

**DETERMINACIÓN DE LOS PARÁMETROS CINÉTICOS DE LA REACCIÓN DE
VISCORREDUCCIÓN DE LOS FONDOS DEMEX MEDIANTE EL DESARROLLO
DE UN MODELO CINÉTICO**

**VIVIANA CAROLINA CARVAJAL DUARTE
CLAUDIA CATALINA TORRES MORENO**

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

2006

**DETERMINACIÓN DE LOS PARÁMETROS CINÉTICOS DE LA REACCIÓN DE
VISCORREDUCCIÓN DE LOS FONDOS DEMEX MEDIANTE EL DESARROLLO
DE UN MODELO CINÉTICO**

**VIVIANA CAROLINA CARVAJAL DUARTE
CLAUDIA CATALINA TORRES MORENO**

**Proyecto de Grado presentado como requisito parcial para optar al título de
Ingeniero Químico**

Directores

RAMIRO MARTINEZ REY

Ing. Químico Ph.D.

GUSTAVO NAVAS GUZMÁN

Ing. Químico M.Sc.

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

2006

AGRADECIMIENTOS

Gracias a Dios, por mi crecimiento espiritual, por acompañarme día y noche en mi aprendizaje y mi desarrollo profesional.

A mis padres que amo con mi alma, por ser los pilares en los que me sostengo, el apoyo constante en mi formación y por su lucha para mantenernos unidos y triunfadores.

A mi abuelo que ha sido un ejemplo en mi vida, y quien aguarda un consejo cuando más lo necesito.

A mi hermanita que es la llama que me mueve día a día, y me anima a seguir luchando por mis sueños.

A mi hermanito y a sus dos angelitos que han llenado mi vida de alegría y de fuerza para lograr mis metas.

A toda mi familia entera.

A mis amigos que quiero tanto, especialmente a las personas que han estado en mis duras pruebas, por que han sido la luz que me guía en la oscuridad, ustedes lo saben.

A la Universidad Industrial de Santander, especialmente al doctor Ramiro Martínez.

Al Instituto Colombiano de Petróleos por la oportunidad de realizar este trabajo, y a los ingenieros Gustavo Navas, Luis Germán Garzón, Sandra Montagut y Hector Picón.

¡Qué Dios los bendiga!

Viviana Carolina

AGRADECIMIENTOS

Al culminar este trabajo, soy consciente de que hacerlo habría sido imposible si Dios no hubiera estado presente durante todo mi proceso de formación personal y profesional, por esta razón le quiero agradecer a todos aquellos que orientados por el me colaboraron de una u otra forma especialmente, a mis padres Elvecia Moreno y Nemesio Torres por darme la vida, las bases morales y oportunidades para ser cada vez mejor persona, a mis hermanos por que junto con mis padres son mi motivación para triunfar, a toda mi familia especialmente a mi abuelita Margarita Sanchez por todos sus consejos, colaboración y amor. Agradezco también a la Universidad Industrial de Santander especialmente al Doctor Ramiro Martinez por brindarme los conocimientos necesarios para el desarrollo de este trabajo; al Instituto Colombiano del Petróleo, especialmente a los ingenieros Gustavo Navas, Luis Germán Garzón, Sandra Montagut y Hector Picón por la oportunidad de enriquecer y aplicar mis conocimientos con este trabajo; y finalmente le agradezco a todos mis amigos que con su alegría y apoyo hicieron de esta etapa una de las mas agradables de mi vida.

Claudia Catalina

CONTENIDO

	Pág.
INTRODUCCIÓN	16
1. CONCEPTOS TEÓRICOS	17
1.1. PROCESO DE VISCOREDUCCIÓN	17
1.1.1 Severidad y Tecnología del proceso de Viscorreducción	18
1.1.2. Fondos DEMEX	19
1.1.3. Productos obtenidos en Planta Piloto	20
1.1.4 Estabilidad de los fondos viscorreducidos	20
1.1.5 Parámetros para la evaluación de la Estabilidad	21
2. METODOLOGÍA	22
2.1. MATRIZ EXPERIMENTAL	23
2.2. PLANTEAMIENTO DEL MODELO	23
2.3. ESTIMACIÓN DE PARÁMETROS	24
3. RESULTADOS Y ANÁLISIS	24
3.1. RESULTADOS Y ANÁLISIS DE LA MATRIZ EXPERIMENTAL	24
3.1.1. Tecnología “Coil”	25
3.1.2. Tecnología “Soaker”	26
3.1.3. Análisis de los Productos Livianos	31
3.2. RESULTADOS Y ANÁLISIS DEL ÍNDICE COLOIDAL	32
3.3. RUTA DE REACCIÓN	35
3.4. PLANTEAMIENTO DEL MODELO	35
3.4.1. Definición del Problema	36
3.4.2. Formulación del modelo	40
3.5. ESTIMACIÓN DE PARÁMETROS	40
3.5.1. Parámetros Iniciales	41
3.5.2. Datos de entrada para la estimación de parámetros	41

3.5.3. Resultados de los Parámetros Encontrados	41
3.5.4. Expresión de la estabilidad de los Fondos Viscorreducidos	49
CONCLUSIONES	50
BIBLIOGRAFÍA	51
ANEXOS	54

LISTA DE ANEXOS

	Pág.
Anexo A. Detalles acerca del equipo de planta piloto	55
Anexo B. Resultados experimentales obtenidos en planta piloto	59
Anexo C. Coeficientes estequiométricos	65
Anexo D. Función objetivo: mínimos cuadrados	66
Anexo E. Determinación del índice Coloidal por medio de la Titulación de Heithaus	68
Anexo F. Modelo de Kamal L. Kataria (Indian Institute of Petroleum)	70

LISTA DE TABLAS

	Pág.
Tabla 1. Tabla Comparativa de las Características de los de Fondos de Desasfaltado de Vacío y otros Fondos de Vacío.	19
Tabla 2. Criterios de Estabilidad (Índice coloidal)	20
Tabla 3. Matriz experimental (Tiempo de residencia $\tau [=]$ min , Temperatura $T [=]$ °C)	22
Tabla 4. Cromatografía de gases 477°C	28
Tabla 5. Expresiones de velocidad de reacción (modelos propuestos)	39
Tabla 6. Parámetros Cinéticos Iniciales	40
Tabla 7. Errores para cada modelo	41
Tabla 8. Parámetros encontrados para el modelo “Coil”	42
Tabla 9. Parámetros encontrados para el modelo “Soaker”	43
Tabla 10. Errores relativos “Coil”	43
Tabla 11. Errores relativos “Soaker”	44

LISTA DE FIGURAS

	Pág.
Figura 1. Metodología empleada para la Determinación de los Parámetros Cinéticos.	21
Figura 2. Rendimientos de productos vs. Tiempo de residencia para la tecnología “Coil” a T-477°C.	25
Figura 3. Rendimientos de productos vs. Tiempo de residencia para la tecnología “Soaker” a T-440°C.	26
Figura 4. Porcentaje de gases, tecnologías “Coil” y “Soaker”.	27
Figura 5. Porcentaje de Propano, Propileno, Butano e Isobutano, en los gases evaluados a 477°C, Tecnología “Coil”.	28
Figura 6. Rendimientos de Nafta para las dos Tecnologías.	29
Figura 7. Rendimientos de fondos viscorreducidos vs. Tiempo de residencia para las dos tecnologías.	30
Figura 8. Rendimientos de coque vs. Tiempo de residencia para las dos tecnologías.	31
Figura 9. Índice coloidal para las tecnologías “Coil” y “Soaker”.	32
Figura 10. Ruta de reacción del proceso de Viscorreducción para la tecnología “Coil”. FD: Fondos DEMEX, G: Gas, N _{VR} : Nafta, B _{VR} : Fondos Viscorreducidos, C: Coque.	33
Figura 11. Rutas de Reacción planteadas para el proceso de viscoreducción tecnología “Soaker”. FD: Fondos DEMEX, G: Gas, N _{VR} : Nafta, B _{VR} : Fondos Viscorreducidos, C: Coque.	34
Figura 12. Elemento diferencial de volumen en el reactor tubular.	37
Figura 13. Modelo escogido para la tecnología “Soaker”. G: Gases, N _{VR} : Nafta, B _{VR} : Fondos viscorreducidos, C: Coque, FD: Fondos Demex.	42

Figura 14. Rendimientos experimentales de Gases, Nafta y Coque vs. Rendimientos calculados por el modelo de “Coil” para estos seudocomponentes.	44
Figura 15. Rendimientos experimentales de Fondos vs. Rendimientos calculados por el modelo de Coil para este seudocomponente.	45
Figura 16. Rendimientos experimentales de Gases, Nafta y Coque vs. Rendimientos calculados por el modelo de “Soaker” para estos seudocomponentes.	45
Figura 17. Rendimientos experimentales de Fondos vs. Rendimientos calculados por el modelo de Soaker para este seudocomponente.	46
Figura 18 Perfil de rendimientos de la carga, gases, nafta viscorreducidas y coque a lo largo del reactor para la tecnología “Coil”.	46
Figura 19 Perfil de rendimientos de la carga y fondos viscorreducidos a lo largo del reactor para la tecnología “Coil”.	47
Figura 20 Perfil de rendimientos de la carga, gases, nafta viscorreducidas y coque a lo largo del reactor para la tecnología “Soaker”.	48
Figura 21. Perfil de rendimientos de la carga y fondos viscorreducidos a lo largo del reactor para la tecnología “Soaker”.	48
Figura 22. Gráfica de IC vs. SI para las tecnologías “Coil” y “Soaker”.	49

RESUMEN

TITULO: DETERMINACIÓN DE LOS PARÁMETROS CINÉTICOS DE LA REACCIÓN DE VISCORREDUCCIÓN DE LOS FONDOS DEMEX MEDIANTE EL DESARROLLO DE UN MODELO CINÉTICO *

AUTORES: CARVAJAL DUARTE, Viviana Carolina, y, TORRES MORENO, Claudia Catalina**

PALABRAS CLAVES: Viscorreducción, determinación de parámetros, tecnología Coil, tecnología Soaker, modelo cinético, planta piloto.

DESCRIPCIÓN:

Se desarrollo un modelo cinético para la ruptura térmica de los fondos DEMEX en cada una de las tecnologías (tecnología Coil y tecnología Soaker). Este modelo se desarrolló con un código computacional que realiza la estimación de parámetros en base a los datos experimentales obtenidos en el reactor tubular isotérmico ubicado en la planta piloto ICP.

