RENDIMIENTOS OBTENIDOS EN LOS PROCESOS DE
RUPTURA TERMICA**

**DIANA CAROLINA RANGEL BARRERA
MARIA LUCIA MOTTA ROA**

Trabajo de grado para optar al título de Ingeniero Químico

Director - UIS

Ramiro Martinez Rey, Ph.D

Codirector - ICP

Luis Germán Garzón Marengo, M.Sc

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

2006

TABLA DE CONTENIDO

1. INTRODUCCION.....	1
2. FUNDAMENTACION TEORICA.....	2
2.1. Generalidades del Proceso de Viscosreducción	2
2.1.1 Conversión Térmica en tubos de horno (“Coil”) ^[2]	2
2.1.2 Conversión térmica en Soaker ó Cámara de Reacción ^[2]	2
2.2.1 Química de los Procesos de Ruptura Térmica ^[4-5]	3
2.3 Sistema coloidal Resinas – Asfáltenos.....	5
2.4 Volumen de Solvente Libre ^[6,11,12,13]	7
2. METODOLOGIA EXPERIMENTAL	9
3.1 Caracterización de los Fondos de Vacío para la preparación de Mezclas.....	10
3.1.1 Análisis Fisicoquímicos	10
3.1.2 Análisis de Estabilidad	11
3.2 Preparación de Mezclas.....	12
3.2.1 Caso Base, Mezclas Fases I y II.....	12
3.2.2 Condiciones de mezclado	13
3.2.3 Proporción de Fondos de Vacío en las mezclas.....	13
3.3 Caracterización de las cargas: Caso Base, Mezclas Fases I y II.....	14
3.3.1 Análisis Fisicoquímicos	14
3.3.2 Análisis de Estabilidad	14
3.3.3 Determinación del Volumen de Solvente Libre.....	15
3.4 Formación de Coque en planta piloto.....	16
3.4.1 Fase I: Estudio de mezclas utilizando dos Fondos de Vacío de crudos importados	16
3.4.2 Fase II: Estudio de las mezclas por cambio en la composición	16
3.4.3 Metodología común a las fases I y II	17
3.4.3.1 Balance de Materia.....	17
3.4.3.2 Análisis termogravimétrico del Coque	18

3.4.3.3	Análisis de Estabilidad de los Fondos viscorreducidos.....	18
3.4.3.4	Destilación simulada del fondo viscorreducido	18
3.4.3.5	Determinación de Aromáticos UV-VIS	18
4.	RESULTADOS Y ANALISIS	19
4.1	Caracterización de los Fondos de Vacío para la preparación de mezclas	19
4.1.1	Análisis Fisicoquímicos	19
4.2	Caracterización de las Cargas: Caso Base, Mezclas Fases I y II	21
4.2.1	Análisis Fisicoquímicos	21
4.2.2	Análisis de Estabilidad	23
4.2.3	Determinación de Volumen de Solvente Libre.....	24
4.3	Formación de Coque en planta piloto.....	25
4.3.1	Fase I: Estudio de las mezclas utilizando dos Fondos de Vacío de crudos Importados	25
4.3.1.1	Balances de materia para la Fase I.....	25
4.3.1.2.	Análisis termogravimétrico del Coque para la Fase I	26
4.3.1.3	Análisis de Estabilidad para la Fase I	26
4.3.1.4	Destilación Simulada para la Fase I	28
4.3.1.5	Determinación de Aromáticos para la Fase I	28
4.3.2	Fase II: Estudio de las mezclas por cambio en la composición	29
4.3.2.1	Balances de materia para la Fase II.....	29
4.3.2.2	Análisis termogravimétrico del Coque para Fase II	30
4.3.2.3	Análisis de Estabilidad para la Fase II	30
4.3.2.4	Destilación Simulada para la Fase II	32
4.3.2.5	Determinación de Aromáticos para la Fase II	32
4.4	Correlaciones gráficas de Severidad con Índice de Coquización y Volumen de Solvente Libre.....	33
4.4.1	Correlaciones Gráficas con Volumen de Solvente Libre para la Fase I.....	33
4.4.2	Correlaciones Gráficas con Índice de Coquización para la fase I:.....	34
4.4.3	Correlaciones Gráficas con Volumen de Solvente Libre de la Fase II:	35

4.4.4 Correlaciones Gráficas con el Índice de Coquización para la fase II:	36
5. CONCLUSIONES	37
6. BIBLIOGRAFIA	38
7. ANEXOS	40

RESUMEN

TÍTULO

Correlación de las propiedades de la carga de fondos de vacío y los rendimientos obtenidos en los procesos de ruptura térmica*

AUTORES

Motta Roa, María Lucía
Rangel Barrera, Diana Carolina**

PALABRAS CLAVES

Proceso de Viscorreducción, Coque, Insolubles en n-Heptano, Titulación de Heithaus, Índices de coquización, Volumen de Solvente Libre, Contenido de ceras, Análisis UV-VIS.

DESCRIPCIÓN

El estudio del Volumen de Solvente Libre (VSL) como nueva herramienta de predicción del comportamiento de las cargas es el objeto central de éste trabajo. Actualmente se usa el contenido de insolubles en n-Heptano como la medida más importante para caracterizar las cargas, sin embargo se han encontrado rendimientos diferentes para cargas con igual contenido de insolubles, por lo que se hace necesario evaluar nuevas herramientas que predigan acertadamente el comportamiento de las cargas.

En éste trabajo se plantearon dos fases: la primera fue el Estudio de las mezclas utilizando dos Fondos de Vacío de crudos importados y la segunda el Estudio de las mezclas por cambio en la Composición, en ambas fases las cargas se sometieron al proceso de viscorreducción usando las tecnologías Coil (Alta temperatura y bajo tiempo de residencia) y Soaker (Baja temperatura y alto tiempo de residencia)

Para llevar a cabo el estudio se caracterizaron los fondos de vacío (que se usarían para la preparación de las cargas) y las cargas que se alimentarían a la viscorreductora, también se les determinó su estabilidad a partir de parámetros obtenidos en la Titulación de Heithaus y el VSL, adicionalmente a las cargas y a sus fondos viscorreducidos se les realizó el análisis de distribución de aromáticos por el método UV-VIS.

El coque depositado durante el proceso de viscorreducción se relacionó con el tiempo de residencia, y el volumen de solvente libre ó la estabilidad de las cargas. Se elaboraron mapas tridimensionales a temperatura de reacción constante, que permitieron observar el comportamiento del VSL y de los índices de coquización (IC: factor de estabilidad) como herramientas de predicción.

Se obtuvo que el IC se ajusta como herramienta de predicción para la tecnología Soaker. El VSL no se debe utilizar como único parámetro de predicción ya que no se encontró una correlación entre éste y el coque depositado; además la ecuación planteada actualmente para el volumen de solvente libre, requiere un parámetro adicional que lo relacione con las propiedades químicas y la naturaleza de las cargas.

* Trabajo de Grado

** Facultad de Ingenierías Físicoquímicas. Escuela de Ingeniería Química. Ramiro Martínez Rey

ABSTRACT

TITLE

Correlation of vacuum residue properties and the yields obtained in visbreaking processes.*

AUTHORS

Motta Roa, María Lucía
Rangel Barrera, Diana Carolina.**

KEY WORDS

Visbreaking Process, Coke, N-Heptane Insolubles, Heithaus Titration, Coquization Indexes, Free Volume Solvent, UV-VIS Analysis

DESCRIPTION

The study of free volume solvent (FVS) as a new prediction tool of feeds performance is the central objective of this work. At present, the contents n-Heptane Insolubles are the more important measure for characterizing feeds. However, to have been found different performances for feeds with the same n-Heptane Insolubles contents, for this is necessary evaluate others tools that predict correctly the performance of the feeds.

In this work two stages were established: first, the study of mixtures using two vacuum residues of imported crude oils and second, the study of mixtures for changes in the composition.

In both stages, was submitted feeds to visbreaking process using two technologies: Coil (High temperature and low residence time) and Soaker (Low temperature and high residence time).

To carry out this study, the vacuum residues were characterized (these residues will be used to prepare the feeds) and the feeds that will be feed to the visbreaking plant, also, were determined their stability with the parameters obtains in Heithaus titration and FVS, moreover at feeds and their visbroke residues were analyzed by UV-VIS method (To give aromatic distribution).

The coke deposition obtained during the visbreaking process was related to the residence time and FVS or feeds stability. Three-dimensional maps were made at constant reaction temperature. These maps allowed to observe FVS and coquization indexes (IC: stability factor) behaviors as prediction tools.

It was obtained that the IC is fitted as a prediction tool for Soaker technology. The FVS should not be use as a single prediction parameter because it found no correlation between this parameter and coke deposition. Furthermore, the equation established for the FVS requires an additional parameter that related to the chemical properties and nature of the feeds.

* Tesis

** Faculty of Physicochemical Engineering. Department of Chemical Engineering. Ramiro Martínez Rey

1. INTRODUCCION

En las dos refinerías de Colombia se alimenta constantemente la viscorreductora con diferentes tipos de carga a condiciones operacionales similares pero con cargas muy diferentes desde el punto de vista químico. La ruptura térmica genera inconvenientes como: Rendimientos por debajo de lo deseado al operar a condiciones inferiores a la severidad máxima ó inestabilidad de los fondos viscorreducidos y formación de coque cuando se opera por encima de éste límite. Para atenuar éstos problemas, es necesario establecer las características más importantes de los fondos de vacío y las fracciones pesadas que determinan sus rendimientos en el proceso.

En la actualidad la medida más importante para caracterizar la carga es el contenido de insolubles en n-Estaño; pero se han encontrado rendimientos diferentes en el proceso de viscorreducción para cargas con el mismo contenido de insolubles, por lo que es necesario estudiar nuevos parámetros que predigan acertadamente el comportamiento de las cargas.

En éste trabajo se evaluó el volumen de solvente libre como parámetro adicional de predicción, se elaboraron mapas operativos basados en la severidad del proceso, la formación de coque y la estabilidad de la carga.

Adicionalmente, se hizo una revisión bibliográfica de los procesos de viscorreducción, la química de estos procesos, sistemas coloidales resinas-asfaltenos y volumen de solvente libre. Se planteó una metodología experimental que incluyó: Caracterización de las cargas, determinación de estabilidad para ellas y de sus fondos viscorreducidos, cálculo del volumen de solvente libre y balances de materia en el proceso. Se mostraron los resultados obtenidos y los análisis respectivos y por último las conclusiones del estudio.

En el trabajo se encontró que el volumen de solvente libre no se debe utilizar como único parámetro de predicción ya que en general, no se encontró una correlación entre éste y la cantidad de coque depositado bajo las condiciones de operación.

2. FUNDAMENTACION TEORICA

2.1. Generalidades del Proceso de Viscorreducción

El proceso de Viscorreducción es un tratamiento térmico utilizado principalmente para disminuir la viscosidad de las fracciones pesadas, para la producción de destilados medios y livianos y para la preparación de carga para las unidades de ruptura catalítica. Básicamente, la unidad de Viscorreducción se compone de un horno de reacción y una unidad de fraccionamiento. El horno es el reactor del proceso y su diseño depende de las características del alimento y de la producción requerida.

La conversión obtenida depende de la severidad en la operación, es decir de la temperatura y el tiempo de residencia. El aumento de la severidad es proporcional a la conversión, sin embargo esta conversión está limitada por la formación de coque y la inestabilidad del producto^[1].

Existen dos tecnologías principales para el proceso de Viscorreducción, la conversión térmica en tubos de horno y la conversión térmica en cámara de reacción.

2.1.1 Conversión Térmica en tubos de horno (“Coil”)^[2].

En ésta tecnología, la ruptura térmica se realiza en un horno que le proporciona a la carga la energía necesaria para que se lleve a cabo el rompimiento molecular. La geometría del horno y la velocidad de carga definen el tiempo de residencia necesario para obtener la conversión deseada, sin embargo, el tiempo de residencia en la zona de reacción ($T > 450\text{ °C}$ (842 °F)) es de aproximadamente un minuto y la densidad de flujo de calor promedio a través de las paredes de los tubos está entre 25 y 30 $\text{kW/m}^3\cdot\text{h}$.

2.1.2 Conversión térmica en Soaker ó Cámara de Reacción^[2].

En ésta tecnología, la ruptura térmica inicia en el horno a una temperatura de reacción de 30 a 40 °C más baja que la temperatura empleada en la tecnología de tubos de horno y termina en una cámara de reacción, la cual está orientada a incrementar el tiempo de contacto y a reducir el retromezclado disminuyendo así las reacciones de segundo orden. El tiempo de residencia en la cámara es de 5 a 10 minutos.

2.2 Fundamentos de la ruptura térmica ^[3]

La ruptura térmica de hidrocarburos, usualmente se define como la descomposición de moléculas grandes en moléculas más pequeñas, a temperaturas elevadas. Al mismo tiempo, ocurren reacciones de condensación y polimerización. El proceso es una desintegración espontánea no selectiva de hidrocarburos, que produce moléculas de diferentes pesos moleculares y puntos de ebullición. Además de esto; se presenta una redistribución de hidrógeno, lo cual significa que no solamente se producen productos más livianos, los cuales contienen más hidrógeno que el alimento, sino también productos más pesados con menos hidrógeno que el alimento.

El comportamiento de los no hidrocarburos como azufre, nitrógeno, oxígeno y metales, depende de su posición en la molécula. El enlace heteroátomo-carbono es más débil que el enlace carbono-carbono y por tanto aplicando energía se podría dar una ruptura en ellos. Del comportamiento de los metales no se conoce mucho, pero ellos promueven la formación de coque.

2.2.1 Química de los Procesos de Ruptura Térmica ^[4-5]

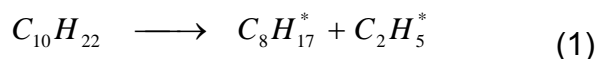
Para describir la química de los procesos de ruptura térmica, es conveniente empezar con la descripción de las fracciones a procesar. En forma simple se puede asumir que una fracción pesada consta de dos clases de componentes: asfaltenos y maltenos.

Los asfaltenos son moléculas largas de hidrocarburos condensados principalmente con estructuras aromáticas y peso molecular por encima de 1000 uma, son insolubles en n-Heptano y no son volátiles. Su parte aromática es muy difícil de romper, pero pueden polimerizarse, formando los precursores de coque y finalmente el coque.

Los maltenos son solubles en n-heptano y pueden dividirse en parafinas, olefinas (después de la ruptura), naftenos, aromáticos y compuestos heteroatómicos (también presentes en los asfaltenos).

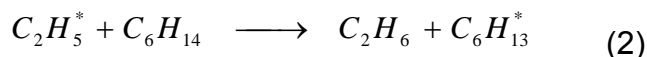
Debido a la complejidad de la mezcla, es muy difícil predecir exactamente como y que tanto alimento se craquea. Las reacciones pueden clasificarse en dos grupos:

- a. Primarias: Son de descomposición de moléculas grandes a pequeñas, éstas proceden por el mecanismo de radical libre. Bajo las condiciones de craqueo térmico, las moléculas deben descomponerse en radicales libres:

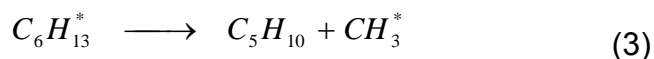


Los radicales libres tienen vida corta, son especies altamente reactivas, que no están presentes en los productos. Dependiendo del tamaño del radical y las condiciones de operación, el radical libre puede comportarse de diferentes formas como las que se enuncian a continuación:

- Reacciona con otros hidrocarburos. Los radicales más pequeños (H^* , CH_3^* , $C_2H_5^*$) son más estables que los más grandes. Ellos tienden a atrapar átomos de hidrogeno de otros hidrocarburos, y por ahí formar un hidrocarburo saturado y un nuevo radical.



- Se descompone en olefinas y radicales más pequeños



- Se combina con otros radicales para terminar la reacción en cadena



b. Secundarias: Son reacciones de polimerización y condensación principalmente y otras reacciones como ciclización, alquilación, e isomerización ocurren hasta cierto alcance.

Basados en las relaciones termodinámicas, las especies presentes en las cargas del proceso sufrirán cambios en su estructura que las transformarán en nuevas especies como se menciona a continuación:

- *Parafinas.* Son hidrocarburos lineales grandes sin dobles enlaces o estructuras cíclicas, En general la temperatura produce la ruptura del enlace C-C, la cual es la reacción primaria. Se forma una olefina y una parafina de peso molecular igual o menor que el de la parafina original, y un poco de carbono o hidrógeno. La formación de coque se atribuye a las reacciones secundarias en que intervienen las olefinas formadas por las reacciones primarias.

- *Olefinas.* Son hidrocarburos que contienen dos o más dobles enlaces; su estabilidad es menor que la de las parafinas por lo tanto su reactividad es mayor. El resultado del mecanismo de ruptura es la formación de diolefinas, que a altas presiones polimerizan (reacciones secundarias), resultando compuestos cíclicos que sujetos a deshidrogenación forman aromáticos.
- *Nafténicos.* Son hidrocarburos cíclicos. Su estabilidad térmica es intermedia entre las parafinas y los aromáticos. Los más comunes son los de 5 o 6 átomos de carbono alquilados con átomos de carbono, cadenas más o menos largas que se rompen durante el craqueo, dando olefinas largas, y una agrupación corta como metilo o etilo, unido al anillo nafténico. Este anillo puede romperse por la influencia de temperaturas más altas, dando olefinas y diolefinas. Los núcleos aromáticos formados pueden condensarse por deshidrogenación. Las reacciones de isomerización son poco frecuentes.
- *Aromáticos.* Son estructuras cíclicas con enlaces dobles conjugados. Los aromáticos simples son estables a temperaturas bajas, pero hacia los 500°C se presentan las reacciones de deshidrogenación de las cadenas laterales ligadas a los anillos, seguidas de condensación intermolecular que conducen a núcleos cada vez más complejos hasta llegar al coque y el carbón. Las cadenas alquiladas en los núcleos aromáticos se comportan como parafinas.
- *Heteroátomos.* Son compuestos que contienen S, O, N, propios de los crudos, los cuales les confieren diferentes propiedades. Se encuentran presentes en los productos craqueados.