La experimentación realizada muestra que la ruta de reacción es diferente para cada tecnología, se plantearon diferentes posibles rutas de reacción que se tuvieron en cuenta en el planteamiento del modelo; los rendimientos obtenidos al resolver el sistema de ecuaciones diferenciales para cada ruta planteada fueron comparados con los rendimientos experimentales mediante la optimización de la función de mínimos cuadrados empleando una herramienta de programación cuadrática no lineal de MATLAB 7.0 obteniéndose como resultado los parámetros cinéticos de todas las reacciones; la ruta de reacción seleccionada en cada tecnología fue la que presentó menor error entre los rendimientos experimentales y los rendimientos calculados; la energía de activación encontrada para la reacción de fondos DEMEX a fondos viscorreducidos se empleo en el cálculo de índice de severidad (SI); se calculó el índice coloidal (IC) a partir de la titulación de Heithaus como prueba de estabilidad de los fondos viscorreducidos obtenidos en cada corrida; se encontró una correlación entre el IC y el SI que permite predecir la estabilidad de los fondos viscorreducidos a determinada severidad.

Este trabajo sirve como punto de partida en la búsqueda de una herramienta que permita encontrar las condiciones óptimas de operación al emplear cargas con diferentes características en el proceso de viscorreducción.

* Proyecto de Grado.

** Facultad de Ingenierías Físico Químicas. Escuela de Ingeniería Química. Ramiro Martínez Rey y Gustavo Navas Guzmán.

ABSTRACT

TITLE: DETERMINATION OF THE KINETIC PARAMETERS OF THE REACTION DE VISCORREDUCCIÓN OF THE DEMEX FUNDS BY MEANS OF THE DEVELOPMENT OF A KINETIC MODEL *

AUTHORS: CARVAJAL DUARTE, Viviana Carolina, y, TORRES MORENO, Claudia Catalina**

KEY WORDS: Viscorredution, determination of parameters, Coil Technology, Soaker Technology, kinetic model, pilot plants.

DESCRIPTION:

You develop a kinetic model for the thermal rupture of the DEMEX funds in each one of the technologies (Coil technology and Soaker technology). This model you development with a computer code that its carries out the estimate of parameters based on the experimental data obtained in the isothermic tubular reactor located in the pilot plants ICP.

The experimentation carried out sample that the reaction route is different for each technology, they thought about different possible reaction routes that were kept in mind in the position of the pattern; the yields obtained when solving the system of differential equations for each route outlined were compared with the experimental yields by means of the optimization of the function of square minima using a tool of quadratic programming not lineal of MATLAB 7.0 being obtained the kinetic parameters of all the reactions as a result; the reaction route selected in each technology was the one that present smaller error between the experimental yields and the calculated yields; the energy of activation opposing for the reaction of DEMEX funds to viscorreduced funds you employment in the calculate of index of severity (SI); you calculates the colloidal index (IC) starting from the titulation of Heithaus like test of stability of the viscorreduced funds obtained in each race; its was a correlation between the IC and the SI that allows to predict the stability from the viscorreduced funds to certain severity.

This work serves as starting point in the search of a tool that allows finding the good conditions of operation when using loads with different characteristic in the process of viscorredution.

* Project of Grade.

** Faculty of Physique Chemical Engineerings. School of Chemical Engineering. Ramiro Martínez Rey y Gustavo Navas Guzmán.

INTRODUCCIÓN

En el proceso de ruptura térmica [1], la mayoría de las refinerías existentes emplean como carga fondos de vacío, por lo tanto el comportamiento cinético de esta carga en el proceso es ampliamente conocido. La Unidad de Balance ubicada en la Gerencia Complejo Barrancabermeja, GCB, es la única que procesa fondos de vacío desasfaltados (fondos DEMEX) como alimento; desafortunadamente esta carga difiere apreciablemente en sus características de los fondos de vacío, y por tanto se comporta de manera diferente en el proceso de ruptura térmica. Por estos motivos es necesario realizar estudios que permitan comprender el comportamiento cinético de esta carga (fondos DEMEX) en el proceso de viscorreducción y facilitar así la optimización de la operación industrial.

Como un primer paso para el análisis del comportamiento de esta carga, fue fundamental el desarrollo de una matriz de experimentos que permitiera encontrar la ruta de reacción seguida por una carga típica de fondos DEMEX a diferentes condiciones de severidad, y plantear un modelo cinético que se ajuste a los resultados obtenidos en la planta piloto del Instituto Colombiano del Petróleo. Dada la complejidad química de la carga, ésta se represento en cinco seudocomponentes en función de su punto de ebullición.

El objetivo final de este trabajo es la estimación de los parámetros cinéticos de la reacción de Viscorreducción a nivel de planta piloto. Para esto se utilizó la función de mínimos cuadrados a fin de comparar los resultados experimentales y los calculados con el modelo, usando como herramienta de optimización lsqnonlin de Matlab 7.0 y Runge Kutta de cuarto orden (ode 45) para la solución de las ecuaciones diferenciales de cada seudocomponente.

1. CONCEPTOS TEÓRICOS

1.1. PROCESO DE VISCORREDUCCIÓN

La viscorreducción [1] es un proceso de ruptura térmica que se lleva a cabo en fase líquida en el cual se controlan la temperatura de reacción y el tiempo de residencia de fracciones pesadas. Se utiliza para reducir la viscosidad de las fracciones pesadas del petróleo mediante el rompimiento de moléculas complejas, generando moléculas más pequeñas que van desde hidrógeno, metano e hidrocarburos ligeros, hasta gasóleos ligeros y pesados, con el fin de obtener productos de mayor valor agregado que la carga original y disminuyendo los requerimientos de diluyentes para ajustar la viscosidad.

1.1.1 Severidad y Tecnología del proceso de Viscorreducción

- **Severidad:** La combinación de temperatura de operación y tiempo de residencia definen la severidad del tratamiento, que es un término usualmente cualitativo referente al grado de conversión obtenido en la descomposición térmica de la carga. La severidad equivalente o el índice de severidad es una correlación que permite relacionar la temperatura y el tiempo de residencia de la operación y está dada por la siguiente expresión [2]:

$$SI = \tau * \exp\left(-\frac{E}{R}\left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_R}\right)\right) \quad 1.$$

En donde,

SI es el Índice de severidad y es adimensional.

τ es el tiempo de residencia, min.

R es la constante de los gases ideales, J/mol*K.

E es la Energía de Activación de los fondos viscorreducidos, J/mol.

T_R es la Temperatura de referencia, K.

- **Tecnología del proceso de Viscorreducción:** Se han desarrollado dos tecnologías relacionadas con la severidad del proceso de viscorreducción [3]. La primera de ellas, "Coil", consiste en llevar a cabo las reacciones empleando altas temperaturas y bajos tiempos de residencia (1-2 min), mientras que la segunda, "Soaker", emplea altos tiempos de residencia (4.5-6.5 min) y bajas temperaturas.

1.1.2. Fondos DEMEX. Los fondos DEMEX [4] son productos pesados, con un alto contenido en asfaltenos, azufre y contaminantes metálicos. Tienen alta viscosidad, alta relación C/H y provienen de un proceso de desmetalización y desasfaltado con solvente (mezcla de butanos) de los fondos de vacío.

- **Características de la Carga:** La carga utilizada en este estudio (Carga base) fue tomada de los fondos de desasfaltado de vacío el día 16 de julio del 2005. Esta carga se tomó como base para el desarrollo del modelo debido a que es una de las cargas más representativas entre las utilizadas en el proceso de viscorreducción de la GCB. La Tabla 1 muestra una comparación de las características de esta carga base con otro tipo de cargas.

En el análisis de la destilación simulada de los fondos de vacío desasfaltados se observa que la carga tiene un punto inicial de ebullición alto (+500°C), comparada con otros tipos de carga como fondos de vacío (punto inicial de ebullición: 150 – 200 °C) [5]. De igual manera, otras propiedades como insolubles en n-C7,

densidad, porcentaje de azufre (%S), contenido de carbón conradson (CCR), asfaltenos y metales son mayores en los fondos de vacío desasfaltados (Ver Tabla 10).

Tabla 1. Tabla comparativa de las características de los de fondos de desasfaltado de vacío y otros fondos de vacío

CARGA	FD (Carga Base)	Castilla	OCLL 510°C+	BHSR
Densidad @ 15°C, g/ml	1,07	1,07	1,06	0,96
Gravedad API		1	1,6	
Viscosidad en cP				
a 100°C	30800		7530	23,51
a 130°C	19500	338	338	87,98
S, wt%	2,38	3,64	2,56	0,45
CCR, wt%	31,14			12,8
Saturados	4,4	3,9	3,7	32,89
Asfaltenos/Saturados	4,98	8,69	7,41	0,09
Metales				
V	483,5	814,45	613,6	3,4
Ni	239,9	189,7	147,38	24,95
Na, ppm	69,266	83,4	31,85	
Ca, ppm	117,51	8,17	5,75	
Fe	28,9			8,3

1.1.3. Productos obtenidos en Planta Piloto. Los fondos DEMEX están compuestos por componentes orgánicos complejos. Esto hace difícil el desarrollo de mecanismos para cada molécula que explique la verdadera cinética y su comportamiento, es por eso que se escogieron cinco seudocomponentes que son obtenidos a partir de la agrupación de las propiedades fisicoquímicas de los productos como su punto de ebullición. Los cinco seudocomponentes seleccionados son: Los productos gas, nafta (punto inicial de ebullición menor de 176°C), fondos viscorreducidos (punto inicial de ebullición mayor 176°C), coque y

la carga respectiva (fondos DEMEX). Estos seudocomponentes representan los productos obtenidos en planta piloto, que a su vez reproduce los productos más importantes obtenidos en planta industrial. La conversión en este proceso es considerada como la suma másica de gases y nafta.

1.1.4 Estabilidad de los fondos viscorreducidos. La conversión permisible para un alimento dado en el proceso de viscorreducción es controlado por la estabilidad de sus breas viscorreducidas y su propensidad a la formación de coque. La estabilidad se puede medir mediante la diferencia relativa entre la aromaticidad de los asfaltenos y la fase malténica, entre más baja sea está diferencia más alta es la estabilidad del alimento. En el craqueo térmico, a un nivel de conversión particular se rompe el equilibrio entre las fases malténica y asfáltica para formar un residuo inestable. Para el estudio de la estabilidad de los fondos se realizó la prueba de Heithaus [6].