2.3 Sistema coloidal Resinas – Asfáltenos

Los fondos de vacío y los crudos pesados pueden modelarse como un sistema ordenado de asfaltenos polares que se mantienen unidos por resinas de polaridad intermedia, dispersos en una fase solvente de baja polaridad. [6]

Se ha demostrado que los asfaltenos, tienen la propiedad de formar agregados moleculares con las resinas, las cuales les permiten mantenerse en suspensión. Los asfaltenos son estructuras donde predominan los hidrocarburos aromáticos

policíclicos y se precipitan utilizando solventes no polares como el n-pentano (nC_5) y el n-heptano (nC_7). El peso molecular de los asfaltenos se extiende en un intervalo amplio y varía considerablemente dependiendo del método, de las condiciones de medida y de la formación de aglomerados.^[7]

Las resinas se encuentran formando parte de las fracciones más pesadas de los crudos. Son conocidas también, como hidrocarburos aromáticos polares, conformados por estructuras aromáticas, nafténicas y heteroátomos (principalmente N, S y O) que le dan su carácter polar. Son los componentes con mayor poder de adsorción. Actúan como agentes dispersantes, peptizantes y estabilizantes de los asfaltenos. Los solventes más utilizados para separarlas de los crudos son: benceno, éteres, alcoholes superiores y fenoles.

La floculación de asfaltenos es la consecuencia de la inestabilidad del aceite^[8]. La alta viscosidad de estos sistemas se deriva probablemente del tamaño y de la abundancia de los agregados de alto peso molecular que se forman a partir de las estructuras asfálticas presentes en él.^[9-10]

2.3.1 Mecanismo de Precipitación y Agregación.

En un sistema coloidal la fase dispersa (asfaltenos) puede permanecer en dicho estado indefinidamente o flocular de una manera reversible o irreversible y precipitar fuera de la suspensión.

La solubilidad de los asfaltenos depende de un delicado balance entre éstos y las fracciones más ligeras del sistema coloidal. Los aromáticos al ser altamente polares se comportan como solventes de asfaltenos, contrario a las parafinas que son no polares. Cualquier perturbación desfavorable a este balance, puede inducir la precipitación de los asfaltenos. Por ejemplo, la adición de un parafínico liviano a una solución que contiene asfaltenos bajará su poder de solvencia, las resinas actuarán a esta perturbación desorbiéndose de los asfaltenos en un intento por reestablecer el equilibrio termodinámico en el sistema coloidal, incrementándose así la probabilidad para que los asfaltenos se agreguen entre ellos mismos hasta una eventual precipitación.

2.3.2 Parámetros para Medir la Estabilidad (Índices de Coquización) [7]

Fueron desarrollados para medir la proximidad a la formación de coque y la estabilidad coloidal de ciertos hidrocarburos, cuando se somete una fracción pesada del petróleo a un tratamiento térmico. El uso de estos índices puede permitir llevar los procesos térmicos hasta el límite, no más allá del comienzo de la formación de coque, resultando en un incremento significativo de los productos mientras se minimiza el riesgo de ensuciamiento por la presencia de coque.

Uno de estos índices de coquización (IC) está basado en la titulación-floculación de asfaltenos, llamada titulación de Heithaus, este índice de coquización se define como la relación de los parámetros de Heithaus Pa/C_{min} . A medida que la reacción de pirólisis avanza, el valor de Pa disminuye con el aumento de la polaridad de los asfaltenos, y C_{min} se incrementa cuando la estabilidad global del sistema disminuye.

A continuación en la Tabla 1 se muestran los rangos del índice de coquización, IC.

Tabla 1. Rangos de estabilidad de IC

IC	Estabilidad
≥ 1	Muy Estables
$0,3 < IC < 1$	Estables
$\leq 0,3$	Inestables

2.4 Volumen de Solvente Libre [6,11,12,13]

Pal y Rhodes desarrollaron un modelo para emulsiones el cual ha sido aplicado para residuos de petróleo. El modelo caracteriza resinas y el solvente confinado alrededor de un núcleo de asfaltenos, los núcleos solvatados interactúan unos con otros en un sistema ordenado; una porción de solvente adicional es atrapado entre los núcleos solvatados. La cápsula de solvatación llamada K se define como $K=K_s \cdot K_F$, donde K_s y K_F se describen en las ecuaciones 5 y 6:

$$K_s = \frac{V_1 + V_2}{V_2} \quad (5) \quad K_F = \frac{V_3 + V_4}{V_4} \quad (6)$$

Donde: V_1 es el volumen de solvente adsorbido; V_2 , volumen de núcleo de partículas; V_3 , volumen de solvente atrapado entre núcleos de partículas solvatadas y V_4 , volumen del grupo de partículas solvatadas.

Para residuos del petróleo los valores típicos de K están en el rango de 3-6. Cuando un fondo es calentado el valor de K disminuye, debido a que tiene cada

vez menos solvente atrapado asociado con las estructuras asfálticas dando como resultado una floculación de los núcleos asfálticos polares. Por debajo de las temperaturas de pirólisis (340°C) esto parece ser reversible al enfriar. La constante de solvatación K se podría derivar empleando la ecuación de Pal-Rhodes, la cual requiere medidas de viscosidad relativa, pero se ha demostrado que las medidas de viscosidad relativa para los residuos de petróleo no tienen validez; por esto se han desarrollado métodos alternativos para calcular el valor de K.

Se ha propuesto que la fracción volumétrica efectiva de los asfaltenos en el sistema coloidal se defina como se muestra en la ecuación 7:

$$\Phi_{eff} = K_S * K_F * \phi_a \quad (7)$$

Donde ϕ_a es la fracción volumétrica de los asfaltenos como partículas (considerada equivalente a la fracción volumétrica de insolubles en n-heptano).

El valor numérico de K_F es una medida de la cantidad de solvente atrapado en los flóculos de asfaltenos, Pauli y Branthaver demostraron que la fracción de solvente confinado en los núcleos de partículas solvatadas α , es numéricamente equivalente al parámetro de Heithaus, Pa. y se encontró que corresponde a $1/(1-Pa)$, donde Pa es una medida de la peptizabilidad de los asfaltenos. Entonces la expresión se convierte en:

$$\Phi_{eff} = K_S * \phi_a * \frac{1}{1 - Pa} \quad (8)$$

Si Φ_{eff} es verdaderamente el volumen efectivo de los asfaltenos dispersos entonces la fracción volumétrica de solvente libre, Φ_{FS} podría definirse como:

$$\Phi_{FS} = 1 - \Phi_{eff} = 1 - \left(K_S * \phi_a * \frac{1}{1 - Pa} \right) = 1 - \left(\frac{1,57 * \phi_a}{1 - Pa} \right) \quad (9)$$

K_S es la fracción de solvente alrededor de los núcleos asfálticos solvatados, que puede ser medida por la fracción en peso de heptano asfaltenos solubles en ciclohexano. Por eso los valores de K_S se pueden estimar usando la ecuación (10).

$$K_S = \frac{1}{1 - Y} \quad (10)$$

En esta ecuación, Y es la fracción en peso de heptano-asfaltenos solubles en ciclohexano (fracción volumétrica asumiendo la densidad de las resinas igual a 1). Entonces incluyendo la anterior ecuación es posible calcular el volumen de solvente libre. Este parámetro ha sido relacionado con la cantidad de deposición de asfaltenos inducida por calor por debajo de las temperaturas de pirólisis y con la cantidad de coque formado en las etapas tempranas de la reacción de pirólisis. El volumen de solvente libre, Φ_{FS} se puede calcular utilizando la ecuación 11

$$\Phi_{FS} = 1 - K_S * K_F * \phi_a = 1 - \left(\frac{1}{1-Y} \right) * \left(\frac{1}{1-P_a} \right) * \left(\frac{X_a}{1.2} \right) \quad (11)$$

En la ecuación 11, X_a es la fracción másica de heptano asfaltenos dividida por una densidad asumida de 1.2 g/cm³ para obtener la fracción volumétrica de asfaltenos, ϕ_a . El término P_a representa la fracción de la fase solvente límite obtenida de la titulación-floculación de asfaltenos.

La ecuación no ha sido totalmente probada y esta abierta la posibilidad de adicionar nuevos parámetros que relacionen mejor la composición química de los asfaltenos con sus propiedades físicas y químicas; pero a través de los estudios realizados se sabe que, a mayor porcentaje de asfaltenos presentes en un residuo de petróleo la fracción de solvente libre será menor y la formación de coque en los procesos de ruptura térmica aumentará.

2. METODOLOGIA EXPERIMENTAL

En ésta sección se describirá brevemente cada una de las etapas experimentales llevadas a cabo para la ejecución de este trabajo, las cuales se muestran en la figura 1. Se considera; la identificación de los fondos de vacío, la preparación y caracterización de las mezclas de estos fondos, el estudio de sus rendimientos en la reacción de ruptura térmica a través de la caracterización del coque y los fondos viscorreducidos y por último, el planteamiento de las correlaciones gráficas de severidad con el Índice de coquización y el volumen de solvente libre.

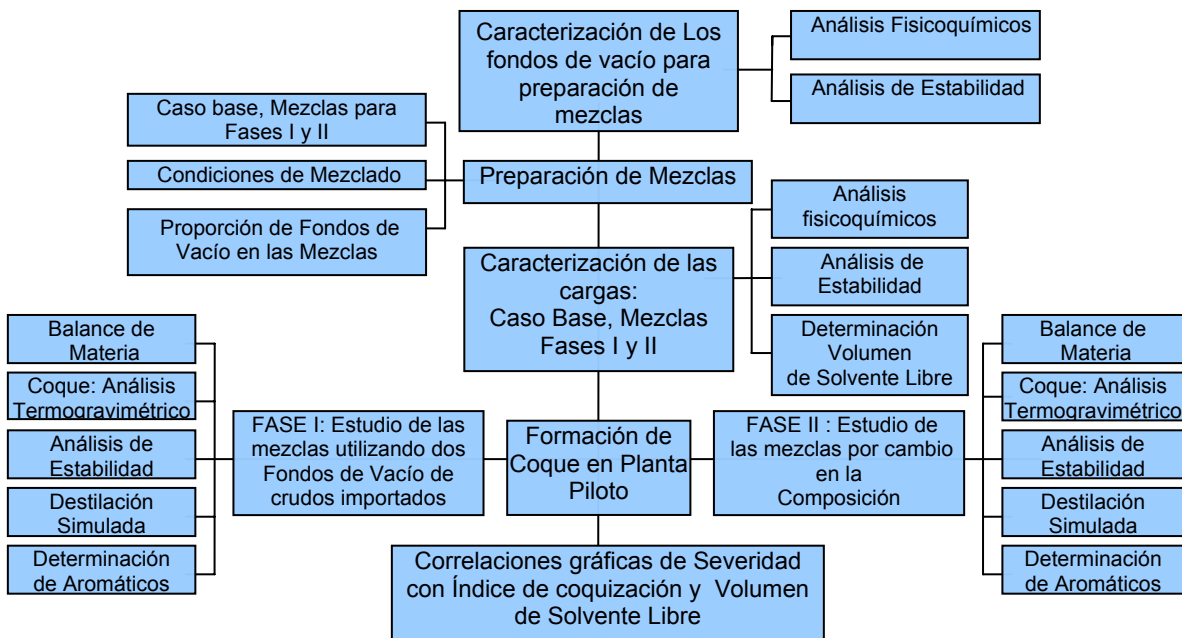


Figura 1. Metodología experimental

3.1 Caracterización de los Fondos de Vacío para la preparación de Mezclas.

Se caracterizaron los fondos de vacío usados para la preparación de las mezclas, para establecer sus propiedades fisicoquímicas, su estabilidad como sistema coloidal, medir el volumen de solvente libre y escoger las mejores condiciones de mezclado y las proporciones de las mezclas. Los fondos de vacío utilizados son: T-401 17 feb/05 (Caso Base), Ayacucho, Calypso y ABO.

La primera de ellas, el Caso Base, es un fondo de vacío que se obtiene de la unidad de destilación al vacío en la refinería de Cartagena y que está conformado por una mezcla de diferentes crudos. La segunda carga es el fondo de vacío Ayacucho, que se obtiene de la destilación al vacío del crudo Ayacucho (mezcla de crudos provenientes de Cesar y Norte de Santander) y por último los fondos de vacío Calypso y ABO, que son importados por ECOPETROL S.A.. De éstos fondos no se conoce su composición.

3.1.1 Análisis Fisicoquímicos

Los análisis fisicoquímicos realizados a los fondos de vacío se enumeran en el anexo A junto con la norma y una breve descripción del método. Estos análisis permiten establecer el tipo de carga a partir del análisis (SARA, Saturados, Aromáticos, Resinas, Asfaltenos), el contenido de compuestos pesados

(Insolubles en heptano y pentano, aromáticos UV-VIS), el contenido de metales (Na, V, Ni) y otras propiedades relevantes como son la viscosidad, la densidad y el contenido de azufre.

3.1.2 Análisis de Estabilidad

Para evaluar la estabilidad de los fondos de vacío y calcular la peptizabilidad de los asfaltenos (Pa) requerida más adelante para medir el volumen de solvente libre, se utilizó la titulación de Heithaus.

Esta titulación consiste en adicionar un solvente débil (iso-octano) a soluciones de las muestras en un solvente aromático (o-xileno) hasta el punto de floculación. El método de la Titulación de Heithaus se presenta con detalle a continuación.

Titulación de Heithaus ^[12,16]

En la prueba se deben preparar tres muestras de 2,00 ±0,1g con diferentes volúmenes de solvente (o-xileno), en el caso de los fondos de vacío y sus fondos viscorreducidos los volúmenes utilizados de este son 5, 7 y 9 mL. Se mide: el peso de la muestra de fondos viscorreducidos (W), el volumen de o-xileno (V_s), y el volumen de iso-octano como titulante (V_t) medido en el punto de floculación que es exactamente donde se observa el comienzo de la precipitación de los asfaltenos. Para evaluar la precipitación de la solución se utiliza la cromatografía en papel.

Con estas medidas experimentales se calcula la relación de floculación (FR) y la concentración de dilución (C) con las ecuaciones 12 y 13.

$$FR = \frac{V_s}{V_s + V_t} \quad (12) \quad C = \frac{W}{V_s + V_t} \quad (13)$$

Los parámetros de Heithaus se determinan construyendo una regresión lineal de FR Vs C con los datos experimentales, como se muestra en la figura 2. Esta línea se llama “Línea de Estabilidad”. Un fondo de vacío y un fondo viscorreducido son más estables a medida que su línea de estabilidad se acerca al origen. Las líneas punteadas sobre la figura 2, nos indican las extrapolaciones que nos permiten calcular, la relación de floculación máxima ($FR_{m\acute{a}x}$) y la concentración de dilución mínima ($C_{m\acute{i}n}$). La región de estabilidad no ha sido definida; valores mayores de $FR_{m\acute{a}x}$ y $C_{m\acute{i}n}$ indican menor solubilidad de los asfaltenos y menor compatibilidad del sistema coloidal, respectivamente.

Los valores de FR_{\max} y C_{\min} se utilizan en las ecuaciones que se presentan en la tabla 2 para calcular los parámetros de Heithaus.

Figura 2. Línea de estabilidad

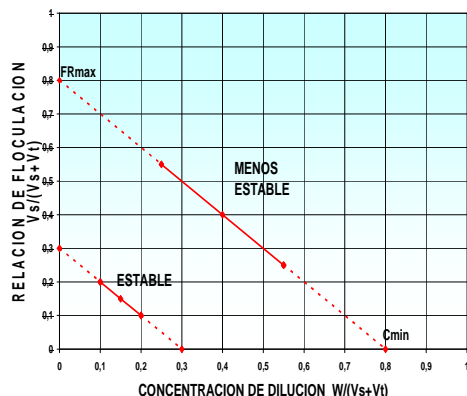


Tabla 2. Calculo de los Parámetros de Heithaus

Parámetro de Heithaus	Ecuación
Peptizabilidad de los asfaltenos, P_a	$P_a = 1 - FR_{\max}$
Poder de Solvencia de los Maltenos, P_o	$P_o = FR_{\max} * \frac{1}{C_{\min}} + 1$
Compatibilidad Global del Fondo, P	$P = \frac{P_o}{1 - P_a} = \frac{1}{C_{\min}} + 1$

Los fondos de vacío son más estables a medida que aumentan los valores de P_a y P . Los valores de P_o están sujetos a variadas interpretaciones y se emplea principalmente como parámetro de mezclado.

Para cada muestra se realiza el procedimiento dos veces bajo las mismas condiciones para verificar la repetibilidad de los datos. Además de medir la estabilidad, el parámetro P_a calculado mediante la titulación es primordial en la medida del volumen de solvente libre.

3.2 Preparación de Mezclas

Los fondos de vacío usados para la preparación de las mezclas pertenecen a la dieta característica de la Refinería de Cartagena. Las proporciones de las mezclas se establecieron para variar en un intervalo amplio los insolubles en n-heptano de las cargas para cada fase.

3.2.1 Caso Base, Mezclas Fases I y II

- **Caso Base:** El caso base del estudio es el fondo de vacío T-401 17 feb/05, constituido por una mezcla de diferentes crudos que se han procesado por la misma línea. Con una composición aproximada de 40% de OCLL, 40%, de Caño Limón y 20% de crudo mezcla Ayacucho.
- **Mezclas Fase I:** Para esta fase se realizaron dos mezclas, con dos componentes fijos que son el Caso Base y Ayacucho, el tercer componente

varia según la mezcla entre ABO y Calypso, que son los fondos de vacío de los crudos importados. En esta fase se estudia la formación de coque con la utilización de los fondos de vacío de crudos importados.

- **Mezclas Fase II:** Para esta fase experimental se incluye la primera mezcla de la fase I, y se varía su composición en los fondos Calypso y Caso Base para generar una tercera mezcla. En esta fase se estudia la formación de coque con el cambio en la composición de las mezclas.

3.2.2 Condiciones de mezclado

Estas condiciones se aseguraron durante la preparación de las mezclas para garantizar su estabilidad antes de las corridas en planta piloto.

- Para asegurar que las mezclas de los fondos de vacío fueran estables al momento de la preparación se midió la reserva de estabilidad de cada fondo, esto se hizo calculando el poder de solvencia de los maltenos (Po). El orden de mezcla (del primero al último) encontrado fue: Caso Base, FV Ayacucho, FV Calypso y FV ABO.
- Debido a la alta viscosidad de los fondos y para evitar la pérdida de masa en la preparación de las mezclas, ésta se llevó a cabo en la sección de carga de la planta piloto. La mezcla fue recirculada para homogenización durante tres horas antes de comenzar las corridas.
- Los fondos de vacío se calentaron a 120°C antes de ser mezclados y esta temperatura se mantuvo en la sección de carga de la planta piloto. Para evitar choque térmico entre los componentes de las diferentes mezclas, todos estaban a la misma temperatura en el momento de la preparación de las mismas.