1.1.4. Parámetros para la evaluación de la Estabilidad.

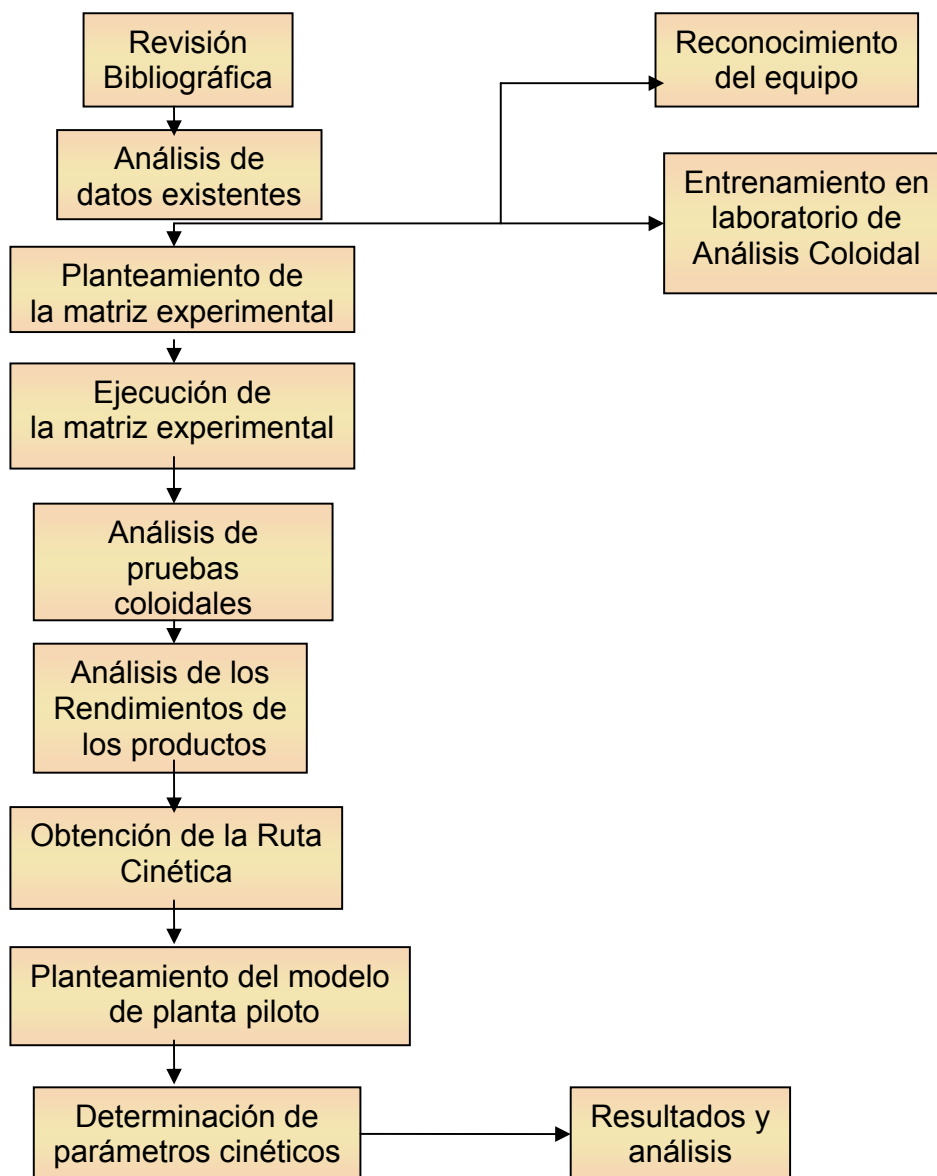
- a. **Índice coloidal:** El Índice coloidal IC mide la estabilidad de los fondos y se calcula mediante el tratamiento de datos de la floculación de los asfaltenos, estos datos son obtenidos mediante la titulación de Heithaus [6] (Ver Anexo E). En la siguiente tabla se muestran los criterios de estabilidad:

Tabla 2. Criterios de estabilidad: Índice coloidal (IC)

IC	Criterio
mayor a 0,35	Estable
menor a 0,35	Inestable
mayor que 1	Súper estable

2. METODOLOGÍA

Figura 1. Metodología empleada para la determinación de los parámetros cinéticos



2.1. MATRIZ EXPERIMENTAL

Debido a las diferentes propiedades fisicoquímicas de la carga fue necesario analizar experimentos realizados anteriormente, los cuales se tomaron como base para el planteamiento de la matriz de experimentos que sirvió para determinar tendencias a la formación de productos en los rangos escogidos para cada tecnología. A partir del análisis de las tendencias de las fracciones máxicas de los productos se plantearon algunas rutas cinéticas posibles que representen la reacción de viscorreducción. En la Tabla 3 se muestra la matriz experimental planteada y desarrollada durante este trabajo.

Tabla 3. Matriz experimental (Tiempo de residencia $\tau [=]$ min, Temperatura $T [=]$ °C)

Tecnología	Coil				Coil-soaker			
τ (min)	1.0	1.2	1,4	1,6	4.5	5.5	6.0	6.5
T(°C)								
477								
481								
485								
435								
440								
445								

Los experimentos marcados con color amarillo corresponden a los realizados para la tecnología “Coil”, mientras que los de color lila corresponden a los experimentos realizados para la tecnología “Soaker”. Estos experimentos fueron realizados en un reactor tubular isotérmico (planta piloto-ICP), cuya descripción se encuentra en el Anexo A. Después de contar con los productos de estos experimentos, se realizaron pruebas de estabilidad (Determinación del índice coloidal o IC) (ver numeral 1.1.5) a muestras de cada uno de los fondos viscorreducidos obtenidos.

2.2. PLANTEAMIENTO DEL MODELO

Para la formulación del modelo se plantearon los balances molares de cada pseudocomponente en el reactor tubular isotérmico de planta piloto teniendo en cuenta algunas consideraciones que permitieron su simplificación (ver numeral 3.4.1). En el caso del coque se planteó un balance en estado no estacionario debido a que este es el único pseudocomponente que se acumula en el reactor. Las expresiones de velocidad de reacción se plantearon según la ecuación de Arrhenius teniendo en cuenta cada una de las rutas cinéticas planteadas para las dos tecnologías.

2.3. ESTIMACIÓN DE PARÁMETROS

Para la estimación de parámetros fue necesaria la optimización de una función objetivo (ϕ), en este caso se utilizó la función de mínimos cuadrados ordinarios que consiste en la diferencia al cuadrado de las variables experimentales y las calculadas por el modelo (ver Anexo D). Éste modelo consta de un sistema de ecuaciones diferenciales que se soluciona empleando el método de Runge-Kutta de cuarto orden utilizando como herramienta Matlab 7.0 (ode 45). Para la solución de la función objetivo se empleó como herramienta lsqnonlin (herramienta utilizada para resolver problemas no lineales utilizando mínimos cuadrados) en Matlab 7.0. Los parámetros fueron calculados para cada una de las rutas cinéticas planteadas, y con base en los menores errores, se escogió la ruta cinética que mejor se ajustara a los datos experimentales.

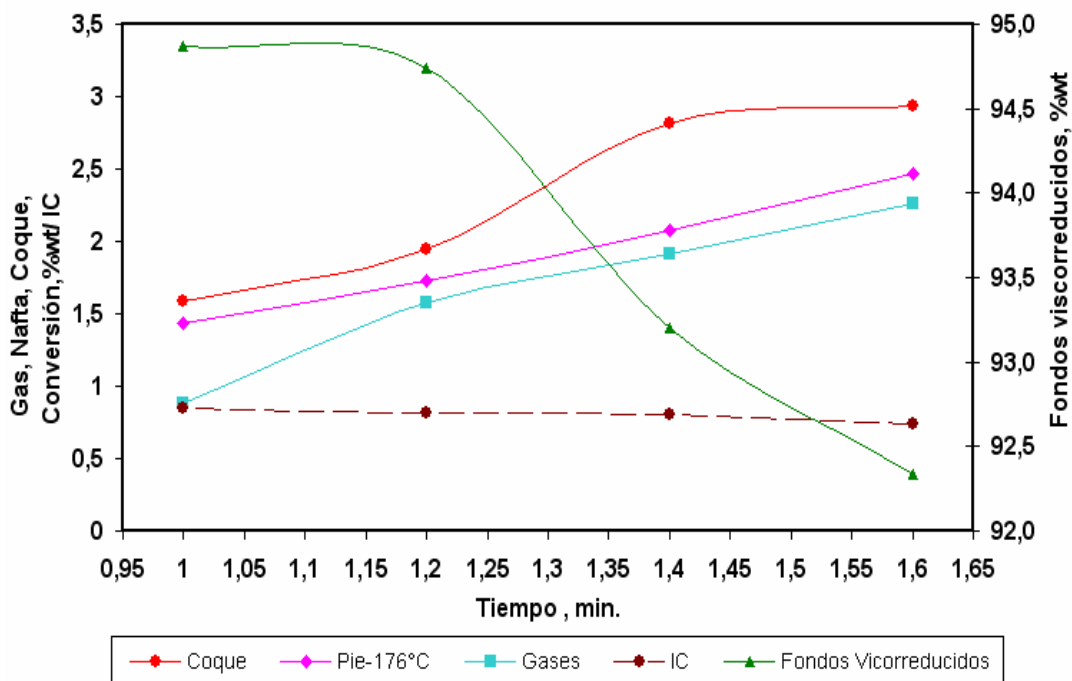
3. RESULTADOS Y ANÁLISIS

En este capítulo se presentan los resultados obtenidos y los análisis realizados para la matriz experimental y cada una de las rutas planteadas. La búsqueda de los parámetros cinéticos y finalmente se muestra la ruta cinética escogida para el proceso de viscorreducción de los fondos DEMEX en cada tecnología.

3.1. RESULTADOS Y ANÁLISIS DE LA MATRIZ EXPERIMENTAL

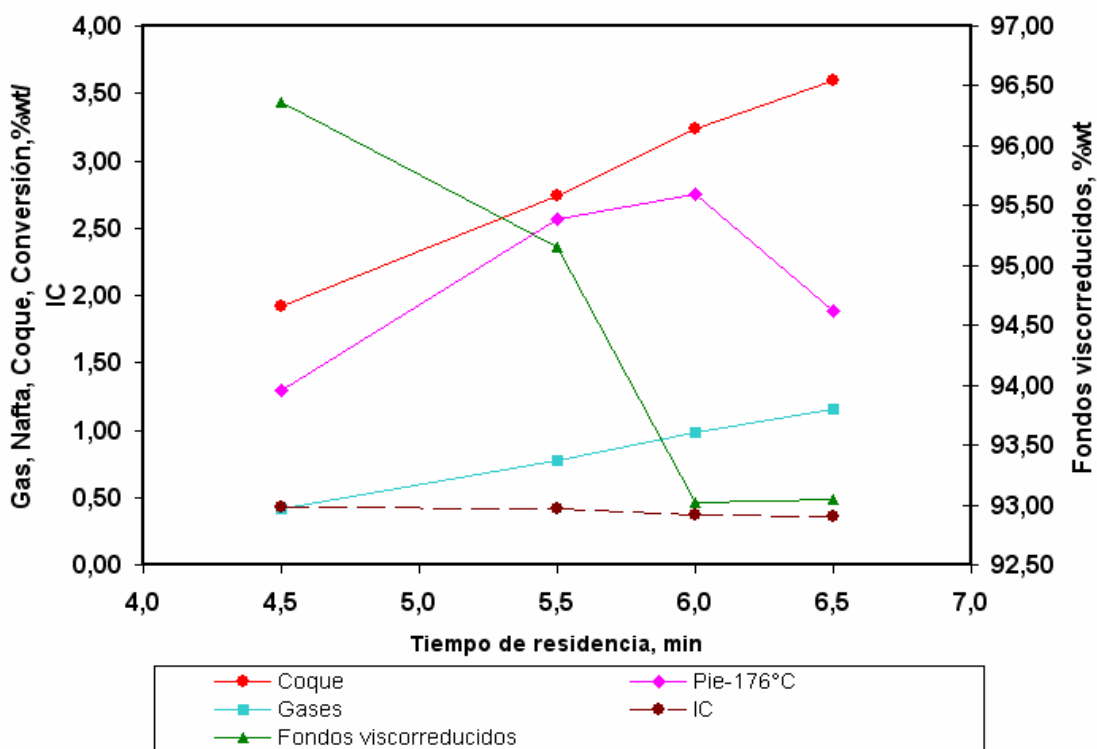
3.1.1 Tecnología “Coil”. En la figura 2 se muestran las tendencias de los rendimientos obtenidos para la tecnología “Coil” a una temperatura de 477°C (para las temperaturas 481 y 485°C se obtuvieron tendencias semejantes). La carga reacciona para formar productos livianos (gas, nafta), fondos viscorreducidos (punto inicial de ebullición mayor de 176°C) y coque. A medida que aumenta la severidad se presenta una disminución de los fondos viscorreducidos y paralelamente la formación de coque aumenta de manera continua con mayor intensidad que la formación de gases y nafta (Figura 2) hasta alcanzar una meseta debida a una posible saturación. Los resultados numéricos de los rendimientos para esta tecnología se encuentran en el Anexo B. La línea de color café interrumpida representa el índice coloidal (IC) de los fondos viscorreducidos y nos muestra que para esta tecnología, los fondos viscorreducidos se mantienen estables en todo el intervalo de severidad estudiado (ver discusión en el numeral 3.2.1).