3.2.3 Proporción de Fondos de Vacío en las mezclas

Los porcentajes máxicos de cada componente en las mezclas se exploraron para obtener los niveles de insolubles bajo, medio y alto requeridos para ambas fases del estudio utilizando una regla de mezcla simple para hallar los insolubles estimados de las mezclas 1, 2 y 3, valores que posteriormente se comprobaron en

la fase de caracterización de las cargas. La regla de mezcla se muestra en la ecuación 14.

$$I.M. = w*A + x*B + y*C + z*D \quad (14)$$

Donde w, x, y, z son las fracciones másicas de fondo de vacío Caso Base, fondo de vacío Ayacucho, fondo de vacío ABO y fondo de vacío Calypso, respectivamente. *I.M.* = insolubles en n-heptano (Ins n-C₇) de la mezcla; A= Ins n-C₇ de Caso Base; B= Ins n-C₇ de Ayacucho; C= Ins n-C₇ de Calypso, D= Ins n-C₇ de ABO. Las fracciones másicas establecidas se muestran en la Tabla 3, para las mezclas de las dos fases experimentales.

Tabla 3. Composición de las cargas estudiadas (fracción másica).

CARGA	FV T-401 feb17/05	FV Ayacucho	FV Calypso	FV ABO	Ins. n-C ₇
Caso Base	1	0	0	0	17,5
Mezcla 1	0.45	0.35	0.20	0	12,67
Mezcla 2	0,25	0,45	0	0,30	7,905
Mezcla 3	0.25	0.35	0.40	0	10,74

3.3 Caracterización de las cargas: Caso Base, Mezclas Fases I y II

Se caracterizaron las cargas a planta piloto de viscorreducción, para establecer sus propiedades fisicoquímicas, su estabilidad como sistema coloidal y medir el volumen de solvente libre.

3.3.1 Análisis Fisicoquímicos

Las cargas utilizadas en la preparación de las mezclas se sometieron a diferentes análisis de laboratorio que permitieron hallar sus propiedades fisicoquímicas relevantes para explicar el comportamiento de éstas en la reacción de ruptura térmica. Remítase al anexo A para ver los análisis realizados, los métodos y una breve descripción de éstos.

3.3.2 Análisis de Estabilidad

Para evaluar la estabilidad de la carga, se sometieron las tres mezclas y el Caso Base a la Titulación de Heithaus. La metodología de la prueba se explicó en la sección 3.1.2. Se calculó el índice de coquización para el caso base y las tres mezclas basados en los datos de ésta prueba.

3.3.3 Determinación del Volumen de Solvente Libre

El cálculo de este parámetro requiere dos métodos experimentales diferentes, la titulación de Heithaus y una serie de extracciones con solventes para separar las resinas asfálticas y los asfaltenos de las muestras.

- a. *Titulación de Heithaus:* La prueba ya se había realizado para medir la estabilidad de las mezclas. El valor específico requerido en la ecuación es el **Pa** (peptizabilidad de los asfaltenos) que se calculó en la sección 3.3.2 de la metodología experimental.
- b. *Extracciones Soxhlet:* El método consiste en tres extracciones con diferentes solventes, que se llevan a cabo a diferentes tiempos según el tipo de solvente y la muestra tratada.
 - *Primera Extracción:* Se pesan aproximadamente $2,00 \pm 0,1$ g de muestra y se disuelven en 80ml de n-heptano, la solución se calienta por 1 hora a 180°C y se deja en digestión por 2 horas en la oscuridad; posteriormente se filtra y el precipitado se monta en la batería de extracción con el filtrado como solvente hasta obtener decoloración total del reflujo. El refinado obtenido contiene la fase malténica del fondo de vacío y en el soxhlet quedan los insolubles en n-heptano y otras sustancias inorgánicas que no disuelven en este solvente.
 - *Segunda Extracción:* Esta se realiza para eliminar las trazas de sustancias inorgánicas que no se extraen con el n-heptano. El mismo Soxhlet de la primera extracción se monta en otra batería con 80mL de tolueno recirculando hasta obtener una decoloración total del reflujo. El refinado contiene los solubles en tolueno, que son los llamados insolubles en n-heptano. Este refinado se rotoevapora, se seca y se pesa.
 - *Tercera Extracción:* los insolubles que se tienen en el balón de la segunda extracción, se montan en la tercera batería de extracción con 80mL de ciclohexano hasta obtener una decoloración total del reflujo. El filtrado se somete a una rotoevaporación para recuperar el solvente, el balón donde estaba el filtrado se seca en una mufla y por diferencia de peso se obtienen la cantidad de solubles en ciclohexano de los insolubles en n-heptano.

3.4 Formación de Coque en planta piloto

3.4.1 Fase I: Estudio de mezclas utilizando dos Fondos de Vacío de crudos importados

En esta fase de la investigación se estudiaron los rendimientos del Caso Base y las mezclas 1 y 2, antes mencionadas, en las dos tecnologías de conversión térmica, Coil y Soaker. Para tal fin se realizaron las corridas siguiendo la matriz experimental de la Tabla 5.

Tabla 5. Pruebas en planta piloto fase I

VARIABLES	NIVELES							
	Insolubles n-C ₇ (%m)	Mezcla 2 (9-11)		Mezcla 1 (12-14)		Caso Base (15-17)		
Temperatura (°C)	COIL				SOAKER			
	477				430			
Tiempo de Residencia (min)	1	1,5	2	2,5	4	5,5	6,5	7

Las temperaturas y tiempos de residencia se escogieron como representativos de los proceso a nivel industrial.

Se repitieron dos corridas por cada conjunto de cargas a un tiempo y temperatura determinados para obtener el error experimental del proceso en planta piloto. Además, se asegura seguir el procedimiento de mantenimiento y lavado de la planta para soporte y validez de los datos experimentales

3.4.2 Fase II: Estudio de las mezclas por cambio en la composición

En esta fase de la investigación se estudiaron los rendimientos del Caso Base y las mezclas 1 y 3 antes mencionadas, en las dos tecnologías de conversión térmica, Coil y Soaker. Para tal fin se realizaron las corridas siguiendo la matriz experimental de la Tabla 6.

Tabla 6. Pruebas en planta piloto fase II

VARIABLES	NIVELES							
	Insolubles n-C ₇ (%m)	Mezcla 3 (9-11)		Mezcla 1 (12-14)		Caso Base (15-17)		
Temperatura (°C)	COIL				SOAKER			
	465				430			
Tiempo de Residencia (min)	1,5	2	2,5	4	5,5	6,5	7	

Las temperaturas y tiempos de residencia se escogieron como representativos del proceso a nivel industrial. La temperatura en Coil se redujo de 477°C a 465°C para

lograr fondos viscorreducidos de mayor estabilidad que en la fase I. La repetibilidad de las corridas se realiza de la misma forma que en la fase I.

3.4.3 Metodología común a las fases I y II

3.4.3.1 Balance de Materia.

A continuación se muestra el procedimiento para realizar el balance de materia de una corrida, en el anexo B se hace una descripción de la planta piloto de Viscorreducción.

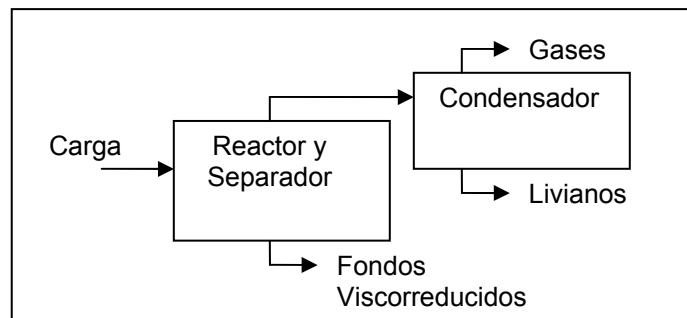


Figura 3. Diagrama de Flujo de Materia

Las corrientes mostradas son las que se miden en el balance. Para realizar el balance de materia de una corrida es necesario conocer:

- *Peso neto de la carga procesada.*
- *Peso del producto líquido.* El cual está constituido por la fase pesada, fondos viscorreducidos, y fase liviana, este peso es obtenido pesando antes y después de cada corrida los tambores en que se recibe cada uno de estos productos.
- *Peso del gas.* El volumen de gases producidos se obtiene de la lectura del medidor Ritter y mediante su composición química determinada por cromatografía de gases se calcula su densidad.
- *Peso de coque.* Se calcula por la diferencia de peso del reactor antes y después de una corrida.

El rendimiento y la conversión del proceso con respecto a cada fracción se calculan así:

$$\% \text{Rendimiento}_i = \frac{\text{Peso fracción}_i}{\text{Peso carga}} * 100 \quad (15) , \text{ Conversión} = \frac{\left(\sum \text{gases, nafta} \right)}{\text{Alimento}} * 100 \quad (16)$$

3.4.3.2 Análisis termogravimétrico del Coque

Con el fin de evaluar la pureza del coque que se obtenía en la reacción en planta piloto se sometieron a análisis de termogravimetría cuatro muestras de coque correspondientes a cada una de las cargas. Este análisis permite saber si el material clasificado y medido como coque posee algunos otros componentes que corresponden a otras sustancias; corrigiendo entonces el valor experimental del balance de materia.*(ver análisis en Anexo A).

3.4.3.3 Análisis de Estabilidad de los Fondos viscorreducidos

Esta parte de la experimentación consiste en evaluar la estabilidad del fondo viscorreducido calculando el índice de coquización Pa/C_{min} . Para poder calcular estos parámetros es necesario realizar la titulación de Heithaus, por lo que se sigue el procedimiento descrito en sección 3.1.2.

Las titulaciones fueron realizadas bajo las mismas condiciones siempre: tiempo de digestión de la muestra 1 hora, temperatura 65°C y tiempo de agitación de 10 min cada vez que se agregaba titulante. Se realizaron dos experimentos iguales por muestra.

3.4.3.4 Destilación simulada del fondo viscorreducido

Los resultados de este análisis permiten obtener una curva que relaciona el porcentaje de destilado en función de la temperatura. Sobre la curva de la destilación es posible comparar la volatilidad de las muestras a una temperatura determinada midiendo el porcentaje másico recuperado de cada una, a dicha temperatura, además los cromatogramas que se obtienen del análisis muestran la naturaleza de algunos de los componentes de las muestras.

3.4.3.5 Determinación de Aromáticos UV-VIS

Determina el porcentaje desde monoaromáticos hasta hepta-aromáticos (hepta+) presentes en muestras pesadas en este caso fondos de vacío. Esta distribución de aromáticos permite observar cambios en la estructura de las cargas al ser sometidas a procesos térmicos y adicionalmente es un indicador de la química de la muestra.

4. RESULTADOS Y ANALISIS

A continuación se presentan los resultados obtenidos en las diferentes fases del desarrollo experimental siguiendo el orden planteado en el capítulo 3.

4.1 Caracterización de los Fondos de Vacío para la preparación de mezclas

4.1.1 Análisis Fisicoquímicos

En la Tabla 7 se muestran los resultados obtenidos de los análisis fisicoquímicos para los fondos de vacío.

Tabla 7. Características Fisicoquímicas de los fondos de vacío

ANALISIS	UNIDADES	CARGAS		
		AYACUCHO	CALYPSO	ABO
Azufre	% Peso	2,26	2,36	0,47
Densidad a 15 °C	g/ml	0,9938	1,0036	0,9889
Gravedad API	°API	10,8	9,4	11,5
Viscosidad 130°C	cP	198	278	900
Carbón Conradson (CCR)	% Peso	16,8	17,67	16,6
Contenido de ceras	% Peso	3,37	2,09	6,36
Número de ácido	mg KOH/g	0,805	1,692	ND
Insolubles en n-heptano	% Peso	7,69	8,28	1,36
Insolubles en n-pentano	% Peso	13,63	16,83	4,62
Nitrógeno básico	% Peso	0,129	0,173	0,264
Vanadio	ppm	310,3	527,55	ND
Níquel	ppm	70,43	104,1	ND
Sodio	ppm	10,7	192,2	ND
Calcio	ppm	1,44	13,1	ND
Saturados	% Peso	7,1	20	20,6
Aromáticos	% Peso	67	46	52,2
Resinas	% Peso	17,1	24,6	25,6
Asfaltenos	% Peso	8,8	9,4	1,6

*El Caso base será analizado junto con las mezclas en una sección posterior.

ND= valor no determinado

De los resultados de los análisis se pueden resaltar los siguientes aspectos:

- ABO es el fondo más viscoso y el que contiene menor cantidad de asfaltenos, sin embargo su alto contenido de ceras, superior que en los demás fondos, puede producir enlaces intermoleculares de mayor fuerza contribuyendo a su alta viscosidad.
- Las fracciones separadas en el análisis SARA nos permiten evaluar el índice de solubilidad ($IS=(R/Asf)+(Ar/S)$) basados en esta ecuación podemos decir que los fondos de vacío Ayacucho y ABO son del tipo sol, mientras que Calypso es del tipo sol-gel, esta clasificación se refiere al ordenamiento de los

agregados resinas-asfaltenos. El tipo sol presenta una estructura altamente ordenada con amplia dispersión de los asfaltenos y con menor probabilidad de formación de agregados. *(Remítase al Anexo C para rango de clasificación)

- La aromaticidad de la carga (Asf/Sat), permite establecer el tipo de fondo, los resultados muestran que los fondos de vacío Ayacucho y Calypso son del tipo intermedio asfáltico, mientras que ABO es parafínico. En la medida en que aumenta el carácter asfáltico del fondo se requieren tratamientos térmicos menos severos*(Remítase al Anexo C para rango de clasificación)
- El CCR mide la tendencia de los fondos y crudos a formar coque, los valores son similares entre ellos siendo mayor el de Calypso. Es de resaltar que el bajo número de insolubles no concuerda con el valor de CCR para el fondo de vacío ABO, es decir que el carbón obtenido en el análisis para este fondo se forma a partir de otros componentes pesados, estos podrían ser ceras o estructuras aromáticas complejas.
- Las olefinas y diolefinas provenientes de la descomposición térmica de las ceras podrían polimerizarse (reacciones secundarias) y formar coque, ABO presenta el mayor contenido de ceras por lo que se podría sugerir que en un proceso térmico éste fondo eventualmente produciría más coque.

4.1.2 Análisis de Estabilidad

Se calculó el índice de Coquización IC y el volumen de solvente libre, los resultados se muestran en la tabla 8.

Tabla 8. Estabilidad de los Fondos de Vacío

Fondo de Vacío	Pa	Po	IC	Ins n-C ₇	Φ_{FS}
Ayacucho	0,76	0,76	1,64	7,69	0,73
Calypso	0,76	0,73	1,50	8,28	0,71
ABO	0,90	0,50	3,60	1,36	0,89

- El fondo de vacío con mayor estabilidad es ABO y el de menor es Calypso, este resultado es el esperado por las concentraciones de asfaltenos y contenidos de ceras. El valor alto de volumen de solvente libre concuerda con el tipo de sistema coloidal dado por el índice de solubilidad para estos fondos de vacío.

- Ayacucho es el menos estable con respecto a los otros dos fondos, sin embargo, el valor de su parámetro (Pa) es equivalente al de Calypso, la menor estabilidad se puede atribuir a su baja capacidad de solvencia en la fase malténica.

4.2 Caracterización de las Cargas: Caso Base, Mezclas Fases I y II

4.2.1 Análisis Físicoquímicos

Los resultados de los análisis se presentan en la Tabla 9.

Tabla 9. Características físicoquímicas de las cargas

ANÁLISIS	UNIDADES	CARGAS			
		CASO BASE	MEZCLA 1	MEZCLA 2	MEZCLA 3
Azufre	% Peso	1,86	2,13	1,82	2,35
Densidad a 15 °C	g/ml	1,0247	1,0115	1,0071	1,0036
Gravedad API	°API	6,5	8,3	9	9,4
Viscosidad 100°C	cP	14100	1010	340	2050
Viscosidad 130°C	cP	1410	564	261	403
Carbón Conradson (CCR)	% Peso	24,32	19,39	17,92	17,15
Contenido de ceras	% Peso	0,21	2,98	3,32	2,11
Número de ácido	Mg KOH/g	1,405	0,199	0,1	0,274
Insolubles en n-heptano	% Peso	17,47	12,5	8	10,6
Insolubles en n-pentano	% Peso	21,32	17,42	13,79	ND
Nitrógeno básico	% Peso	0,191	0,21	0,244	0,167
Vanadio	ppm	294,4	179,62	454,6	ND
Níquel	ppm	137,2	74,2	145,25	ND
Sodio	ppm	ND	19,52	50,75	ND
Calcio	ppm	ND	10,21	14,57	ND
Saturados	% Peso	14,4	16,1	20,2	11,6
Aromáticos	% Peso	39,9	40,7	43	55,3
Resinas	% Peso	26,1	30,3	26,6	22,1
Asfaltenos	% Peso	19,6	12,9	10,2	11
Mono-aromáticos	% Peso	4,93	4,29	4,18	4,23
Di-aromáticos	% Peso	3,95	3,14	3	3
Tri-aromáticos	% Peso	4,99	4,07	3,56	3,88
Tetra-aromáticos	% Peso	5,89	4,9	5,75	4,68
Penta-aromáticos	% Peso	3,6	2,89	3,05	2,73
Hexa-aromáticos	% Peso	1,77	1,36	1,26	1,25
Hepta +-aromáticos	% Peso	6,39	4,75	4,02	4,39

ND= valor no determinado

En las cargas utilizadas para llevar a cabo la experimentación se tienen el caso base y las mezclas 1, 2, 3 cuyas características no son necesariamente equivalentes a las de sus componentes. De los resultados podemos destacar:

- El contenido de azufre en las cargas debe ser proporcional a la composición de las mezclas y la cantidad de azufre en cada componente de la mezcla. Esto explica los altos porcentajes de azufre en las mezclas 1 y 3. El azufre es un iniciador de radicales libres por lo tanto promueve las reacciones primarias de ruptura térmica.
- La mezcla 2 presenta un alto porcentaje de sodio, por encima del valor máximo aceptable para el proceso (25 ppm max indicado por Shell), valores más elevados de sodio pueden promover las reacciones de formación de coque. Aunque el análisis de sodio para el Caso base y la mezcla 3 no se realizó.
- El CCR es un indicador de la tendencia a la formación de coque, por lo cual se esperaría que la deposición de coque en las corridas de planta piloto se ajuste a los resultados encontrados en éste análisis, donde el Caso Base, tiene el mayor valor, seguido de las mezclas 1, 2 y 3.
- El número ácido está asociado con la cantidad de ácidos nafténicos presentes en la muestra, éstos se encuentran formando sales de calcio y sodio, que pueden promover la formación de coque. Este efecto puede ser considerable en el Caso Base, los demás presentan valores muy pequeños.
- Los metales como níquel y vanadio, en el caso base y las mezclas 1 y 2, pueden actuar como catalizadores en la formación de coque, ya que promueven las reacciones de deshidrogenación, alquilación y polimerización.
- Los insolubles en n-heptano presentan valores muy cercanos a los esperados a partir de la regla de mezcla, de mayor a menor se encuentran: Caso Base, M1, M3 y M2.
- Según el índice de solubilidad (Is) todas las cargas son de tipo Sol-Gel, lo cual indica que existe la formación de agregados de asfaltenos, que se encuentran en mayor grado de dispersión, que los encontrados en las estructuras tipo Gel.
- Los resultados de los análisis UV-VIS muestran que el Caso Base tiene la mayor concentración de aromáticos pesados, seguido de las mezclas 1, 3 y 2, entonces se esperaría que la producción de coque por condensación de estas especies aromáticas se diera en el mismo orden.

- Altos contenidos de ceras podrían relacionarse con cadenas parafínicas mas largas en las especies aromáticas pesadas (tetra+), entre mayor sea el tamaño de estas cadenas la reactividad de la molécula aromática se incrementa en la reacción de ruptura térmica.
- La mezcla 2 presenta el mayor contenido de ceras, seguida por las mezclas 1, 3 y el caso base, estos compuestos podrían eventualmente formar coque mediante los mecanismos de las reacciones primarias y secundarias de la reacción de ruptura térmica.

4.2.2 Análisis de Estabilidad

En la Tabla 10 se muestran los resultados de los Parámetros de Heithaus y el Índice de coquización para el Caso Base y las mezclas.

Tabla 10. Resultados de estabilidad para las Cargas

CARGA	FR_{max}	C_{min}	Pa	Po	Ins n-C₇ (%peso)	Y (% peso) Resinas asfaltenicas	IC Pa/C_{min}
Caso Base	0,40	0,46	0,60	1,28	17,47	1,08	1,32
Mezcla 1	0,32	0,44	0,68	1,05	12,50	1,05	1,52
Mezcla 2	0,26	0,54	0,74	0,73	8,00	0,40	1,36
Mezcla 3	0,31	0,36	0,69	1,18	10,60	0,73	1,88

El error experimental fue calculado para cada prueba, en todos los casos este valor estuvo alrededor del 1%, que es considerablemente menor que la variación en los valores experimentales.

De los valores experimentales mostrados en la Tabla 10 podemos inferir que:

- Para el caso base y las mezclas 1 y 3, los valores obtenidos del índice de coquización se ajustan a lo esperado según el contenido de insolubles en n-heptano y de la fracción de éstos que es soluble en ciclohexano (Y); La mezcla 2 no se ajusta a la tendencia anterior.
- A medida que disminuye la peptizabilidad de los asfaltenos (Pa) y aumentan los valores de las relaciones FR_{max} y C_{min} se tendrán sistemas coloidales con menor solubilidad de los asfaltenos y menos compatibles, por lo tanto menos estables. Esto se cumple para el caso base y las mezclas 1 y 3, por el contrario la mezcla 2 a pesar de tener el valor más alto de Pa, presenta un bajo

poder de solvencia de los maltenos, lo que disminuye la compatibilidad global de la mezcla y esto se refleja en un bajo índice de coquización.

- El poder de solvencia de los maltenos (P_o), sugiere que la carga más susceptible a perturbaciones como aumento de la temperatura o la adición de un solvente parafínico, es la mezcla 2, seguida por el caso base, la mezcla 1 y por último la mezcla 3.

4.2.3 Determinación de Volumen de Solvente Libre

Los valores para calcular este parámetro se obtuvieron de la experimentación descrita en el capítulo anterior. En la Tabla 11 se encuentran los resultados preliminares y los parámetros que se incluyen en el cálculo del Volumen de Solvente Libre.

Tabla 11. Volumen de Solvente libre para las cargas

CARGA	Xa [%m] heptano- asfaltenos	Y [%m] nC ₇ - asfaltenos solubles en ciclohexano	Pa Peptizabilidad de los asfaltenos	Ks (Factor de Solvatación)	K _F (Factor de Floculación)	ϕ_a (Fracción volumétrica de asfaltenos)	Φ_{FS} (Volumen de solvente libre)
CASO BASE	16,77	1,08	0,60	1,01	2,50	0,14	0,65
MEZCLA 1	12,61	1,05	0,68	1,01	3,08	0,11	0,67
MEZCLA 2	7,91	0,40	0,75	1,00	3,89	0,07	0,74
MEZCLA 3	10,66	0,73	0,69	1,01	3,18	0,09	0,72

- Según lo expuesto en el capítulo 2, la carga con mayor volumen de solvente libre, la mezcla 2, producirá una cantidad menor de coque que las otras cargas en el proceso. Ya que este parámetro guarda una relación inversa con la formación de coque, se espera que el caso base produzca la mayor cantidad de coque debido a los altos insolubles y el bajo valor de volumen de solvente libre.
- El valor promedio encontrado para el factor de solvatación fue alrededor de 1, este valor difiere del reportado como constante en otros estudios, para residuos de petróleo (1,6), lo que cuestiona la universalidad de este valor.

- El valor promedio encontrado para la cápsula de solvatación ($K=K_s \cdot K_F$) fue de 3,2; este se encuentra en el rango reportado como usual para residuos de petróleo (3-6).

4.3 Formación de Coque en planta piloto

4.3.1 Fase I: Estudio de las mezclas utilizando dos Fondos de Vacío de crudos Importados

En esta sección se presentan los resultados obtenidos durante las corridas en planta piloto, los análisis de estabilidad, volatilidad y distribución de aromáticos para los fondos viscorreducidos, y análisis termogravimétrico para el coque.

4.3.1.1 Balances de materia para la Fase I

En las Figuras 4 y 5 se mostrará el comportamiento del coque en función del tiempo de residencia para las cargas en la fase I, según lo establecido en la matriz experimental. *(ver balances Anexo D y repetibilidad Anexo E)

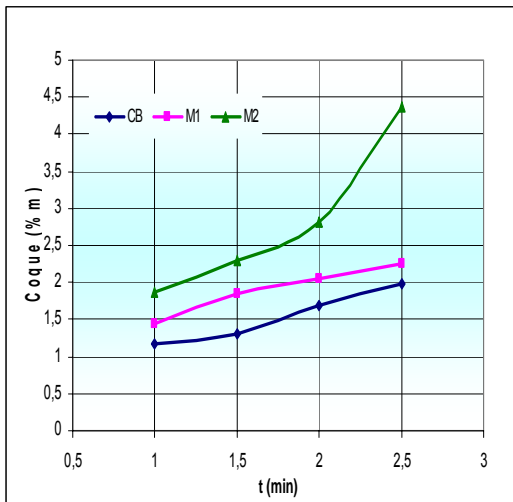


Figura 4. Formación de Coque vs Tiempo de Residencia. COIL 477°C.

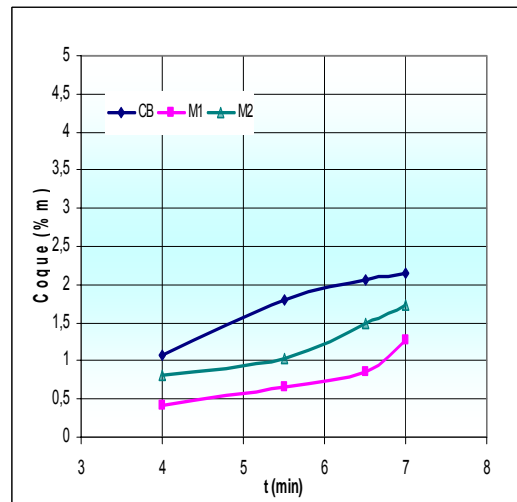


Figura 5. Formación de Coque vs Tiempo de Residencia. SOAKER 430°C.

- La producción de coque para el caso base se encuentra en el intervalo de 1-2% para ambas tecnologías, esto podría ser por la alta complejidad de las especies presentes en esta carga que requerirían una mayor severidad para aumentar su reactividad.
- Contrario al comportamiento observado para el caso base, las mezclas 1 y 2 muestran cambios en los rendimientos de la reacción para cada tecnología, lo

que nos sugiere una mayor reactividad de las especies presentes en estas cargas.

- La curva de la Figura 4 para la mezcla 2 presenta un punto de inflexión en 2 min, a partir del cual se incrementa significativamente la formación de coque. El mismo comportamiento se presenta en Soaker a partir de 5,5 min pero el cambio es menor.
- La mezcla 1 en Coil no presenta punto de inflexión (Figura 4); sin embargo en Soaker la formación de coque presenta un crecimiento después del punto de inflexión en 6,5 min.

4.3.1.2. Análisis termogravimétrico del Coque para la Fase I

Se tomaron muestras del coque a 2 min de tiempo de residencia y 477°C (Coil) para cada carga, los resultados del análisis se muestran a continuación.

Tabla 12. Resultados de análisis termogravimétrico

Carga	N° corrida	W inicial (mg)	W final (mg)	Coque(%m)
CB	352	37,65	0,786	97,91
M1	9	40,18	0,832	97,93
M2	278	39,07	0,795	97,97

- Los resultados del análisis nos indican que el material considerado como coque tiene aproximadamente 2% de otros componentes que se adhieren a éste durante el proceso en planta piloto. Este bajo porcentaje da confiabilidad a la medida de coque obtenida del balance de materia.*(Repetibilidad del análisis en anexo E)

4.3.1.3 Análisis de Estabilidad para la Fase I

a. Formación de Coque y Estabilidad de las Cargas

De la relación entre el índice de coquización y la formación de coque mostrada en las Figuras 6 y 7, podemos decir que:

- La cantidad de coque formado en la tecnología Coil no presenta un comportamiento claro con el índice de coquización de las cargas. La mezcla 2 con un nivel intermedio de estabilidad presenta mayor rendimiento de coque, esto debido posiblemente a su alto contenido de ceras. Las ceras son

compuestos parafínicos que como se expuso en el capítulo dos pueden reaccionar formando diolefinas que son precursores de coque.

- El comportamiento de las cargas en Soaker, es el esperado. Mayores valores del índice de coquización se traducen en una menor formación de coque.

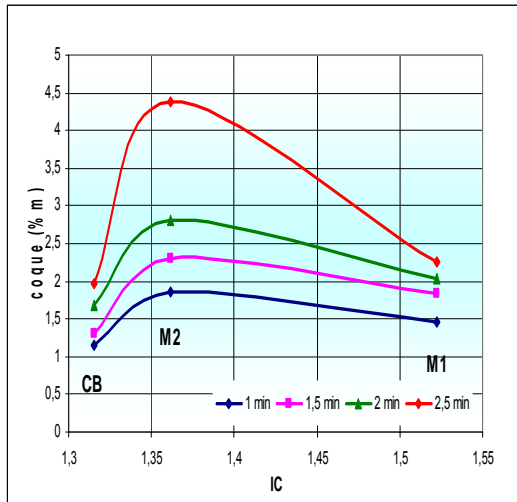


Figura 6. Formación de Coque vs IC de Cargas. COIL 477°C.

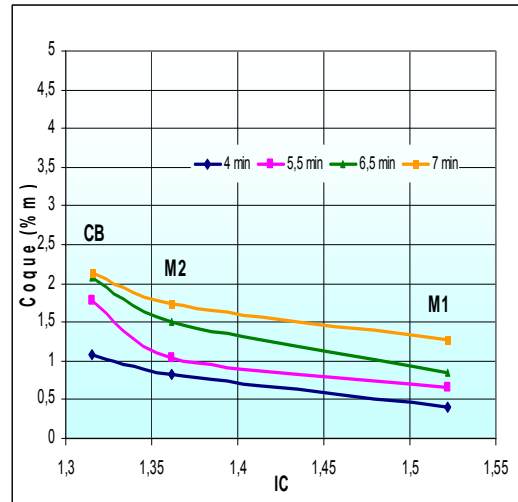


Figura 7. Formación de Coque vs IC de cargas. SOAKER 430°C.

b. Estabilidad de los fondos viscorreducidos

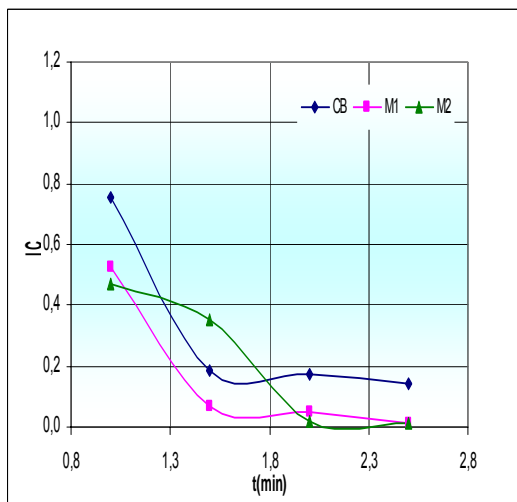


Figura 8. Índice de Coquización de los fondos viscorreducidos. COIL 477°C

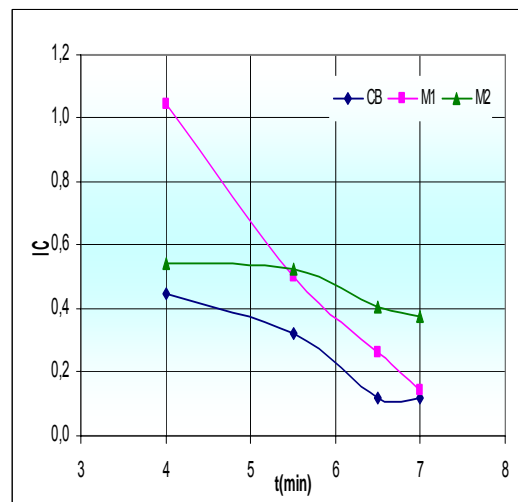


Figura 9. Índice de Coquización de los fondos viscorreducidos. SOAKER 430°C

- En la tecnología Coil, solo un 33% de los fondos viscorreducidos son estables, mientras que en Soaker lo son el 67%. Esto podría ser porque la tecnología Coil para éste tipo de cargas, es más severa destruyendo una mayor cantidad

de resinas disminuyendo la estabilidad de estos fondos.*(Resultados del análisis en anexo F)

4.3.1.4 Destilación Simulada para la Fase I

- Los cromatogramas (Ver anexo G) para los fondos viscorreducidos de la mezcla 2 en Coil, evidencian grandes cambios en los fondos con el aumento en el tiempo de residencia; se observan la aparición e incremento de cierto tipo de parafinas, posiblemente olefinas, producto de la reacción. El caso base y la mezcla 1 no presentan este comportamiento. Esto sugiere una mayor reactividad de la mezcla 2 lo que correlaciona con la mayor formación de coque.

4.3.1.5 Determinación de Aromáticos para la Fase I

En las figuras 10, 11 y 12 se presentan los cambios en la distribución de compuestos aromáticos debido al craqueo térmico para las tres cargas estudiadas

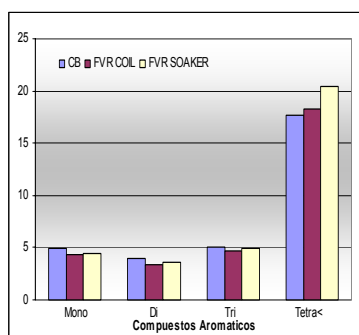


Figura 10. Distribución de Aromáticos para Caso Base

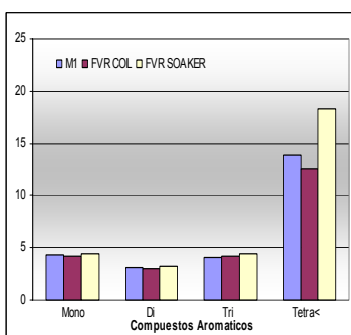


Figura 11. Distribución de Aromáticos para Mezcla 1

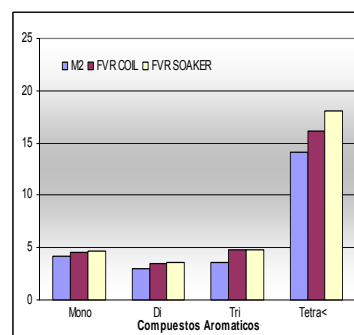


Figura 12. Distribución de Aromáticos para Mezcla 2

En general podemos resaltar los siguientes aspectos:

- El proceso de Viscorreducción para la mezcla 2 en Coil y Soaker produce un aumento significativo en los compuestos aromáticos de mayor peso molecular (anillos aromáticos tetra+) comparados con los de la carga original, esto evidencia que efectivamente tuvo lugar la reacción de ruptura térmica.
- La menor acumulación de aromáticos pesados en Coil comparada con la tecnología Soaker para la mezcla 2 se debe posiblemente a que una mayor cantidad de estos compuestos se condensaron formando coque; esto explica los cambios en los rendimientos de este producto entre ambas tecnologías.

- El cambio en la distribución de aromáticos pesados para el caso base fue menor que para las mezclas 1 y 2 en Coil y Soaker. Lo que confirma la menor reactividad de esta carga a las condiciones estudiadas.
- La mezcla 1 presenta una disminución de los compuestos aromáticos pesados en la tecnología Coil comparados con los de la carga original, esto podría deberse a un error experimental por la complejidad de la muestra.

4.3.2 Fase II: Estudio de las mezclas por cambio en la composición

En esta sección se presentan los resultados obtenidos durante las corridas en planta piloto, los análisis de estabilidad, volatilidad y distribución de aromáticos para los fondos viscorreducidos, y análisis termogravimétrico para el coque.

4.3.2.1 Balances de materia para la Fase II

Los balances globales de corridas en planta piloto se presentan en el Anexo D.