Figura 2. Rendimientos de productos vs. Tiempo de residencia para la tecnología “Coil” a T = 477 °C



3.1.2. Tecnología “Soaker”. A continuación se presenta la Figura 3 donde se muestra la tendencia de los rendimientos de los productos de los fondos DEMEX bajo la tecnología “Soaker ” se puede observar que los productos presentan el mismo comportamiento que el mostrado en la Figura 2 bajo la tecnología “Coil”. La tendencia cambia a partir de un tiempo de residencia de 6 minutos, en donde se alcanza la conversión máxima y los rendimientos de gases y coque aumentan considerablemente mientras que los rendimientos de fondos no se ven afectados. Es posible que este comportamiento se deba al craqueo de la Nafta dando lugar a la formación de otros productos; en base a los anteriores resultados se plantearon diferentes esquemas posibles de reacción, para posteriormente elegir la ruta cinética que se ajuste a los datos experimentales.

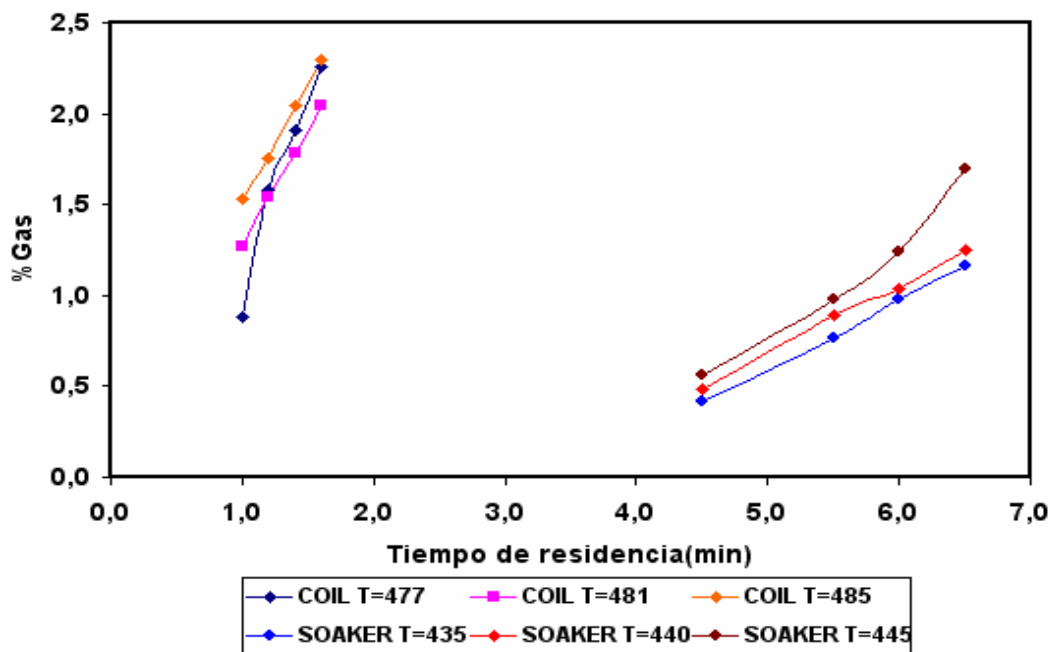
Figura 3. Rendimientos de productos vs. Tiempo de residencia para la tecnología “Soaker” a T=440°C



3.1.3. Análisis de los Productos Livianos.

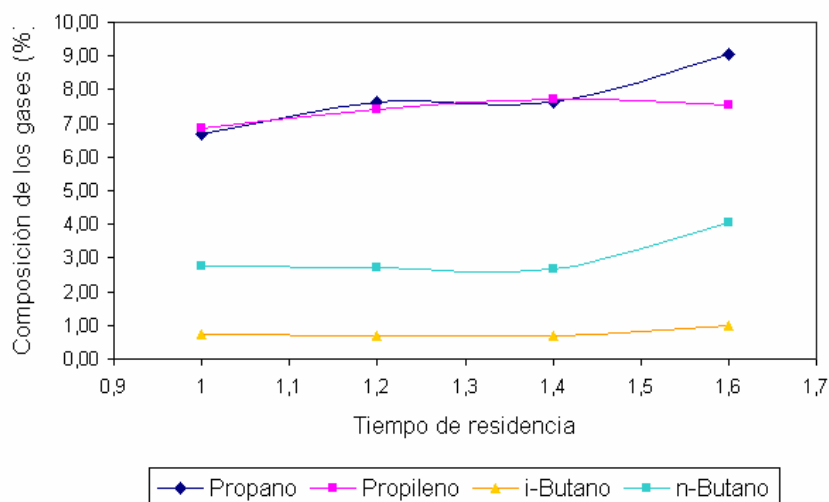
a. Rendimientos a Gas: En la Figura 4 se puede observar que para las dos tecnologías el rendimiento del gas se incrementa al aumentar la severidad, presentándose mayores rendimientos a gas al trabajar empleando las condiciones de la tecnología “Coil”.

Figura 4. Porcentaje de gases para las tecnologías “Coil” y “Soaker”. $T [=]^{\circ}C$



En la Figura 5 se muestra el análisis de la muestra de gas obtenido a 477°C (las tendencias mostradas son similares para las otras temperaturas estudiadas). Se observa que a altas severidades (tiempo de residencia mayor a 1.6 min) hay un leve incremento en las fracciones C_3 y C_4 . Esto puede indicar que a baja severidad se rompen los componentes de las cadenas alquílicas cortas posiblemente provenientes de los asfaltenos, y es de esperarse que al incrementar la severidad las fracciones más pesadas comiencen su craqueo. Este mismo resultado fue obtenido por Katal L. Kataria [5]. En la siguiente tabla se presentan los datos obtenidos en la cromatografía de la muestra de gases de una corrida a 477°C, estas mismas tendencias se presentaron para todos los experimentos.

Figura 5. Porcentaje de Propano, Propileno, Butano e Isobutano, en los gases evaluados a 477°C, Tecnología Coil



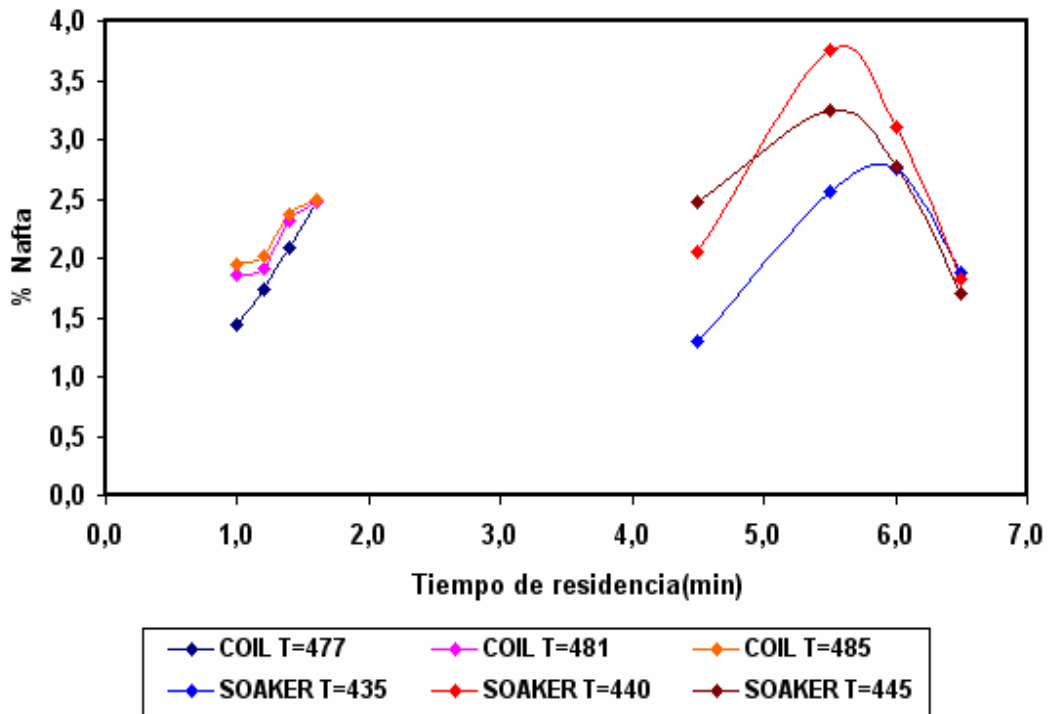
Según los análisis cromatográficos realizados (Tabla 4), los gases obtenidos experimentalmente contienen principalmente metano, etano y propano.

Tabla 4. Cromatografía de gases 477 °C

COMPUESTO	% V norm	Etileno	2,83
Hidrógeno	3,41	Etano	18,2
CO ₂	2,31	Metano	39,79
Propano	12,69	i - Butano	1,76
Propileno	7,12	n - Butano	6,78
H ₂ S	5,11	CO	1,62

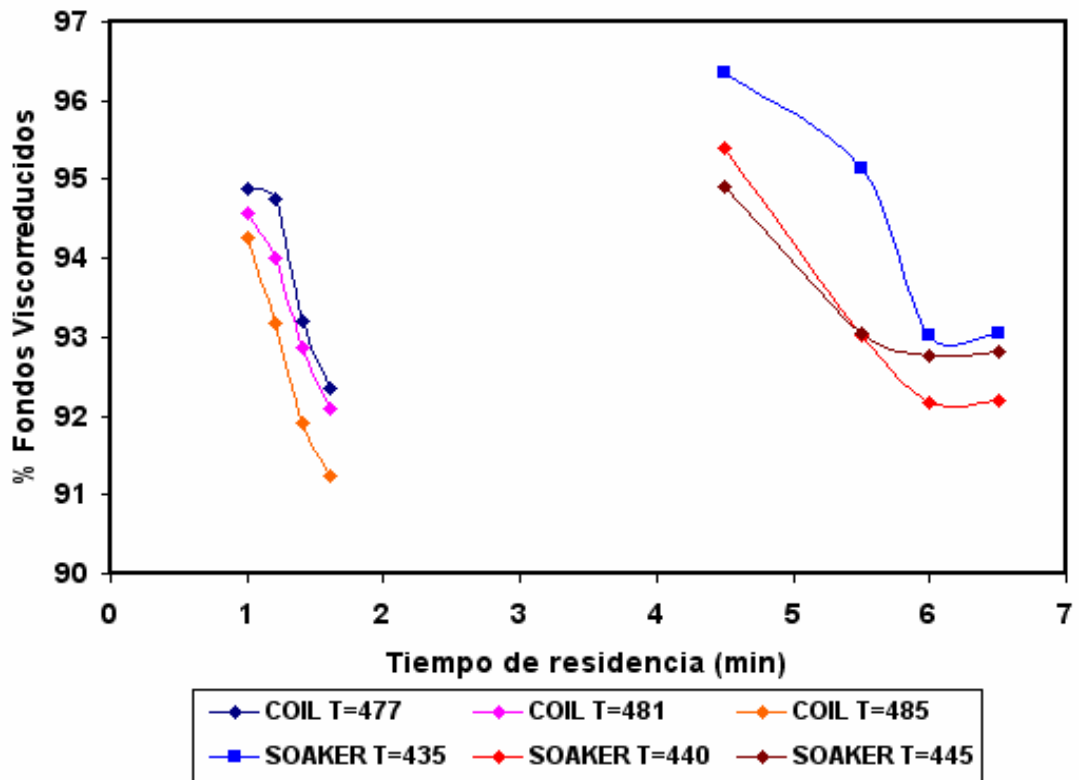
b. Rendimientos a Nafta: En la Figura 6 se observa una tendencia lineal hacia la formación de naftas para la tecnología “Coil (temperaturas de 477, 481 y 485°C zona izquierda de la figura), ésta misma tendencia se conserva en “Soaker”(zona derecha de la figura) para las tres temperaturas estudiadas (435, 440, 445°C) hasta cierto punto de severidad donde se presenta un máximo en los porcentajes de nafta debido a la formación de otros productos (posiblemente gases y coque) originada por las reacciones de craqueo.

Figura 6. Rendimientos de Nafta para las dos Tecnologías



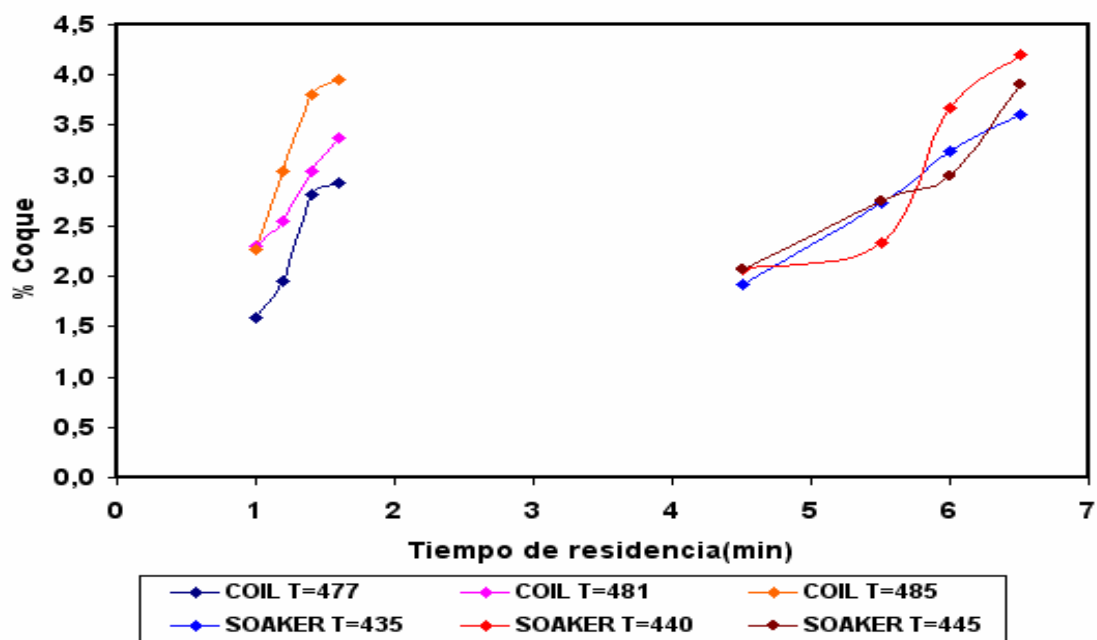
c. Fondos Viscorreducidos: Los fondos viscorreducidos en planta piloto identifican las breas viscorreducidas en planta industrial. En la Figura 7 se observa que llevando a cabo el proceso empleando la tecnología “Coil”(zona izquierda de la figura) los fondos tienden a desaparecer aún a la máxima temperatura de operación empleada (485°C), mientras que bajo la tecnología “Soaker” los rendimientos hacia fondos tienden a permanecer constantes después de alcanzar la máxima severidad.

Figura 7. Rendimientos de fondos viscorreducidos vs. Tiempo de residencia para las dos tecnologías



d. Coque: Para las dos tecnologías los rendimientos de coque aumentan con la severidad del proceso, este aumento se hace más notable a altos tiempos de residencia como se observa en la Figura 8 en donde la tecnología “Coil” se encuentra representada en la parte izquierda de la figura, y la tecnología “Soaker” esta representada en la parte derecha de la figura.

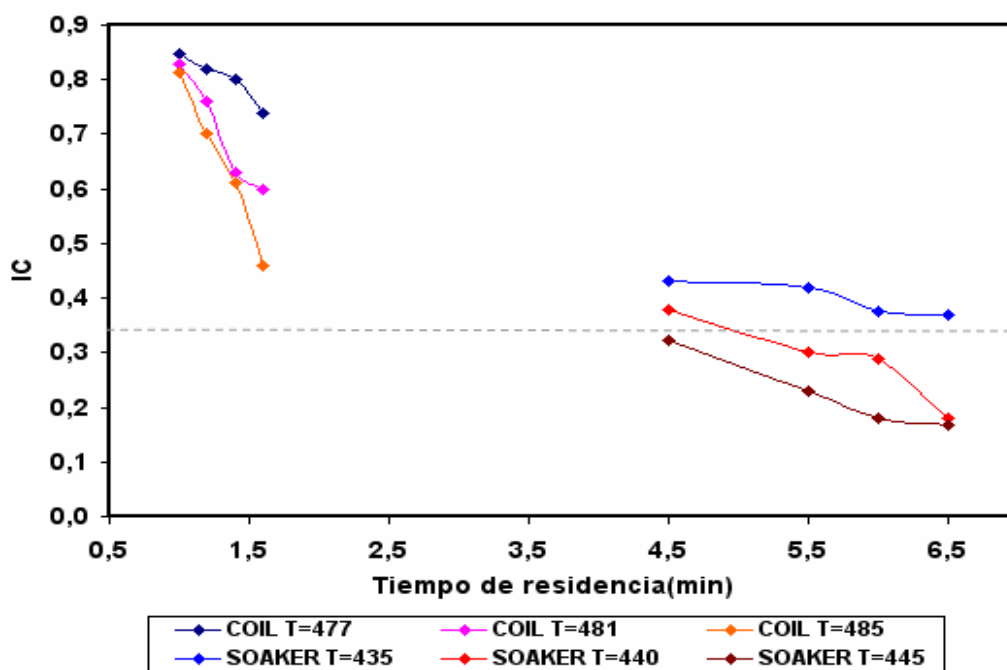
Figura 8. Rendimientos de coque vs. Tiempo de residencia para las dos tecnologías



3.2. RESULTADOS Y ANÁLISIS DEL ÍNDICE COLOIDAL

El índice coloidal de los fondos viscorreducidos encontrado experimentalmente utilizando la prueba de estabilidad de Heithaus se muestra en la Figura 9 para las dos tecnologías (a la izquierda se encuentra representada la tecnología “Coil” y a la derecha la tecnología “Soaker”), en donde se observa que en la tecnología “Soaker” los fondos son inestables ($IC < 0.35$) a temperaturas de 440°C (línea naranja) y 445°C (línea café) y por ende a temperaturas mayores de 440°C, esta inestabilidad es causada por la destrucción de las resinas y consecutivamente la formación de coque. En cuanto a los fondos viscorreducidos obtenidos mediante la tecnología “Coil” (zona izquierda de la Figura 9), estos resultaron estables ($IC > 0.35$) para todo el intervalo de temperaturas y tiempos de residencia trabajados, además, bajo la tecnología coil se obtuvo mejor conversión comparada con la tecnología soaker.

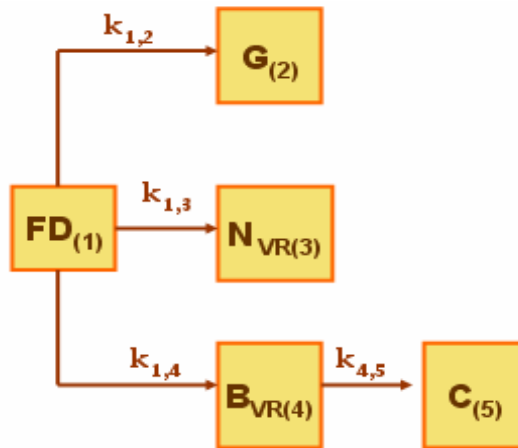
Figura 9. Índice coloidal para las tecnologías “Coil” y “Soaker”



3.3. RUTA DE REACCIÓN

Según el análisis de las tendencias para las diferentes temperaturas empleadas en la matriz experimental en la tecnología “Coil” se puede concluir que los fondos DEMEX (FD) reaccionan térmicamente de manera paralela para formar gas (G), nafta (N_{VR} con punto inicial de ebullición menor de 176°C), fondos viscorreducidos (B_{VR} punto inicial de ebullición mayor de 176°C) y coque (Ver Figuras 2). Se propone la reacción de formación de coque a partir de fondos viscorreducidos debido a que los asfaltenos (mayores precursores a la formación de coque) se encuentran contenidos principalmente en los fondos viscorreducidos, además según estudios realizados por Del Bianco [7] y Trauth y Yasar [8] el coque es formado solo por vía intermedia. En la Figura 10 se presenta la ruta de reacción planteada según la discusión anterior para la tecnología “Coil”.