A continuación se mostrará el comportamiento del coque en función del tiempo de residencia para las cargas en la fase II, según lo establecido en la matriz experimental.

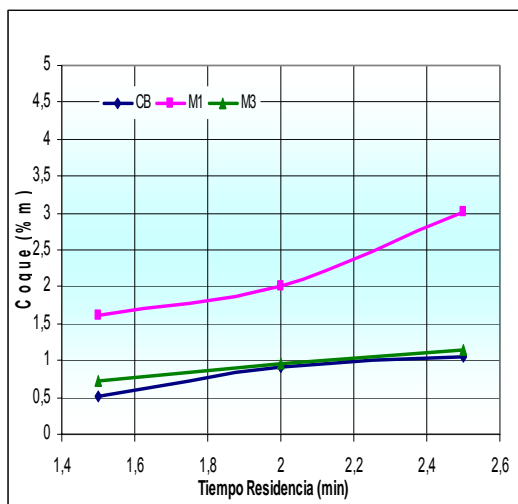


Figura 13. Formación de Coque vs Tiempo de residencia. COIL 465°C

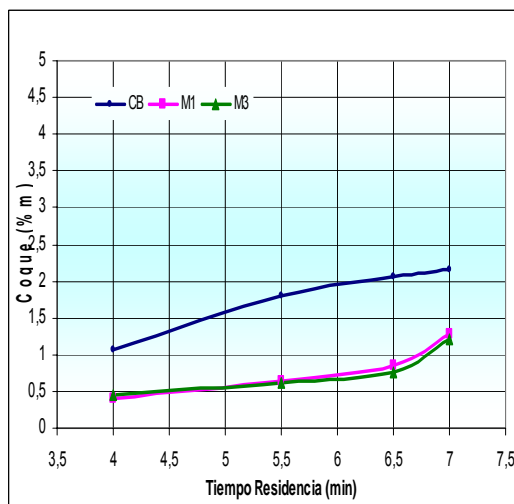


Figura 14. Formación de Coque vs Tiempo de residencia. SOAKER 430°C

- La producción de coque para el Caso base decrece en la tecnología Coil por la disminución en la temperatura en relación a los valores encontrados en la fase I.

- La curva de la Figura 13 para la mezcla 1 presenta un punto de inflexión en 2 min, a partir del cual se incrementa la formación de coque. El mismo comportamiento se presenta en Soaker a partir de 6,5 min pero el cambio es menor.
- Existe la posibilidad de que haya un error experimental en las corridas en Coil para la mezcla 1, ya que a pesar de disminuir la severidad de la operación hubo un aumento en la formación de coque con respecto al estimado en la fase I.
- El comportamiento de la mezcla 3 en Soaker es similar al de la mezcla 1, lo cual podría tener relación con la similitud en el porcentaje de insolubles de las mezclas (10,6 y 12,5% respectivamente), esto evidencia que los cambios en las proporciones no afectaron los rendimientos de la reacción de formación de coque bajo estas condiciones de operación.

4.3.2.2 Análisis termogravimétrico del Coque para Fase II

Se tomaron muestras del coque a 2 min de tiempo de residencia y 465°C para cada carga, los resultados del análisis se muestran a continuación.

Tabla 13. Resultados de análisis termogravimétrico

Carga	N° corrida	W inicial (mg)	W final (mg)	Coque(%m)
CB	352	37,65	0,786	97,91
M1	9	40,18	0,832	97,93
M3	341	67,28	1,401	97,92

- Al igual que en la fase I los resultados del análisis dan confiabilidad a la medida de coque obtenida del balance de materia.*(Repetibilidad en Anexo E).

4.3.2.3 Análisis de Estabilidad para la Fase II

a. Formación de Coque y Estabilidad de las Cargas

De la relación entre el índice de coquización y la formación de coque mostrada en las Figuras 15 y 16, se puede decir que:

- Al igual que en la fase I, la cantidad de coque formado en la tecnología Coil no presenta un comportamiento claro con el índice de coquización de las cargas. La mezcla 1 con un nivel intermedio de estabilidad presenta mayor rendimiento de coque, debido posiblemente al mayor porcentaje de ceras aunque como ya

se mencionó, los valores encontrados son superiores a los obtenidos a mayor severidad (posible error experimental).

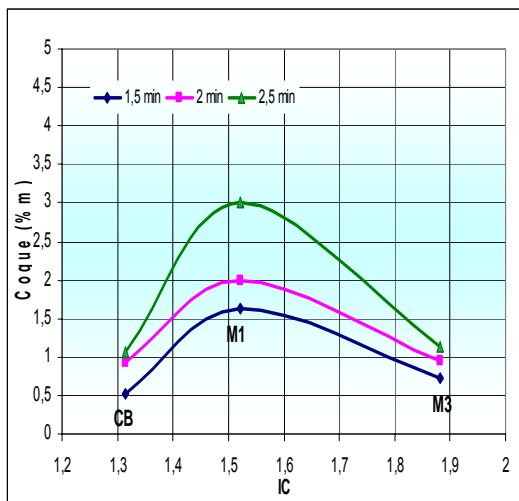


Figura 15. Formación de Coque vs IC de las Cargas COIL 465°C

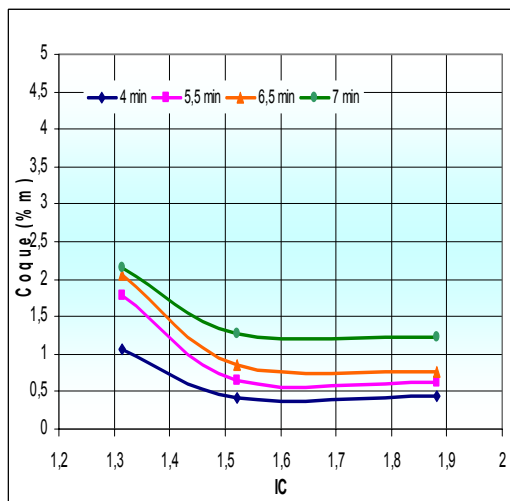


Figura 16. Formación de Coque vs IC de las Cargas SOAKER 430°C

- El aumento en la proporción de Calypso, le confiere estabilidad a la mezcla 3; debido a que éste fondo de vacío tiene una mayor peptizabilidad de los asfaltenos y de volumen de solvente libre que el caso base.
- El comportamiento de las cargas en Soaker, es el esperado. Mayores valores del índice de coquización se traducen en una menor formación de coque.

c. Estabilidad de los fondos viscorreducidos

En las Figuras 17 y 18, se presenta el comportamiento del Índice de Coquización con el tiempo para los fondos viscorreducidos.

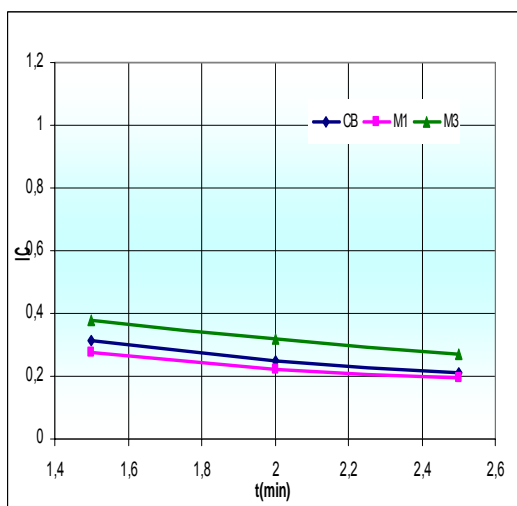


Figura 17. Índice de Coquización de los fondos viscorreducidos. COIL 465°C

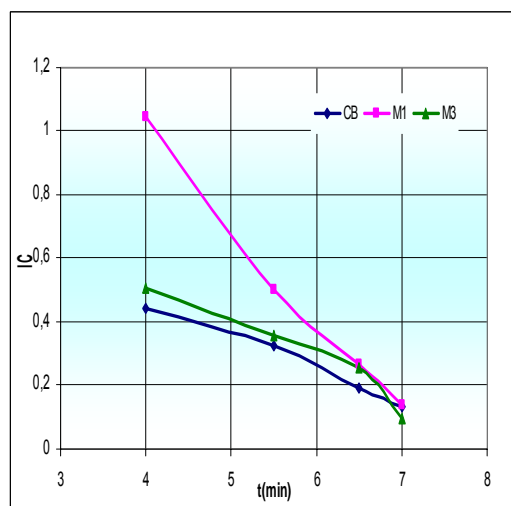


Figura 18. Índice de Coquización de los fondos viscorreducidos. SOAKER 430°C

- En la tecnología Coil, solo un 44% de los fondos viscorreducidos son estables, de éstos la mitad corresponden a la mezcla 3 que tiene el mayor índice de coquización. En Soaker un 50% de los fondos son estables.
- La estabilidad de las cargas no está directamente relacionada con la estabilidad de sus fondos viscorreducidos; La estabilidad del fondo, dependerá de las características del nuevo sistema coloidal formado y la distribución de sus componentes en la fase continua.
- La tecnología Coil produce fondos viscorreducidos de menor estabilidad comparados con los de la tecnología Soaker. Este comportamiento se evidencia en ambas fases del estudio a pesar de disminuir la temperatura en 12°C.

4.3.2.4 Destilación Simulada para la Fase II

Las destilaciones simuladas para las tres cargas estudiadas no presentaron ningún comportamiento representativo, los cambios observados para los fondos viscorreducidos con el aumento de la severidad no fueron significativos.

4.3.2.5 Determinación de Aromáticos para la Fase II

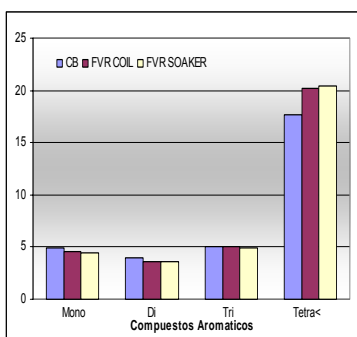


Figura 19. Distribución de Aromáticos para Caso Base

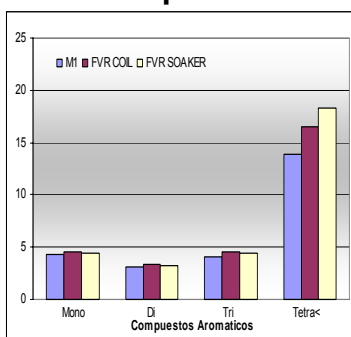


Figura 20. Distribución de Aromáticos para Mezcla 1

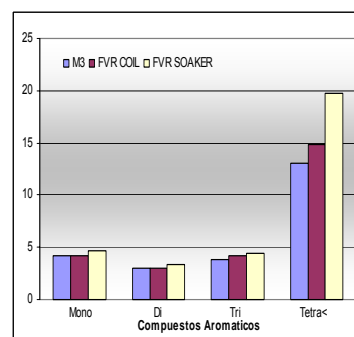


Figura 21. Distribución de Aromáticos para Mezcla 3

En las Figuras 19, 20 y 21 se presentan los cambios en la distribución de compuestos aromáticos para las cargas estudiadas en la fase II, en general podemos resaltar los siguientes aspectos:

- El proceso de Viscorreducción en Coil y Soaker produce un aumento significativo en los compuestos aromáticos más condensados (anillos aromáticos tetra+) comparados con los de la carga original, esto evidencia que efectivamente tuvo lugar la reacción de ruptura térmica.

- Se observa que para todas las cargas, un menor cambio en los aromáticos pesados entre la carga y el fondo viscorreducido en Soaker, se refleja, en una mayor producción de coque, en su orden: CB>M1>M3. Esto se explicaría por la formación de coque a partir de la condensación de estas especies lo que disminuiría su porcentaje en los fondos viscorreducidos.
- El caso base muestra una acumulación de aromáticos pesados muy similar para ambas tecnologías; al parecer, existe una baja conversión de estos compuestos para las condiciones en que se llevó a cabo la reacción y esta parece proceder de manera equivalente en ambas tecnologías. Esto confirma la baja reactividad de esta carga.

4.4 Correlaciones gráficas de Severidad con Índice de Coquización y Volumen de Solvente Libre

En ésta sección se generan mapas operacionales, basados en la severidad del proceso, el índice de coquización y el volumen de solvente libre, para cada una de las tecnologías evaluadas.

4.4.1 Correlaciones Gráficas con Volumen de Solvente Libre para la Fase I

En las Figuras 22 y 23 se muestra el comportamiento del volumen de solvente libre con relación a los rendimientos de coque y el tiempo de residencia para las dos tecnologías.

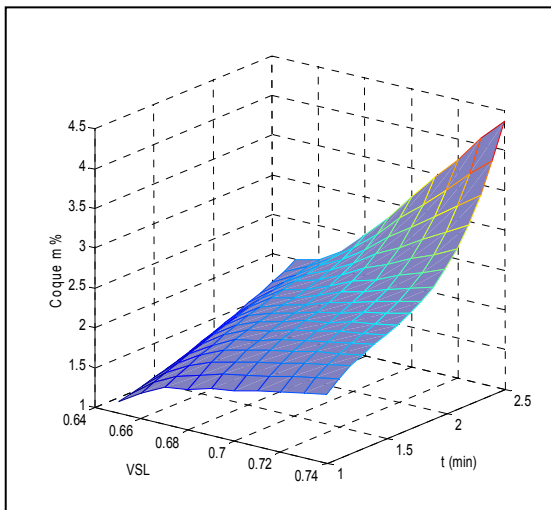


Figura 22. Correlación para Volumen de solvente libre. COIL 477°C

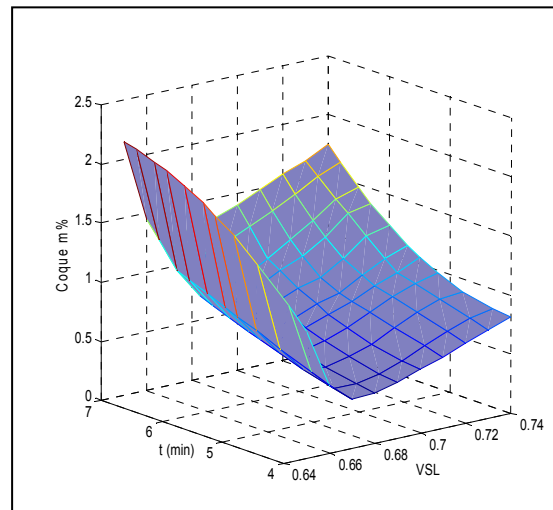


Figura 23. Correlación para Volumen de solvente libre. SOAKER 430°C

Los aspectos más importantes son:

- Para la tecnología Coil, el volumen de solvente libre no presenta la relación esperada con la formación de coque; ya que se observa que a mayor valor de Φ_{FS} el porcentaje másico de coque aumenta. Esto puede ser debido a las diferentes características químicas de las cargas que no se tienen en cuenta en este parámetro.
- Se encontró que el valor obtenido al multiplicar el contenido de ceras por el volumen de solvente libre es directamente proporcional a la cantidad de coque formado en Coil; lo que significa que es necesario involucrar más parámetros, con el objetivo de encontrar un factor que correlacione acertadamente la formación de coque.
- En Soaker la mezcla 2 presenta una producción intermedia de coque entre el Caso base y la mezcla 1, a pesar de tener el mayor volumen de solvente libre. Esto se explicaría posiblemente por la presencia de aromáticos pesados con alto número de ramificaciones parafínicas que estarían formando coque mediante reacciones de polimerización y ciclización de las nuevas especies generadas a partir de estas parafinas (olefinas y diolefinas), esta hipótesis se refuerza por la evidencia de la aparición de compuestos parafínicos en los cromatogramas de los fondos viscorreducidos. (Ver Anexo G).

4.4.2 Correlaciones Gráficas con Índice de Coquización para la fase I:

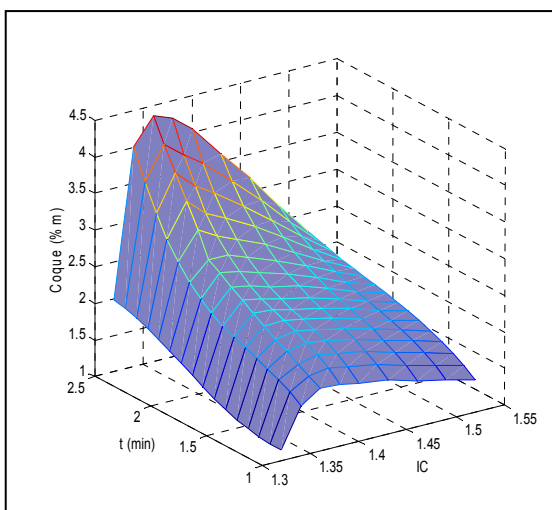


Figura 24. Correlación para Índice de Coquización. COIL 477°C

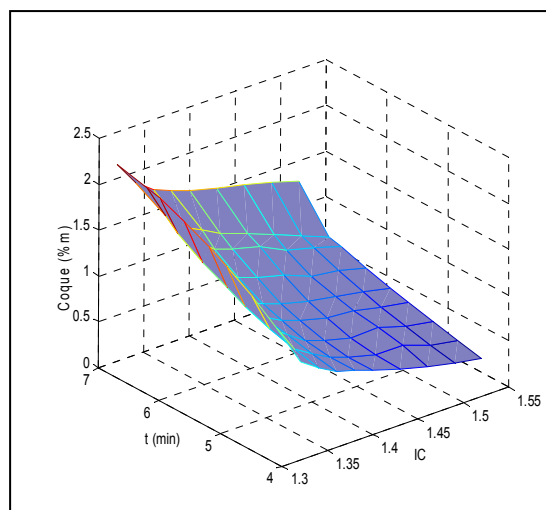


Figura 25. Correlación para Índice de Coquización. SOAKER 430°C

- Se observa que el índice de coquización no presenta buena correlación con la formación de coque para la tecnología Coil. El comportamiento parabólico del índice de coquización y el porcentaje de coque producido se incrementa con el tiempo de residencia.
- Como se observa en la tecnología Soaker los rendimientos de coque se ajustan a lo esperado según los índices de coquización. Debido al punto de inflexión que se aprecia en la superficie, posiblemente para valores extrapolados del IC por debajo de 1,3 la formación de coque se dispararía.

4.4.3 Correlaciones Gráficas con Volumen de Solvente Libre de la Fase II:

Las Figuras 26 y 27 nos muestran la correlación del volumen de solvente libre y las condiciones de operación para las cargas estudiadas en la segunda fase experimental.