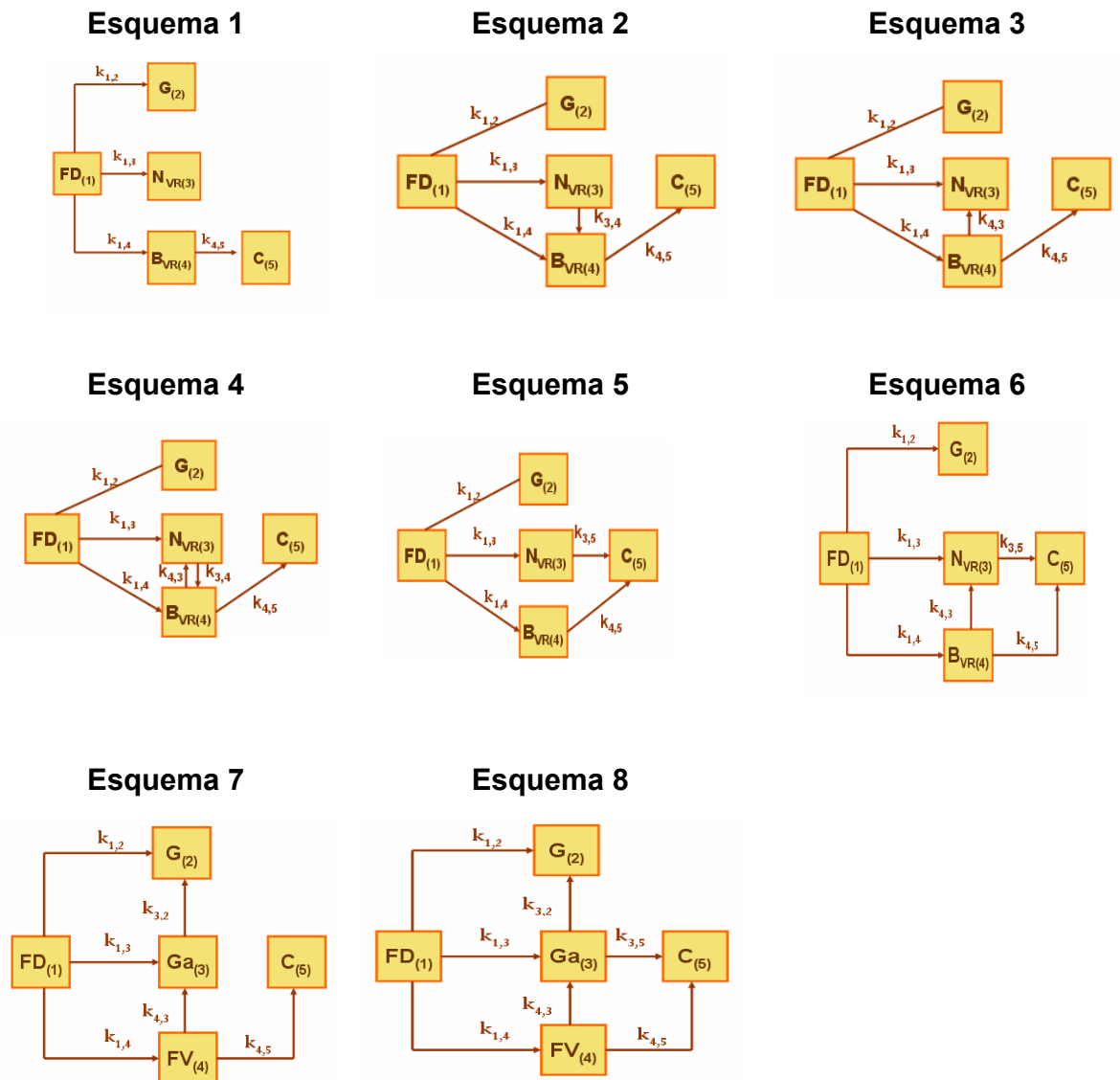
Figura 10. Ruta de reacción del proceso de Viscorreducción para la tecnología “Coil”. FD: Fondos DEMEX, G: Gas, N_{VR}: Nafta, B_{VR}: Fondos Viscorreducidos, C: Coque



En cuanto a la tecnología “Soaker” se observa un comportamiento diferente de las naftas y de fondos viscorreducidos comparado con la tecnología “Coil” a partir de un tiempo de residencia de 6 min (figura 3) donde se presenta un máximo en los rendimientos de nafta y una tendencia de los fondos viscorreducidos a permanecer constante. Como mencionamos anteriormente es posible que este comportamiento se deba al craqueo de la Nafta para dar lugar a la formación de otros productos.

La figura 11 muestra diferentes esquemas posibles de reacción bajo la tecnología “Soaker” cuyo planteamiento fue necesario debido al desconocimiento de las reacciones precisas que ocurren entre los productos (fondos viscorreducidos, gas, nafta y coque). Los modelos presentados toman como base las reacciones de fondos DEMEX a gas, nafta y fondos viscorreducidos; y de fondos viscorreducidos a coque; estos esquemas se tuvieron en cuenta para encontrar los parámetros cinéticos de el proceso de viscorreducción bajo la tecnología “Soaker” en cada caso. Se escogió el esquema de reacciones que presento menor error y un mayor ajuste a los rendimientos obtenidos en la experimentación.

Figura 11. Rutas de Reacción planteadas para el proceso de viscoreducción tecnología “Soaker”. FD: Fondos DEMEX, G: Gas, N_{VR}: Nafta, B_{VR}: Fondos Viscoreducidos, C: Coque



3.4. PLANTEAMIENTO DEL MODELO

Para la búsqueda de los parámetros cinéticos se planteó un modelo para el reactor tubular isotérmico que junto con las rutas de reacción para cada tecnología “Coil” (Ver figura 10) y “Soaker” (Ver figura 11) permitió predecir los rendimientos obtenidos en el proceso de viscorreducción en cada caso. Para la tecnología “Soaker” se tomaron en cuenta los esquemas de reacción planteados con el fin de encontrar el esquema que mejor se ajusta a los datos experimentales.

3.4.1. Definición del problema. Los modelos fueron planteados para cinco seudocomponentes, que representan los cortes obtenidos en planta piloto incluyendo la carga. Para modelar el craqueo térmico de la unidad de viscorreducción en planta piloto, se parte del balance molar de cada uno de los seudocomponentes de la red de reacciones planteadas en la parte experimental (Figura 10 y 11). Se hacen algunas consideraciones orientadas hacia la simplificación del modelo que permiten su fácil manejo.

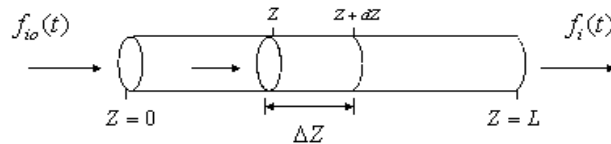
- El flujo de la mezcla gas, nafta y fondos viscorreducidos se comporta como un flujo tapón; esto permite asumir que la velocidad de las partículas en el seno del fluido en promedio es igual a la de las partículas que viajan vecinas a las paredes del reactor.
- La presión en el reactor es constante debido a que la pérdida de presión a lo largo de la longitud del reactor es despreciable. Para el caso de la tecnología “Coil” la presión de operación es la atmosférica y en el caso de la tecnología Soaker la presión de operación es 50 psig.
- Se considera que las constantes de velocidad de reacción obedecen a la expresión de Arrhenius (ecuación 16).

- Según los estudios realizados por Al Soufi [9], Krishna [10], Castellanos [11], Di Carlo and Manis [12], Benito, Xiao [13] y los últimos estudios realizados por Kamal L. Kataria [5] y sus colaboradores las reacciones de ruptura térmica pueden ser consideradas de primer orden. Además se considera que las reacciones en el craqueo térmico son irreversibles.
- El área transversal del reactor es constante.
- La fase gaseosa se comporta como una mezcla de gases ideales.
- Según la ruta encontrada el coque se produce a partir de los fondos viscorreducidos (B_{VR}) (punto inicial de ebullición mayor a 176°C).
- En el proceso de viscorreducción el coque se acumula con el tiempo, almacenándose en las paredes del reactor durante la reacción.
- Se considera que no hay entrada, ni salida de coque al elemento diferencial de volumen en el reactor tubular. El coque se acumula en el reactor alrededor de las paredes, no se cuenta con un estudio completo y certero acerca de este comportamiento (el reactor no está diseñado para esta clase de estudios).

3.4.2. Formulación del modelo. Se formuló el modelo con los balances molares para cada producto. Teniendo en cuenta que los productos como gas, nafta y fondos viscorreducidos no se acumulan con el tiempo, para estos productos se plantean balances en estado estacionario. Mientras que para el coque es necesaria una ecuación en estado no estacionario debido a su acumulación en las paredes internas del reactor; en el anexo A se presentan detalles del reactor.

- **Balances molares para gas, naftas y fondos viscorreducidos en estado estacionario:**

Figura 12. Elemento diferencial de volumen en el reactor tubular



Considerando que no se presenta acumulación (estado estable) en Δz de gas, nafta y fondos viscorreducidos tenemos las siguientes expresiones:

$$f_i|_z - f_i|_{z+\Delta z} + r_i * V = 0 \quad 2.$$

Donde $r_i [=] \frac{kmol_i}{s * m^3}$; i es un contador de pseudocomponentes $i = 1, 2, 3, 4$.

f_i es el flujo molar de la especie i ; $f_i [=] \frac{kmol_i}{s}$

Dividiendo por el elemento diferencial de longitud Δz , y tomando el límite cuando éste tiende a cero tenemos:

$$\frac{df_i}{dz} = r_i * A_T \quad 3.$$

Multiplicando por el peso molecular de la especie i (M_i) cambiamos flujo molar (f_i) por flujo másico (F_i):

$$\frac{dF_i}{dz} = M_i * r_i * A_T \quad 4.$$

- **Cálculo de los flujos molares**

$$f_i = \frac{F_i}{M_i}, \text{ flujo molar de } i \quad 5.$$

$F_i [=] \frac{kg_i}{s}$, flujo másico de i , $M_i [=] \frac{kg_i}{kmol_i}$ Peso molecular de i

- **Cálculo de las concentraciones molares para cada una de las especies**

$$C_i = \frac{w_i * \rho}{M_i} \quad 6.$$

En donde, La concentración es $C_i [=] \frac{kmol_i}{m^3}$, w_i es la fracción másica del componente i , ρ es la densidad promedio de la mezcla a la salida del reactor en $[=] \frac{kg}{m^3}$, ver Anexo E.

• **Balances molares para el coque en estado transitorio ($i=5$, representa el coque)**

Se puede tomar un volumen diferencial $V = A_T * \Delta Z$. Donde ΔZ es el elemento diferencial, y esta dado en m .

$$f_5 \Big|_z - f_5 \Big|_{z+\Delta z} + r_5 * V = V * \frac{dC_5}{dt} \quad 7.$$

Teniendo en cuenta que no hay entrada ni salida de coque al elemento diferencial el modelo para este producto, la ecuación 8, puede reducirse a:

$$r_5 = \frac{dC_5}{dt} \quad 8.$$

• **Expresiones para la velocidad de reacción**

Tomando en cuenta las rutas cinéticas planteadas para la reacción de viscorreducción, las expresiones de velocidad de reacción r_i ($i=1:5$) quedan definidas como se muestra en la Tabla 5; en donde i indica el componente (fondos DEMEX (FD) $i=1$, gas (G) $i=2$, nafta (N_{VR}) $i=3$, fondos Viscorreducidos (B_{VR}) $i=4$ y coque (C) $i=5$). La velocidad de reacción está en función de las constantes de velocidad $k_{i,j}$, la concentración C_i y la relación de pesos moleculares $\alpha_{i,j}$.

$$\alpha_{i,j} = \frac{M_i}{M_j} \quad , \text{ Ver Anexo C.} \quad 9.$$

En donde, $k_{i,j} [=] \frac{1}{s}$, $C_i [=] \frac{kmol_i}{m^3}$, M_i es el peso molecular de $i [=] \frac{Kg_i}{kmol_i}$ y M_j es el peso molecular de $j [=] \frac{Kg_j}{kmol_j}$.

Tabla 5. Expresiones de velocidad de reacción para los modelos propuestos

Modelo 1	Modelo 2	Modelo 3
$r_1 = -C_1 * (k_{1,2} + k_{1,3} + k_{1,4})$ $r_2 = C_1 * \alpha_{1,2} * k_{1,2}$ $r_3 = C_1 * \alpha_{1,3} * k_{1,3}$ $r_4 = C_1 * \alpha_{1,4} * k_{1,4} - C_4 * k_{4,5}$ $r_5 = C_4 * \alpha_{4,5} * k_{4,5}$	$r_1 = -C_1 * (k_{1,2} + k_{1,3} + k_{1,4})$ $r_2 = C_1 * \alpha_{1,2} * k_{1,2}$ $r_3 = C_1 * \alpha_{1,3} * k_{1,3} - C_3 * k_{3,4}$ $r_4 = C_1 * \alpha_{1,4} * k_{1,4} + C_3 * \alpha_{3,4} * k_{3,4} - C_4 * k_{4,5}$ $r_5 = C_4 * \alpha_{4,5} * k_{4,5}$	$r_1 = -C_1 * (k_{1,2} + k_{1,3} + k_{1,4})$ $r_2 = C_1 * \alpha_{1,2} * k_{1,2}$ $r_3 = C_1 * \alpha_{1,3} * k_{1,3} + C_4 * \alpha_{4,3} * k_{4,3}$ $r_4 = C_1 * \alpha_{1,4} * k_{1,4} - C_4 * (k_{4,5} + k_{4,3})$ $r_5 = C_4 * \alpha_{4,5} * k_{4,5}$
Modelo 4	Modelo 5	Modelo 6
$r_1 = -C_1 * (k_{1,2} + k_{1,3} + k_{1,4})$ $r_2 = C_1 * \alpha_{1,2} * k_{1,2}$ $r_3 = C_1 * \alpha_{1,3} * k_{1,3} + C_4 * \alpha_{4,3} * k_{4,3} - C_3 * k_{3,4}$ $r_4 = C_1 * \alpha_{1,4} * k_{1,4} + C_3 * \alpha_{3,4} * k_{3,4} - C_4 * (k_{4,5} + k_{4,3})$ $r_5 = C_4 * \alpha_{4,5} * k_{4,5}$	$r_1 = -C_1 * (k_{1,2} + k_{1,3} + k_{1,4})$ $r_2 = C_1 * \alpha_{1,2} * k_{1,2}$ $r_3 = C_1 * \alpha_{1,3} * k_{1,3} - C_3 * k_{3,5}$ $r_4 = C_1 * \alpha_{1,4} * k_{1,4} - C_4 * k_{4,5}$ $r_5 = C_3 * \alpha_{3,5} * k_{3,5} + C_4 * \alpha_{4,5} * k_{4,5}$	$r_1 = -(k_{1,2} + k_{1,3} + k_{1,4}) * C_1$ $r_2 = \alpha_{1,2} * k_{1,2} * C_1$ $r_3 = C_1 * \alpha_{1,3} * k_{1,3} + C_4 * \alpha_{4,3} * k_{4,3} - C_3 * k_{3,5}$ $r_4 = C_1 * \alpha_{1,4} * k_{1,4} - C_4 * (k_{4,3} + k_{4,5})$ $r_5 = \alpha_{3,5} * k_{3,5} * C_3 + \alpha_{4,5} * k_{4,5} * C_4$
Modelo 7	Modelo 8	
$r_1 = -C_1 * (k_{1,2} + k_{1,3} + k_{1,4})$ $r_2 = C_1 * \alpha_{1,2} * k_{1,2} + C_3 * \alpha_{3,2} * k_{3,2}$ $r_3 = C_1 * \alpha_{1,3} * k_{1,3} + C_4 * \alpha_{4,3} * k_{4,3} - C_3 * k_{3,2}$ $r_4 = C_1 * \alpha_{1,4} * k_{1,4} - C_4 * (k_{4,5} + k_{4,3})$ $r_5 = C_4 * \alpha_{4,5} * k_{4,5}$	$r_1 = -(k_{1,2} + k_{1,3} + k_{1,4}) * C_1$ $r_2 = \alpha_{1,2} * k_{1,2} * C_1 + C_3 * \alpha_{3,2} * k_{3,2}$ $r_3 = C_1 * \alpha_{1,3} * k_{1,3} + C_4 * \alpha_{4,3} * k_{4,3} - C_3 * (k_{3,5} + k_{3,2})$ $r_4 = C_1 * \alpha_{1,4} * k_{1,4} - C_4 * (k_{4,3} + k_{4,5})$ $r_5 = \alpha_{3,5} * k_{3,5} * C_3 + \alpha_{4,5} * k_{4,5} * C_4$	

• **Expresión de Arrhenius**

$$k_{i,j} = A_{i,j} \exp\left(-\frac{E_{i,j}}{RT}\right)$$

10.

$A_{i,j}$ es el factor de frecuencia, y $E_{i,j}$ es la energía de activación.

En donde T es la temperatura, que es considerada constante a lo largo del reactor en planta piloto.

- **Modelo matemático planteado:** Teniendo en cuenta los anteriores enunciados el modelo para los pseudocomponentes gas, nafta, fondos viscorreducidos y fondos DEMEX está dado por la ecuación 4.

$$\frac{dF_i}{dz} = M_i * r_i * A_T \quad 11.$$

En donde $i = 1, 2, 3, 4$. Y el modelo para el coque puede ser descrito según la ecuación 8.

3.5. ESTIMACIÓN DE PARÁMETROS

3.5.1. Parámetros Iniciales. En la optimización de la función objetivo seleccionada fue necesario el uso de parámetros iniciales que son presentados en la Tabla 6 para cada una de las posibles reacciones descritas en los esquemas. Éstos parámetros se escogieron realizando una optimización local inicial, resolviendo el modelo planteado con los parámetros de otros modelos encontrados en literatura [5] (Ver Anexo F).

Tabla 6. Parámetros Cinéticos Iniciales

Reacción	Parámetro		Reacción	Parámetro	
1----2	A _{1,2}	1.00e19	3----4	A _{3,4}	8.00e20
	E _{1,2}	3.23e5		E _{3,4}	3.3e5
1----3	A _{1,3}	7.80e17	4----3	A _{4,3}	8.80e20
	E _{1,3}	3.02e5		E _{4,3}	3.3e5
1----4	A _{1,4}	3.12e19	3----5	A _{3,5}	8.80e20
	E _{1,4}	3.05e5		E _{3,5}	3.4e5
4----5	A _{4,5}	8.80e20	3----2	A _{3,2}	7.29e20
	E _{4,5}	3.4e5		E _{3,2}	3.35e5

3.5.2. Datos de entrada para la estimación de parámetros. Para la estimación de los parámetros se resolvió el sistema de ecuaciones diferenciales ordinarias estableciendo las condiciones de entrada de los cinco pseudocomponentes al reactor tubular; $w_2=w_3=w_4=w_5=0$ y $w_1=1$ en $Z=0$. El vector pesos p [0.6602, 0.0941, 0.1025, 0.1432] para gas, nafta, fondos viscorreducidos y coque respectivamente se obtuvo a partir de la repetibilidad de la planta (réplicas de un mismo experimento empleando la misma carga y condiciones de operación), en el anexo D se encuentra el cálculo de estos pesos. Optimizando la ecuación de mínimos cuadrados fue posible estimar los parámetros más adecuados que ajusten el modelo cinético planteado a los rendimientos de los productos obtenidos experimentalmente (ver Anexo B). Este procedimiento se llevó a cabo para el modelo encontrado en la tecnología “Coil” (Figura 10), y para cada uno de los modelos planteados de la tecnología “Soaker” (Figura 11).

3.5.3. Resultados de los Parámetros Encontrados. Los parámetros fueron determinados para todos los modelos y teniendo en cuenta la sumatoria de errores presentados por cada modelo, se escogió el modelo que presenta menor error para todos los pseudocomponentes en la tecnología “Soaker” (Ver Tabla 7). El modelo escogido es el Modelo 8 (Ver Tabla 7 y Figura 11).

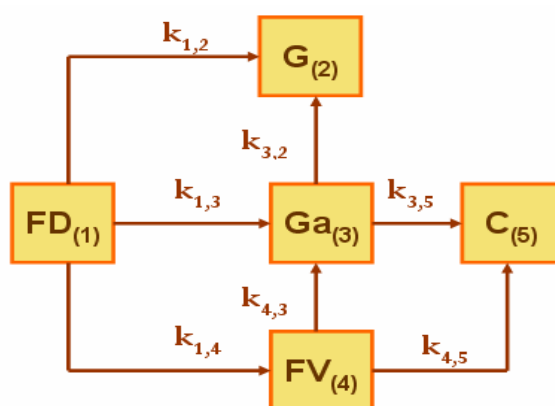
Tabla 7. Errores para cada modelo

	Error G	Error N_{VR}	Error B_{VR}	Error C	ξ
Modelo 1	1,21E+00	1,01E-01	1,61E+00	1,71E+00	6,99E+00
Modelo 2	1,80E+03	7,45E+02	1,05E+03	1,46E+03	7,03E+06
Modelo 3	5,91E-04	1,36E-03	1,92E-03	1,01E-02	1,08E-04
Modelo 4	1,80E+03	7,66E+02	1,07E+03	1,45E+03	7,07E+06
Modelo 5	2,18E-01	1,97E-01	1,35E+00	3,85E+00	1,67E+01
Modelo 6	1,80E-01	9,43E-02	1,22E-01	1,46E-01	7,75E-02
Modelo 7	1,56E-03	1,04E-03	9,61E-02	3,92E-03	9,25E-03
Modelo 8	1,52E-03	7,21E-04	1,34E-03	1,42E-03	6,64E-06

G: Gases. N_{VR} : Nafta. B_{VR} : Fondos viscorreducidos. C: Coque. ξ : Sumatoria de errores al cuadrado.