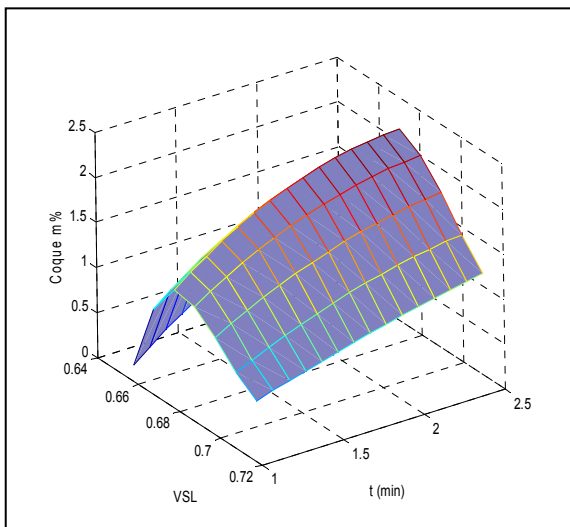


Figura 26. Correlación para Volumen de solvente libre. COIL 465°C

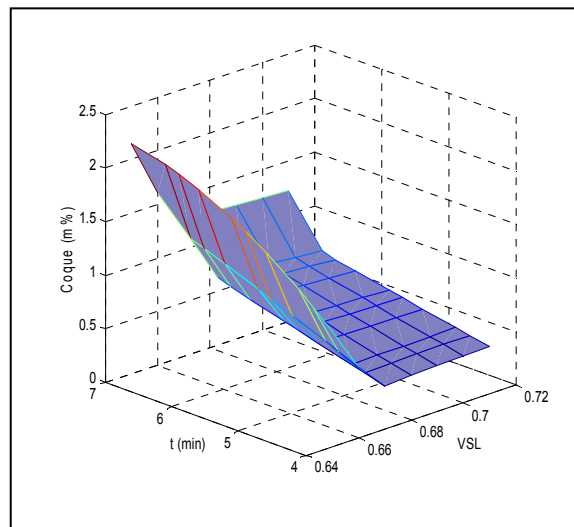


Figura 27. Correlación para Volumen de solvente libre. SOAKER 430°C

- El mapa de la tecnología Coil (Fig. 26) presenta un comportamiento parabólico de la formación de coque y el volumen de solvente libre. Nuevamente la multiplicación del contenido de ceras por el volumen de solvente libre nos da una proporcionalidad directa con la formación de coque en esta tecnología.
- Para la tecnología Soaker el volumen de solvente libre se puede correlacionar con la formación de coque como se esperaba según la literatura.

4.4.4 Correlaciones Gráficas con el Índice de Coquización para la fase II:

Las Figuras 28 y 29 muestran las correlaciones graficas halladas para severidad con el Índice de coquización para las cargas en la Fase II.

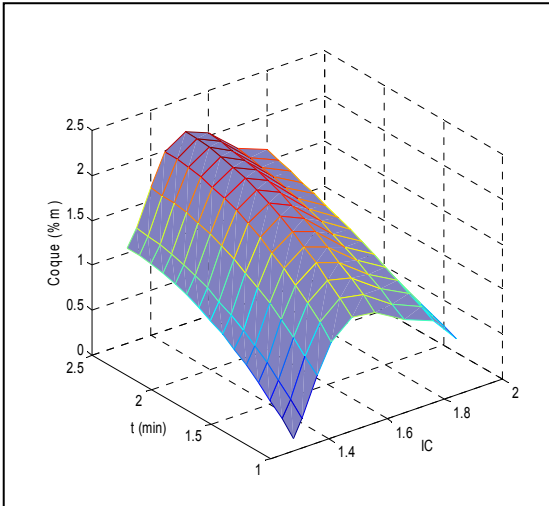


Figura 28. Correlación para el Índice de Coquización. COIL 465°C

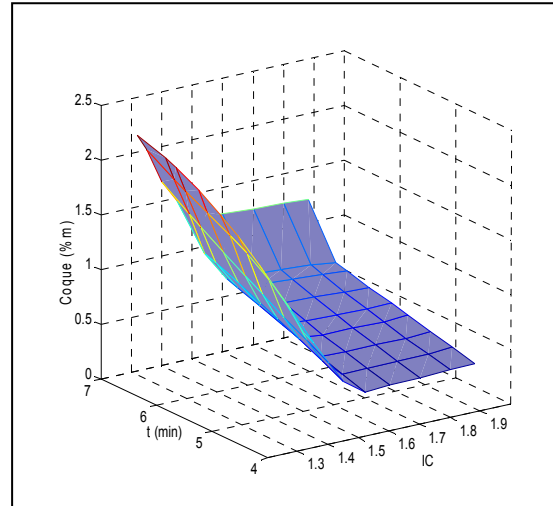


Figura 29. Correlación para el Índice de Coquización. SOAKER 430°C

- Para la tecnología Coil, el Índice de coquización no presenta una relación directa con la formación de coque. El comportamiento observado en la Figura 28 es muy similar al encontrado para la misma tecnología en la Fase I.
- El Índice de coquización se correlaciona bien con la formación de coque para la tecnología Soaker. La forma de la superficie encontrada para el Índice de coquización es semejante a la del volumen de solvente libre para las mismas condiciones y además comparable con la construida para la Fase I.

5. CONCLUSIONES

- El Volumen de Solvente libre sólo se ajustó como herramienta de predicción de formación de coque en el proceso de viscorreducción, para la tecnología Soaker en la fase II, por lo tanto, éste no se debe utilizar como único parámetro de predicción ya que, en general, no se encontró una correlación entre éste y la cantidad de coque depositado bajo las condiciones de operación de las Tecnologías Coil y Soaker.
- El Índice de Coquización (IC) predijo correctamente la formación de coque, durante el proceso en la tecnología Soaker, permitiendo relacionar la estabilidad de la carga con los rendimientos obtenidos durante el proceso.
- La ecuación planteada actualmente para el volumen de solvente libre, requiere un parámetro adicional que lo relacione con las propiedades químicas y la naturaleza de las cargas para lograr un mejor ajuste de ésta herramienta en la predicción de formación de coque.
- Las reacciones secundarias de la ruptura térmica se dan con mayor frecuencia para las condiciones de operación de la tecnología Coil, éstas parecen favorecer la condensación y polimerización de olefinas y diolefinas provenientes de los compuestos parafínicos de la carga, lo que se traduce en una relación directa entre el porcentaje de ceras y la formación de coque.
- El análisis de los cromatogramas de la Mezcla 2 y de sus fondos viscorreducidos, obtenidos a partir de la destilación simulada, mostraron cambios físicos significativos de la carga durante el proceso, destacándose la presencia de grupos insaturados, posiblemente olefinas y diolefinas. Este comportamiento no se observó en ninguna otra carga.

6. BIBLIOGRAFIA

1. **BENITO, Ana M; MARTÍNEZ, Maria T; FERNANDEZ, Isaias and MIRANDA, Jose L.** “Visbreaking of an asphaltenic coal residua”. Fuel vol 74 No 6 pp 922-927. 1995 Instituto de Carboquimica, Zaragoza, Spain (Received 8 April 1994).
2. **SCHABRON, J.F., PAULI, T., ROVANI, J.F. Jr.** Residua Coke formation predictability maps. FUEL 81 (2002) 2227-2240.
3. **SHELL GLOBAL SOLUTIONS.** “Thermal cracking processes. THERMAL CRACKING PROCESSES COURSE (1º: 2002: Cartagena) Memories Shell learning: 2002.
4. **McKETTA, Jhon J and CUNNINGHAM, William A.;** Encyclopedia of Chemical processing and Design. Tomo 13. New York: Marcel Dekker Inc
5. **CARRILLO, Jesús A y PANTOJA, Edgar F.;** Procesamiento del fondo del barril. Bucaramanga: Editorial Ltda. 1999
6. **SCHABRON, J.F.; PAULI, T.; ROVANI, J.F. Jr.** Free solvent volume correlation whit pyrolytic coke formation. Symposium on Heavy oil and Resid Compatibility and stability. San Diego, CA, April 1-5, 2001.
7. **SPEIGHT, J.** Petroleum Chemistry and Refining. Washington: Taylor & Francis, 1998, pp 27-30.
8. **BYCOSINCORP.** On the nature of asphaltenes. 2000. p. 1-3.
bycosincorp.com/Asph_more.htm

9. **BARRE, L.**, "Colloidal Structure of Heavy Crudes and Asphaltene Solutions". *Oil and Gas Science and Technology*. Vol. 52, N°2, 1997. p. 161-175.
10. **TISSOT, B.**, "Present Knowledge on Heavy Constituents of Crude Oils". *Oil and Gas Science and Technology*. Vol. 36, N°4, 1981 p. 429-446.
11. **SCHABRON, J.F., PAULI, T., ROVANI, J.F. Jr.** Residua Coke formation predictability maps. *FUEL* 81 (2002) 2227-2240.
12. **SCHABRON, J.F., PAULI, T., ROVANI, J.F. Jr.** "Non-pyrolitic heat induced deposition from heavy oils". *FUEL* 80 (2001) 919-928.
13. **PAULI, Adam T. And BRANTHAVER, Jan F.** "Rheological and Compositional Definitions of Compatibility as they Relate to the Colloidal Model of Asphalt and Residua". Preprints. Div Pet Chem, Am Chem Soc 1999; 44(2):190-193.
14. **SAVAYA, Z., y et al.** "Stability of Fuel Oils Produced by Visbreaking of Vacuum Residue". *Fuel*, Vol. 68, 1989.
15. **SPEIGHT, J.** The chemistry and technology of petroleum. Segunda edición. Marcel Dekker Inc. 1991, pp 1-22, 197-255, 309-473.
16. **SCHABRON, J.F. And PAULI, Adam T.**, "Coking Indexes using The Heithaus Titration and Asphaltene Solubility". Preprints, Symposium on Stability and Compatibility of Fuel Oils and Heavy Ends. American Chemical Society. March 21-25, 1999. 187-189.

7. ANEXOS

ANEXO A

DESCRIPCION DE LOS ANALISIS FISICOQUIMICOS REALIZADOS

Residuo de Carbón Micro [Carbón Conradson “CCR”] (ASTM D4530-4503). Se refiere a la tendencia para generar coque en condiciones específicas de operación. Éste análisis consiste en una destilación destructiva, realizada con el propósito de determinar el porcentaje másico de material carbonoso no volátil. El CCR es una propiedad que se puede correlacionar con la viscosidad, contenido de asfaltenos, azufre entre otros.

Densidad y Gravedad Específica (ASTM D-4052). Son propiedades que permiten la caracterización preliminar de la fracciones del petróleo. La gravedad específica es la relación de la densidad del combustible con respecto a la densidad del agua destilada a 4°C. La densidad y la gravedad API (°API) se relacionan por la siguiente expresión:

$$API = \frac{141.5}{\rho} - 131,5 \quad (1A)$$

Contenido de Azufre Elemental (ASTM D-4294 D-4202). En los procesos de craqueo térmico y catalítico el azufre presente en los hidrocarburos parafínicos y nafténicos se rompe para producir H₂S y el azufre de tipo aromático presente en las cargas no craquea y se deposita en los diferentes productos.

Viscosidad (ASTM D-445, ASTM D-4402). Tiene gran importancia en el comportamiento del combustible en cuanto a su bombeo y pulverización para su combustión. La viscosidad varía de manera notable con la temperatura, las variaciones de presión por el contrario no presentan influencia significativa sobre esta propiedad.

Destilación Simulada, GCD (ASTM D-5307, D-5480). La destilación simulada por cromatografía de gases es aplicada en la industria petroquímica para obtener la distribución de puntos de ebullición real (TBP) de crudos y fracciones del petróleo. Los resultados de este análisis permiten obtener una curva que relaciona el porcentaje de destilado en función de la temperatura.

Contenido de Metales (ASTM D-5863). Método usado para la determinación del porcentaje másico de metales pesados como el hierro, vanadio, níquel y cobre en la muestra, los cuales son responsables del envenenamiento de catalizadores, precursores de coque y promotores de la corrosión en equipos y líneas.

Insolubles en n-C5 (ASTM D-4055) o n-C7 (ASTM D-3279). Estos métodos determinan el porcentaje en peso de asfaltenos insolubles en n-heptano o n-pentano. Los asfaltenos tiene relación directa con el contenido de residuo de carbón, esto permite emplear este valor como un indicativo de la tendencia de coquización de la muestra.

Cromatografía de Columna SARA (ASTM D-2549). La separación de compuestos individuales de una mezcla compleja puede realizarse por medio de la cromatografía obteniendo cuatro fracciones distintas: saturados, aromáticos, resinas y asfáltenos. Este análisis permite conocer la distribución por tipo de hidrocarburo, entender mejor las propiedades fisicoquímicas y reológicas del producto.

Número Ácido (ASTM D-664). Mide la cantidad de ácidos carbónicos libres que hay en un crudo. Se expresa como la cantidad en miligramos de hidróxido de potasio, necesarios para neutralizar un gramo de la muestra.

Contenido de Nitrógeno Básico. El nitrógeno total (UOP 384) presente en las fracciones del petróleo puede clasificarse como nitrógeno básico (UOP 269) y

neutro. El nitrógeno básico es un veneno temporal de los sitios activos del catalizador de FCC y es aproximadamente el 30% en peso del nitrógeno total.

Penetración (ASTM-D5) Es una medida de la consistencia de materiales bituminosos como los fondos de vacío y de desasfaltado. Las muestras cuya consistencia sea blanda reportan altos valores de penetración mientras que los valores de penetración mas bajos indican una alta complejidad estructural.

Análisis Termogravimétrico TGA El TGA-50 es un analizador termogravimétrico porque mide el cambio en el peso de una muestra de acuerdo a los cambio de temperatura. La muestra es colocada en un cazo y un peso equivalente es colocado en la bandeja para actuar como balanza de contrapeso. La balanza es tarada por ajuste de la corriente hasta que las salidas de la celda fotoeléctrica sean iguales. Entonces inicia el calentamiento hasta la temperatura programada que para este caso fue de 500°C, a una tasa de 20°C/min y se mantuvo constante a ésta temperatura para garantizar la combustión del coque.

Determinación de Aromáticos UV-VIS Determina el porcentaje de monoaromáticos a hepta-aromáticos presentes en muestras pesadas en este caso fondos de vacío, utilizando como equipo un espectrofotómetro UV-VIS con detección de arreglo de diodos. La muestra se diluye en un solvente específico y la solución se lee en un espectro entre 140 y 420 nm. Las absorbancias a longitudes de onda específicas son enviadas a una matriz de cálculo donde se expresan como tipo de carbón en porcentaje en peso sobre la muestra.

ANEXO B

DESCRIPCIÓN DE PLANTA PILOTO DE VISCORREDUCCIÓN.

El diagrama de proceso de la viscorreductora se puede dividir en cuatro secciones y un sistema de vapor.

Sección de Carga y Preparación de Muestra. Generalmente la carga consiste en fondos de vacío o fondos del proceso de extracción DEMEX, los cuales son depositados en el embudo de carga donde se funden para luego ser enviados al

tambor de carga el cual se ha calentado previamente por medio de resistencias eléctricas.

La carga fluida se recircula y homogeniza en la batería de carga (embudo y tambor de carga) con ayuda de una bomba de desplazamiento positivo que también posee un calentamiento con vapor en su cabezal de succión y descarga.

Adicionalmente, se cuenta con un equipo dosificador de aditivos utilizado eventualmente.

Sección de Reacción. En esta sección ocurre la reacción de craqueo a alta temperatura, para ello se cuenta con un reactor tubular de una pulgada de diámetro interno, calentado dentro de un horno eléctrico, con cuatro zonas de resistencias, para fijar la temperatura de reacción. La carga es alimentada al reactor por el fondo y los productos de reacción son evacuados por el tope hacia la sección de separación. El recorrido de la carga en el reactor y la velocidad de flujo proporcionada por la bomba permite trabajar diferentes tiempos de residencia en el reactor. Además posee lazos de control de presión y temperatura para regular las condiciones a las cuales se lleva a cabo la reacción.

Sección de Separación de Productos. La sección de separación tiene como finalidad establecer las condiciones óptimas de temperatura para la separación de los productos de la reacción de craqueo térmico, medición y recolección de muestras. Los productos obtenidos de la reacción pasan a través del separador flash el cual posee internamente un sistema de vapor sobrecalentado para su operación, de este separador se obtiene una corriente liviana que sale por el tope y una corriente pesada que se acumula dentro del separador para luego ser recogida en el recipiente de fondos viscorreducidos. La corriente liviana pasa a un condensador, el cual está provisto de un sistema de enfriamiento con alcohol y un enfriador tipo chiller. El producto condensado (naftas) es recolectado en su totalidad en el recipiente de naftas, los gases producidos son cuantificados por medio de un medidor de gases tipo RITTER para luego ser enviados al tanque de neutralización con soda.

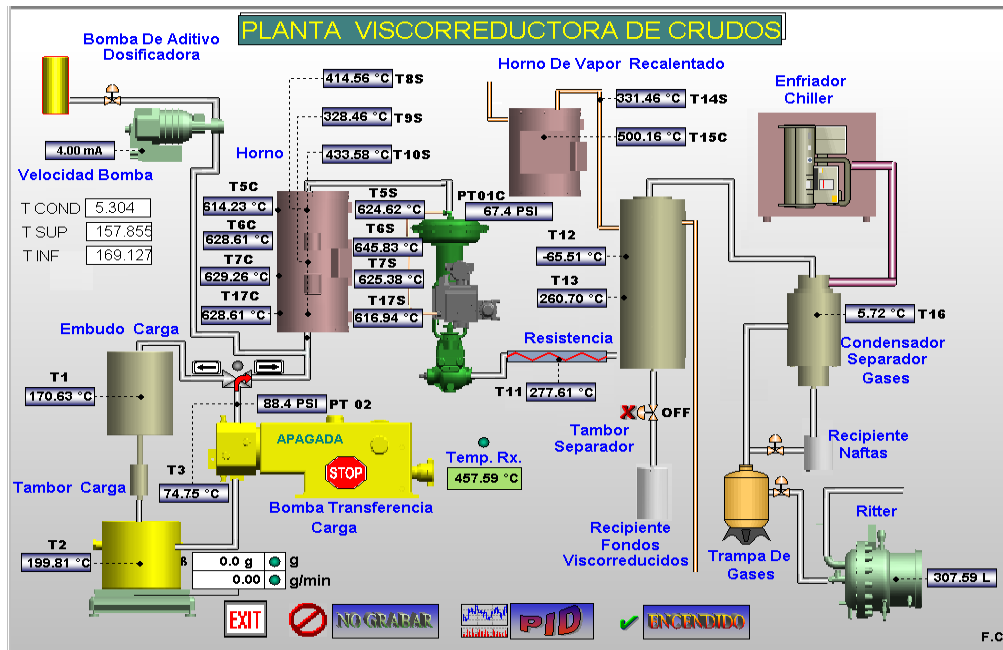


Figura 1B. Planta Piloto Viscorreductora.

Calibración de la Bomba. Con el fin de estandarizar la operación, es necesario calibrar la bomba de alimentación con cada una de las cargas a trabajar, ya que mediante la manipulación del flujo se regula el tiempo de residencia.

La calibración consiste en registrar el flujo másico proporcionado por la bomba para varios desplazamientos del pistón. Con estos datos se construye una gráfica de Flujo Vs. Desplazamiento, que represente el comportamiento de la bomba con un fluido determinado. Se deben hacer mínimo cuatro mediciones y se recomienda tomar dos datos para un mismo desplazamiento.

Descripción de la Operación.

En esta sección se dan a conocer los pasos operativos a seguir para la realización de una corrida en la unidad de viscorreducción.

- Alinear el circuito de tubería que permiten el paso de gases hacia el medidor RITTER y su posterior salida al tanque de neutralización, accionar el enfriador, cerciorándose que su temperatura de trabajo sea 5°C.
- Asegurar el suministro de vapor a la carcasa de la bomba, al separador flash, y a todas las líneas de proceso para permitir que la carga fluya fácilmente y evitar taponamientos por enfriamiento.
- Encender la planta y establecer las condiciones de temperatura de operación del horno, batería de carga y separador, homogenizar la carga recirculándola entre el tambor y el embudo, purgar y cebar la bomba de alimentación.
- Una vez la carga esté homogenizada en el tambor se enciende la balanza ubicándola en cero.
- Cuando se hayan alcanzado las temperaturas de operación establecidas, se abre el paso de la carga hacia el reactor y se enciende la bomba con un recorrido del 100% durante un minuto, después del cual se lleva la bomba al desplazamiento calculado, y se fija la presión de operación para la corrida específica.
- Los productos de la reacción deben estar alineados al separador flash en donde se fraccionan las naftas y gases del fondo viscorreducido, las cuales van al condensador para retirar los gases que son cuantificados y pasan al tanque de neutralización.
- La nafta retenida en el condensador pasa a un recipiente para ser recolectada. Los productos pesados del separador son retirados en un recipiente de fondos viscorreducidos.
- Para el seguimiento operacional de las pruebas se hace una toma de datos cada cinco minutos, en la cual se registran temperaturas de reacción y de separación, presión del reactor, volumen de gases y flujo másico.

- Al terminar la corrida se ubica el recorrido de la bomba en 0%, se apaga la unidad y se establece la presión manométrica en 0 psi.
- Descargar los fondos viscorreducidos, pesar los recipientes de naftas y fondos viscorreducidos. Dejar enfriar el reactor y pesarlo.

ANEXO C

INDICE DE SOLUBILIDAD

El índice de solubilidad se calcula con las fracciones obtenidas del análisis SARA; éste nos da una medida de la dispersión de los asfaltenos en el sistema coloidal. A continuación se presentan los rangos de clasificación según el índice de solubilidad:

Tabla 1C. Clasificación del Índice de Solubilidad

Rango de Is	Sistema Coloidal
<4	Tipo Gel
4<Is<9	Tipo Sol-Gel
>9	Tipo Sol

AROMATICIDAD DE LA CARGA (ASF/SAT)

Esta clasificación se basa en las fracciones obtenidas del análisis SARA y permite establecer el tipo de carga.

Tabla 2D. Clasificación por Aromaticidad de la carga

Asf/Sat	Tipo de Carga
<0,5	Parafínico
0,5<Asf/Sat<2	Intermedio-Asfalténico
>2	Asfalténico

ANEXO D

BALANCE DE MATERIA CORRIDAS EN PLANTA PILOTO FASE I

Tabla 1D. Balance de materia. COIL 477°C

CARGA	T rx °C	t rx min	Nº corrida	Coque m%	livianos m%	Gases m%	FVR m%
CASO BASE	477	1	281	1,16	3,38	1,15	94,3
	477	1,5	271	1,3	4,32	1,47	92,89
	477	2	352	0,92	4,4	1,55	93,13
	477	2,5	260	1,69	5,19	1,69	91,41
MEZCLA 1	477	1	262	1,45	3,74	1,24	93,56
	477	1,5	263	1,84	4,76	1,69	91,69
	477	2	264	2,04	6,56	2,04	89,3
	477	2,5	265	2,26	7,32	2,42	87,99
MEZCLA 2	477	1	328	1,86	5,72	1,46	90,95
	477	1,5	326	2,3	6,15	1,54	89,99
	477	2	278	2,81	8,75	2,93	85,5
	477	2,5	279	4,37	10,2	3,89	81,46

Tabla 2D. Balance de materia. SOAKER 430°C

CARGA	T rx °C	t rx min	Nº corrida	Coque m%	livianos m%	Gases m%	FVR m%
CASO BASE	430	4	13	1,07	3,43	1,02	94,49
	430	5,5	285	1,79	4,25	1,06	91,27
	430	6,5	12	2,07	5,57	1,36	90,09
	430	7	14	2,15	6,46	1,6	89,79
MEZCLA 1	430	4	266	0,41	2,69	0,57	96,31
	430	5,5	267	0,65	4,31	0,93	94,1
	430	6,5	268	0,85	6,19	1,06	91,88
	430	7	269	1,28	6,65	1,2	90,85
MEZCLA 2	430	4	272	0,82	2,07	0,43	96,65
	430	5,5	273	1,04	3,76	0,76	94,42
	430	6,5	274	1,5	5,14	1,08	92,26
	430	7	275	1,73	5,85	1,16	91,25

BALANCE DE MATERIA CORRIDAS EN PLANTA PILOTO FASE II

Tabla 3D . Balance de materia. Coil 465°C

CARGA	T rx °C	t rx min	Nº corrida	Coque m%	livianos m%	Gases m%	FVR m%
CASO BASE	465	1,5	351	0,52	4,01	1,35	94,09
	465	2	352	0,92	4,4	1,55	93,13
	465	2,5	353	1,06	4,56	1,58	92,79
MEZCLA 1	465	1,5	10	1,62	7,22	2,43	88,73
	465	2	9	2	7,38	2,82	87,8
	465	2,5	11	2,14	8,89	3	85,98
MEZCLA 3	465	1,5	344	0,72	4,06	1,37	93,83
	465	2	345	0,95	5,53	1,82	91,68
	465	2,5	346	1,14	5,93	1,93	90,98

Tabla 4D. Balance de Materia. SOAKER 430°C

CARGA	T rx °C	t rx min	Nº corrida	Coque m%	livianos m%	Gases m%	FVR m%
CASO BASE	430	4	13	1,07	3,43	1,02	94,49
	430	5,5	285	1,79	4,25	1,06	91,27
	430	6,5	12	2,07	5,57	1,36	90,09
	430	7	14	2,15	6,46	1,6	89,79
MEZCLA 1	430	4	266	0,41	2,69	0,57	96,31
	430	5,5	267	0,65	4,31	0,93	94,1
	430	6,5	268	0,85	6,19	1,06	91,88
	430	7	269	1,28	6,65	1,2	90,85
MEZCLA 3	430	4	4	0,45	3,59	1	94,96
	430	5,5	6	0,62	4,94	1,31	93,13
	430	6,5	7	0,77	5,72	1,43	92,09
	430	7	8	1,22	7,66	1,83	89,29

ANEXO E

REPETIBILIDAD DE LA PLANTA PILOTO DE VISCORREDUCCION

Para calcular la repetibilidad de la planta se realizaron tres corridas a las mismas condiciones de operación y se calcularon los balances de materia. Se midió el porcentaje de desviación entre los valores; obteniéndose la mayor desviación en el coque del orden de 2% y la menor en los fondos viscorreducidos, esta del orden de 0,1%. A continuación se muestran todos los resultados en la tabla 1F.

Temperatura de reacción: 430°C

Tiempo de residencia: 5,5 min

Carga: Fondo de vacío T-401 Feb 2005

Tabla 1E. Repetibilidad de la Planta Piloto

No Corrida	Gases	% Desv.	Nafta	% Desv.	Fondos VR	% Desv.	Coque	% Desv.
285	1,03	1,28	4,25	0,08	92,90	0,08	1,78	3,09
2	1,04	0,32	4,17	1,81	93,08	0,12	1,70	1,54
3	1,06	1,60	4,32	1,73	92,93	0,04	1,70	1,54
Promedio	1,043	1,06	4,247	1,20	92,97	0,08	1,727	2,06

REPETIBILIDAD DEL ANALISIS TERMOGRAVIMETRICO

Para establecer la repetibilidad del análisis se trato la mezcla 3, tres veces bajo las mismas condiciones. Los valores obtenidos se muestran en la siguiente tabla:

Tabla 2E. Repetibilidad del Análisis termogravimétrico

Carga	N° corrida	W inicial (mg)	W final (mg)	%Coque	%desviación
M3	341	45,37	0,937	97,93	0,01
M3	341	33,45	0,698	97,91	0,01
M3	341	67,28	1,401	97,92	0
Promedio				97,92	0,007

ANEXO F

ESTABILIDAD DE LOS FONDOS VISCORREDUCIDOS FASE I

Tabla 1F. Análisis de Estabilidad de los fondos viscorreducidos. COIL 477°C

FVR DE LA CARGA	t (min)	No Corrida	FR _{max}	C _{min}	Pa	Po	IC Pa/C _{min}
CASO BASE	1	281	0,587	0,5456	0,413	1,6629	0,7570
	1,5	271	0,5324	2,4984	0,4676	0,7455	0,1872
	2	260	0,71	1,6869	0,29	1,1309	0,1719
	2,5	259	0,6472	1,9938	0,3528	0,9718	0,1419
MEZCLA 1	1	262	0,4773	0,9952	0,5227	0,9569	0,5252
	1,5	263					0,07
	2	264					0,05
	2,5	265					0,01
MEZCLA 2	1	328	0,5329	0,9968	0,4671	1,0675	0,4686
	1,5	326	0,5524	1,2802	0,4476	0,9839	0,3496
	2	278					0,02
	2,5	279					0,01

*Los valores resaltados son estimados, ya que por la inestabilidad de los fondos la Prueba no se pudo llevar a cabo correctamente.

Tabla 2F. Análisis de Estabilidad de los fondos viscorreducidos. SOAKER 430°C

FVR DE LA CARGA	t (min)	No Corrida	FR _{max}	C _{min}	Pa	Po	IC Pa/C _{min}
CASO BASE	4	13	0,5981	0,9031	0,4019	1,2604	0,4450
	5,5	285	0,6383	1,1161	0,3617	1,2102	0,3241
	6,5	12	0,71215	1,506075	0,28785	1,2009	0,1946
	7	14	0,7576	1,8094	0,2424	1,1763	0,1340
MEZCLA 1	4	266	0,5918	0,3908	0,4082	2,1063	1,0446
	5,5	267	0,6057	0,7884	0,3943	1,3740	0,5001
	6,5	268	0,6218	1,4261	0,3782	1,0578	0,2652
	7	269	0,6079	2,7924	0,3921	0,8256	0,1404
MEZCLA 2	4	272	0,3902	1,1290	0,6098	0,7358	0,5427
	5,5	273	0,5098	0,9037	0,4902	1,0739	0,5257
	6,5	274	0,5680	1,1709	0,4320	1,0531	0,4075
	7	275	0,7072	0,7299	0,2928	1,6760	0,3748

ESTABILIDAD DE LOS FONDOS VISCORREDUCIDOS FASE II

Tabla 3F. Análisis de Estabilidad de los fondos viscorreducidos. COIL 465°C

FVR DE LA CARGA	t (min)	No Corrida	FR _{max}	C _{min}	Pa	Po	IC Pa/C _{min}
CASO BASE	1,5	351	0,6428	1,1426	0,3572	1,2054	0,3126
	2	352	0,5899	1,651	0,4101	0,9472	0,2484
	2,5	353	0,65	1,6544	0,35	1,0429	0,2116
MEZCLA 1	1,5	10	0,6225	1,3601	0,3775	1,0802	0,2776
	2	9	0,5823	1,8628	0,4177	0,8949	0,2242
	2,5	11	0,5915	2,1285	0,4085	0,8694	0,1919
MEZCLA 3	1,5	344	0,5337	1,2366	0,4663	0,9653	0,3771
	2	345	0,5893	1,2920	0,4107	1,0454	0,3179
	2,5	346	0,5921	1,502	0,4079	0,9863	0,2716

Tabla 4F. Análisis de Estabilidad de los fondos viscorreducidos. SOAKER 430°C

FVR DE LA CARGA	t (min)	No Corrida	FR _{max}	C _{min}	Pa	Po	IC Pa/C _{min}
CASO BASE	4	13	0,5981	0,9031	0,4019	1,2604	0,4450
	5,5	285	0,6383	1,1161	0,3617	1,2102	0,3241
	6,5	12	0,71215	1,506075	0,28785	1,2009	0,1946
	7	14	0,7576	1,8094	0,2424	1,1763	0,1340
MEZCLA 1	4	266	0,5918	0,3908	0,4082	2,1063	1,0446
	5,5	267	0,6057	0,7884	0,3943	1,3740	0,5001
	6,5	268	0,6218	1,4261	0,3782	1,0578	0,2652
	7	269	0,6079	2,7924	0,3921	0,8256	0,1404
MEZCLA 3	4	4	0,5263	0,9363	0,4737	1,0884	0,5059
	5,5	6	0,617	1,0775	0,3830	1,1896	0,3554
	6,5	7	0,5848	1,6367	0,4152	0,9421	0,2537
	7	8	0,6347	3,7938	0,3653	0,8020	0,0963

ANEXO G

CROMATOGRAMAS PARA LOS FONDOS VISCORREDUCIDOS FASE I

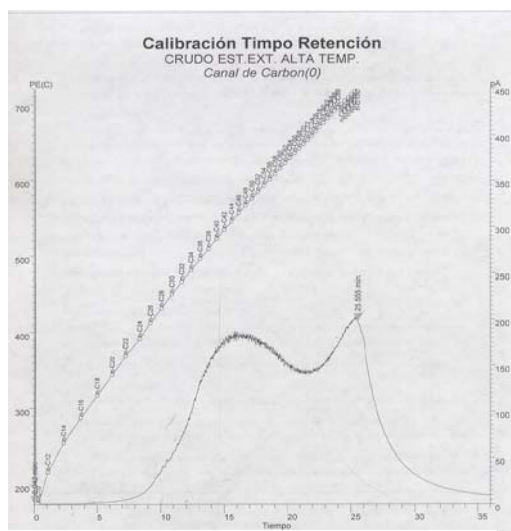


Figura 1G. Fondo de Vacío Caso Base

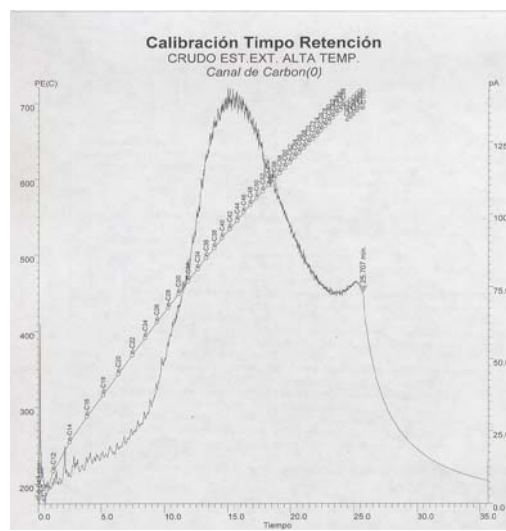


Figura 2G. Fondo Viscorreducido Caso Base a 1 min, 477°C

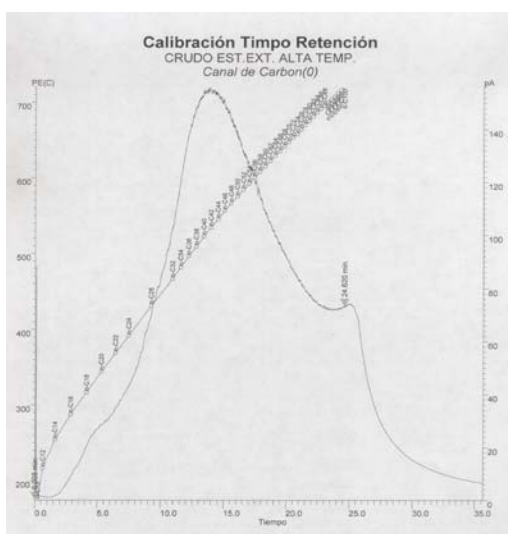


Figura 3G. Fondo Viscorreducido Caso Base a 1,5 min, 477°C

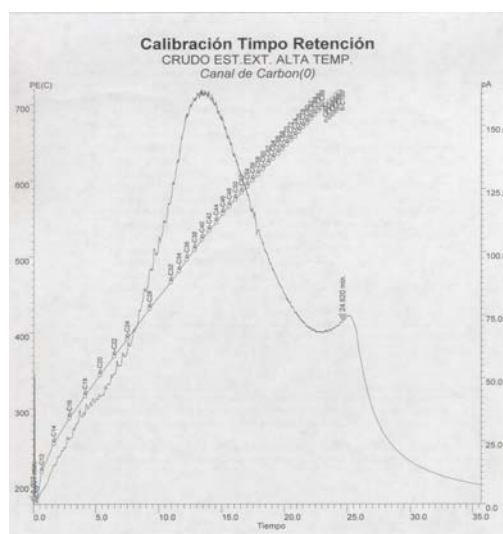


Figura 4G. Fondo Viscorreducido Caso Base a 2 min, 477°C

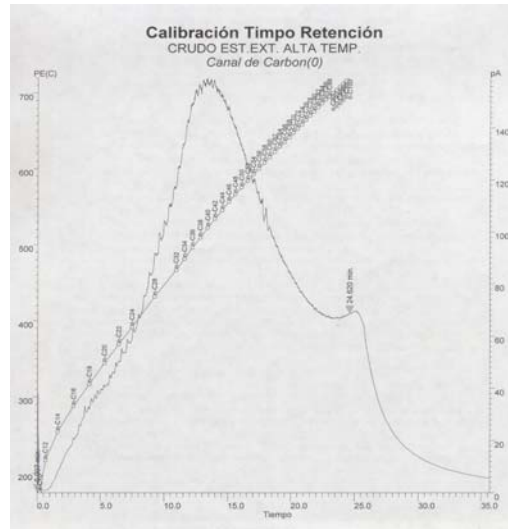


Figura 5G. Fondo Viscorreducido Caso Base a 2,5 min ,477°C

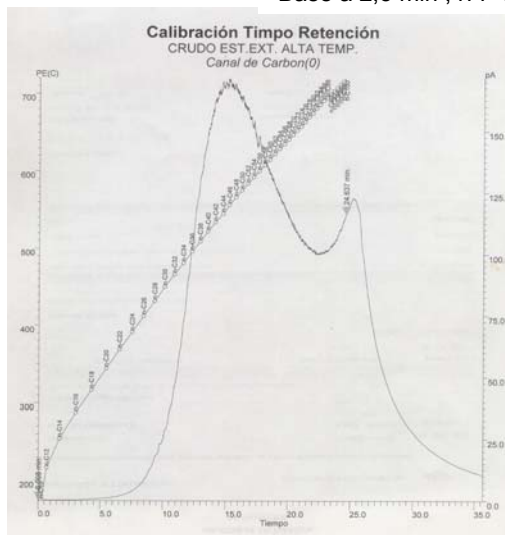


Figura 6G. Fondo de Vacío Mezcla 1

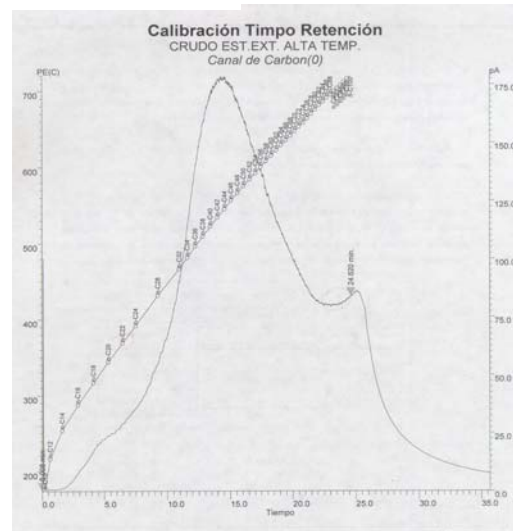


Figura 7G. Fondo Viscorreducido Mezcla 1 1 min , 477°C

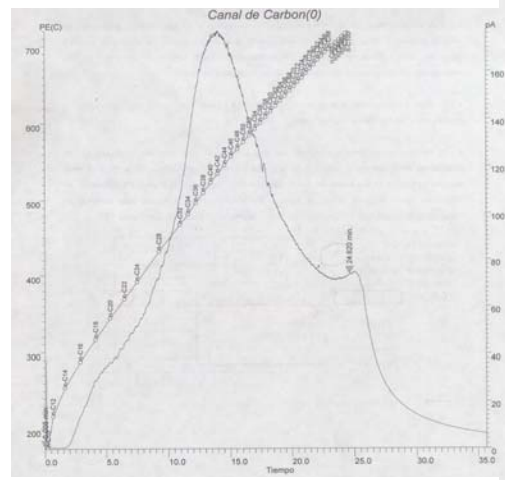


Figura 8G. Fondo Viscorreducido Mezcla 1 a 1,5 min ,477°C

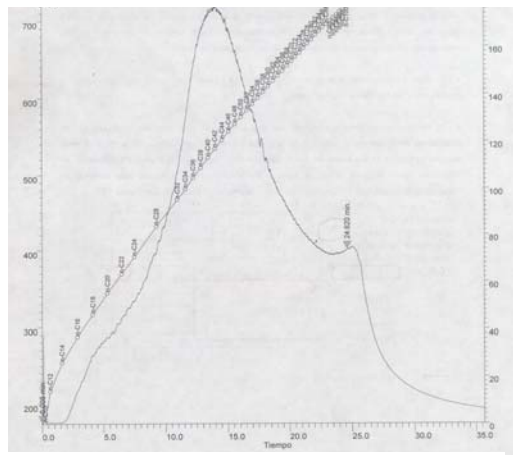


Figura 9G. Fondo Viscorreducido Mezcla 1 a 2 min , 477°C

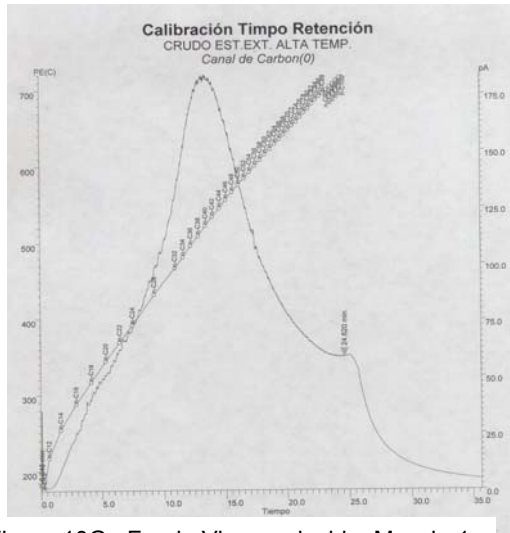


Figura 10G. Fondo Viscorreducido Mezcla 1 a 2,5 min, 477°C

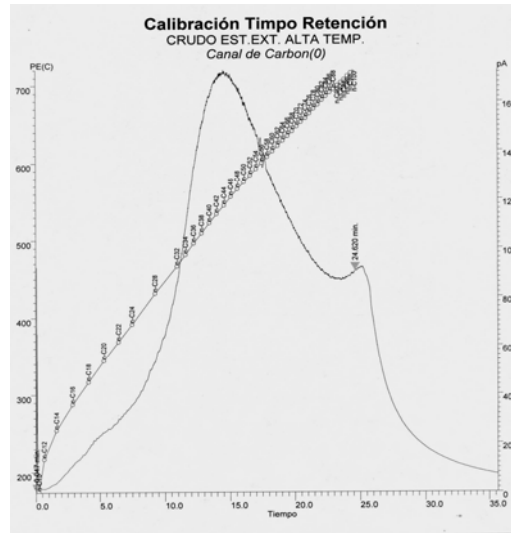


Figura 11G. Fondo Viscorreducido Mezcla 1 a 4 min, 430°C

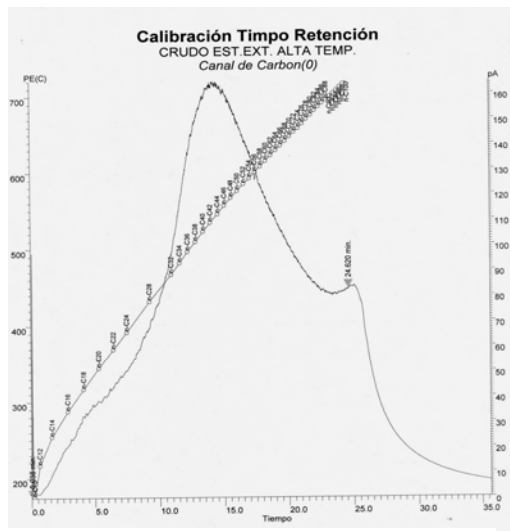


Figura 12G. Fondo Viscorreducido Mezcla 1 a 5,5 min, 430°C

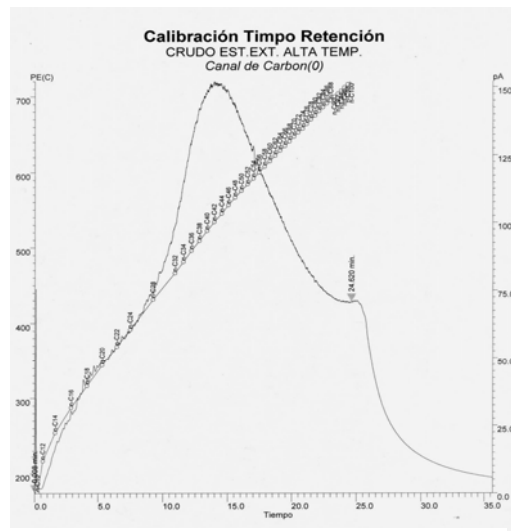


Figura 13G. Fondo Viscorreducido Mezcla 1 a 6,5 min, 430°C

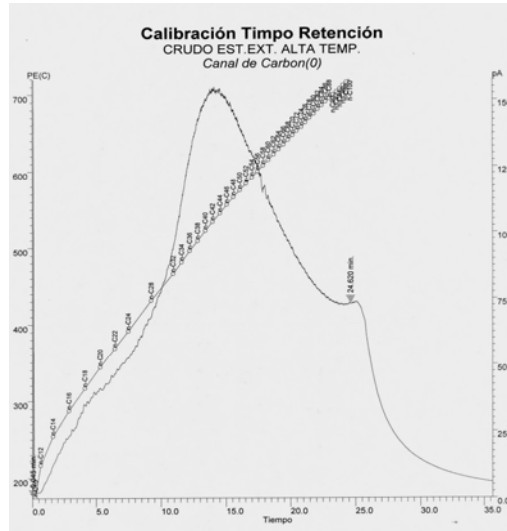


Figura 14G. Fondo Viscorreducido Mezcla 1 a 7 min, 430°C

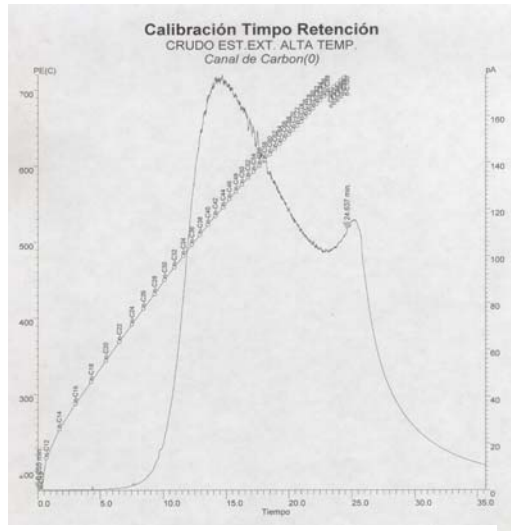


Figura 15G. Fondo Vacío Mezcla 2

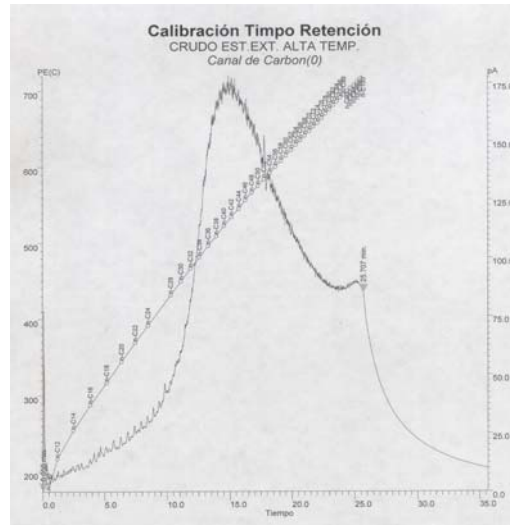


Figura 16G. Fondo Viscorreducido Mezcla 2 a 1 min, 477°C

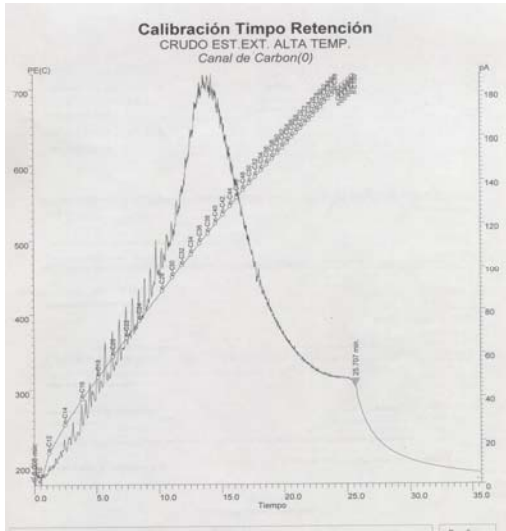


Figura 17G. Fondo Viscorreducido Mezcla 2 a 1,5 min, 477°C

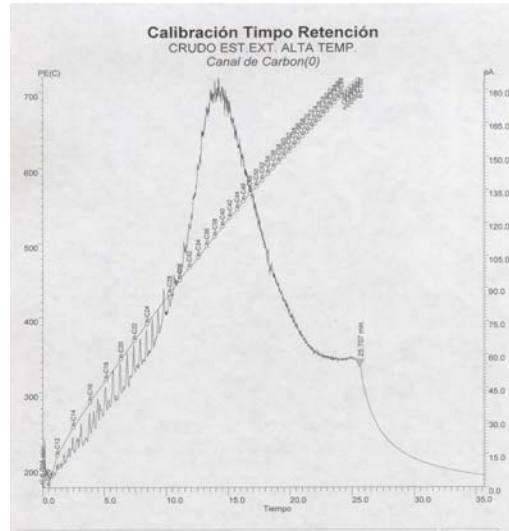


Figura 18G. Fondo Viscorreducido Mezcla 2 a 2 min, 477°C

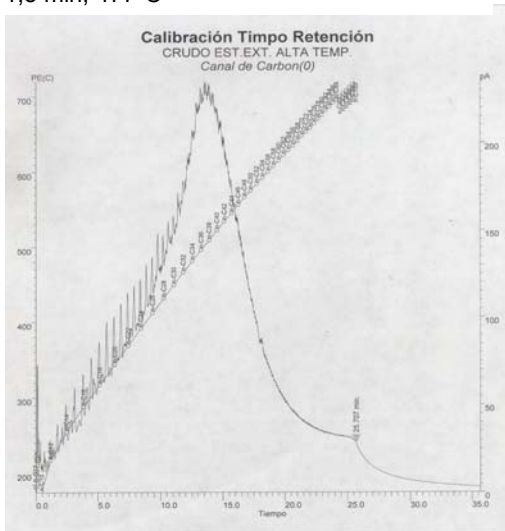


Figura 19G. Fondo Viscorreducido Mezcla 2 a 2,5 min, 477°C

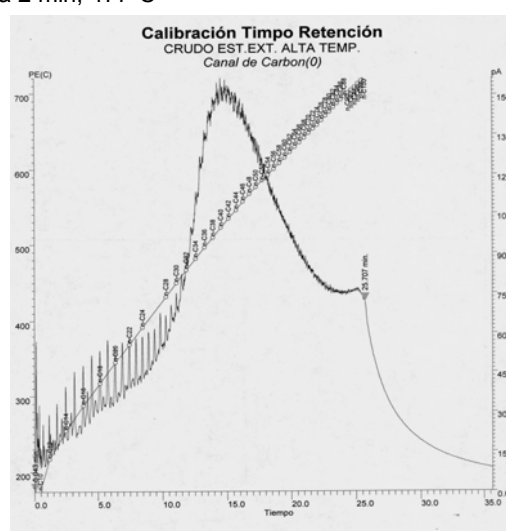


Figura 20G. Fondo Viscorreducido Mezcla 2 a 6,5 min, 430°C

CROMATOGRAMAS PARA LOS FONDOS VISCORREDUCIDOS FASE II

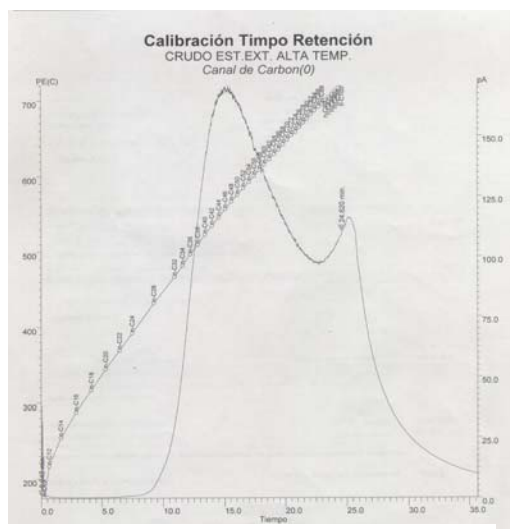


Figura 21G. Fondo Vacío Mezcla 3

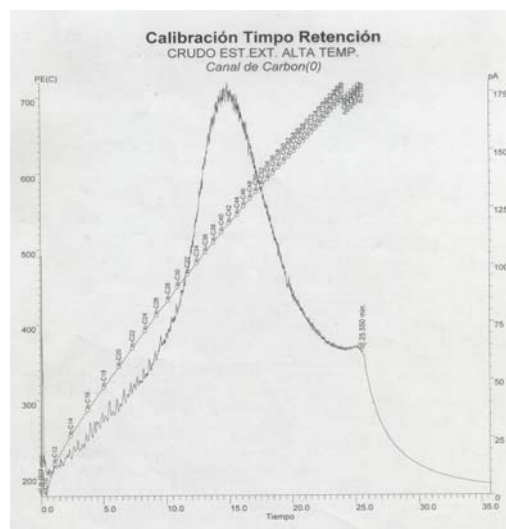


Figura 22G. Fondo Viscorreducido Mezcla 3 a 2 min, 465°C

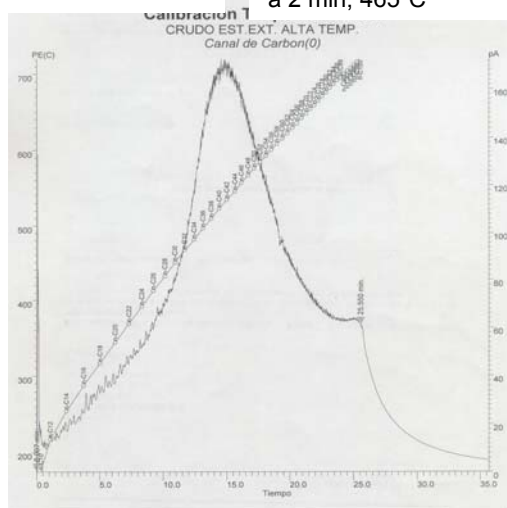


Figura 23G. Fondo Viscorreducido Mezcla 3 a 2,5 min, 465°C