La Figura 13 muestra el modelo escogido para el proceso de Viscorreducción utilizando la tecnología Soaker, en donde a diferencia del modelo encontrado para “Coil”, los fondos viscorreducidos además de producir coque, producen nafta, y esta a su vez se craquea para formar gas y finalmente algo de coque.

Figura 13. Modelo escogido para la tecnología “Soaker”. G: Gases, N_{VR} : Nafta, B_{VR} : Fondos viscorreducidos, C: Coque, FD: Fondos Demex



Los parámetros obtenidos para las dos tecnologías según los modelos planteados que mejor se ajustan a los datos experimentales se muestran en las Tablas 8 y 9.

Tabla 8. Parámetros encontrados para el modelo “Coil”

Reacción	Parámetros cinéticos		
1----2	E	J/mol	2,871E+05
	A	1/s	1,000E+19
1----3	E	J/mol	2,667E+05
	A	1/s	7,800E+17
1----4	E	J/mol	2,693E+05
	A	1/s	3,120E+19
4----5	E	J/mol	3,737E+05
	A	1/s	8,800E+20

Tabla 9. Parámetros encontrados para el modelo “Soaker”

Reacción	Parámetros cinéticos		
1----2	E	J/mol	3,21E+05
	A	1/s	1,00E+19
1----3	E	J/mol	3,01E+05
	A	1/s	7,80E+17
1----4	E	J/mol	2,94E+05
	A	1/s	3,12E+19
4----5	E	J/mol	3,55E+05
	A	1/s	8,80E+20
4----3	E	J/mol	3,51E+05
	A	1/s	8,00E+20
3----5	E	J/mol	3,86E+05
	A	1/s	8,00E+20
3----2	E	J/mol	3,37E+05
	A	1/s	7,90E+20

El orden de magnitud de los parámetros cinéticos obtenidos en este estudio utilizando fondos DEMEX puede ser comparado con el orden de magnitud de los parámetros obtenidos en el trabajo realizado por Katal L. Kataria utilizando fondos de vacío de North Gujarat Short Residue (NGSR), Bombay High Short Residue (BHSR), Arab Mix Short Residue (AMSR), VB Feed Mathura [5].

Los parámetros se encontraron con un valor mínimo de la función objetivo (φ) de 1.40E-4 para el modelo de “Coil” y con un valor mínimo de la función objetivo (φ) de 1.39E-4 para el modelo de “Soaker”. Los errores relativos entre los rendimientos experimentales y calculados para los modelos de las dos tecnologías se muestran en las tablas 10 y 11.

Tabla 10. Errores relativos “Coil”

	%Error G	% Error N _{VR}	% Error B _{VR}	% Error C
Mínimo	1,08E-02	1,04E-01	1,40E-02	6,60E-03
Promedio	2,08E-01	1,43E-01	1,12E-01	7,43E-02
Máximo	5,66E-01	2,06E-01	2,69E-01	2,23E-01

Tabla 11. Errores relativos “Soaker”

	%Error G	% Error N _{VR}	% Error B _{VR}	% Error C
Mínimo	2,67E-03	1,10E-02	1,82E-02	1,37E-02
Promedio	1,52E-01	7,21E-02	1,43E-01	1,42E-01
Máximo	3,48E-01	2,16E-01	3,09E-01	2,81E-01

En los resultados anteriores se observa que los modelos predicen con precisión los rendimientos. Los rendimientos calculados para nafta y gases en promedio se acercan con mayor dificultad a los rendimientos experimentales, comparado con los otros seudocomponentes. En las gráficas de paridad Figuras 14, 15, 16 y 17 (datos experimentales vs datos calculados) se observa nuevamente que los modelos predicen los rendimientos de los seudocomponentes con una buena precisión gracias al ajuste del modelo a los datos experimentales y a la poca dispersión en la predicción de los productos.

Figura 14. Rendimientos experimentales de Gases, Nafta y Coque vs. Rendimientos calculados por el modelo de “Coil” para estos seudocomponentes

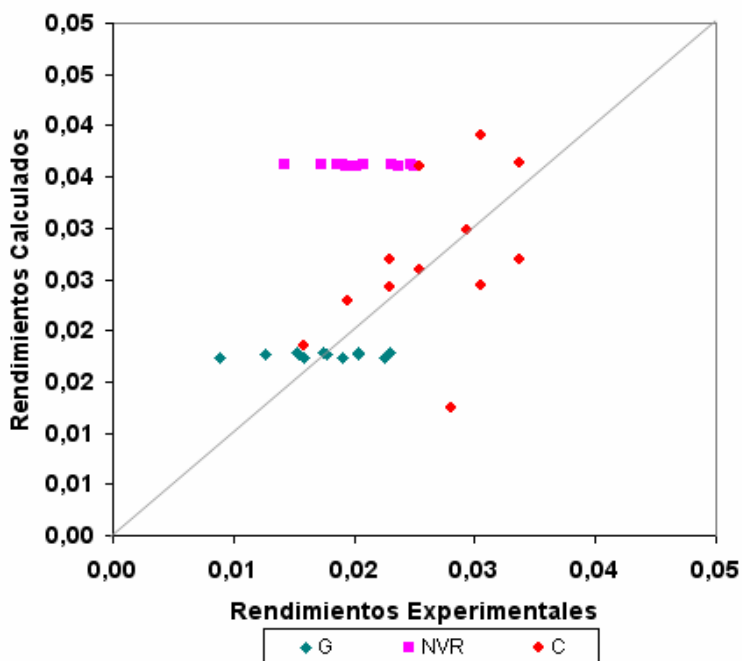


Figura 15. Rendimientos experimentales de Fondos vs. Rendimientos calculados por el modelo de “Coil” para este pseudocomponente

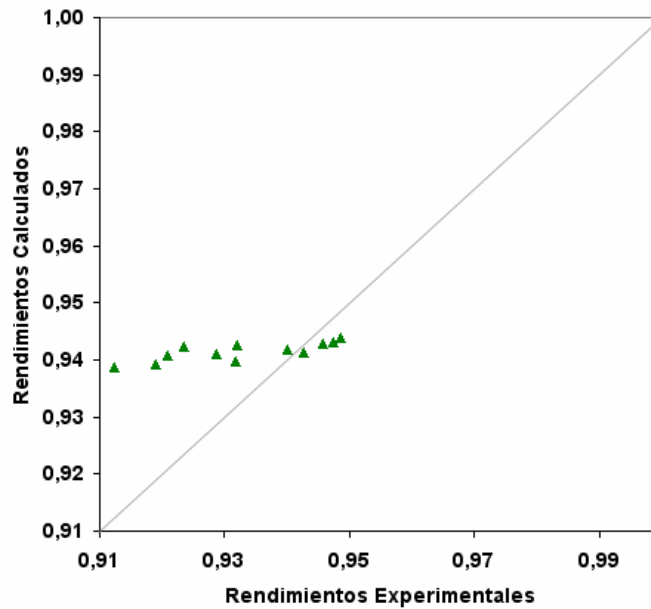


Figura 16. Rendimientos experimentales de Gases, Nafta y Coque vs. Rendimientos calculados por el modelo de “Soaker” para estos pseudocomponentes

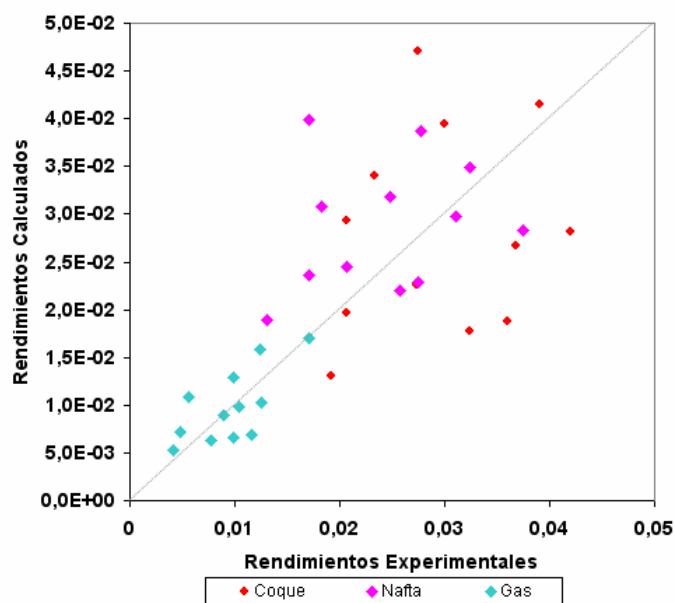
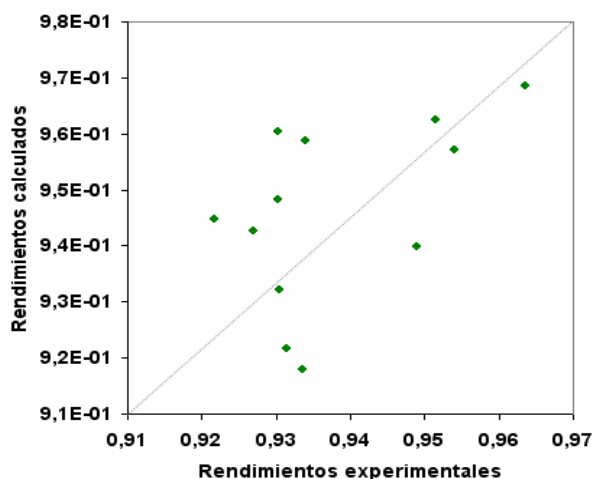


Figura 17. Rendimientos experimentales de Fondos vs. Rendimientos calculados por el modelo de “Soaker” para este pseudocomponente



Los perfiles de rendimientos calculados mediante el modelo “Coil” a lo largo del reactor se representan en las Figuras 18 y 19, donde las líneas interrumpidas representan los rendimientos experimentales y las líneas continuas representan los rendimientos calculados por el modelo (línea azul = gas, línea rosada= nafta, línea naranja = coque, línea café= carga o fondos DEMEX, y línea verde = fondos viscorreducidos).

Figura 18. Perfil de rendimientos de la carga, gases, nafta viscorreducidas y coque a lo largo del reactor para la tecnología “Coil”

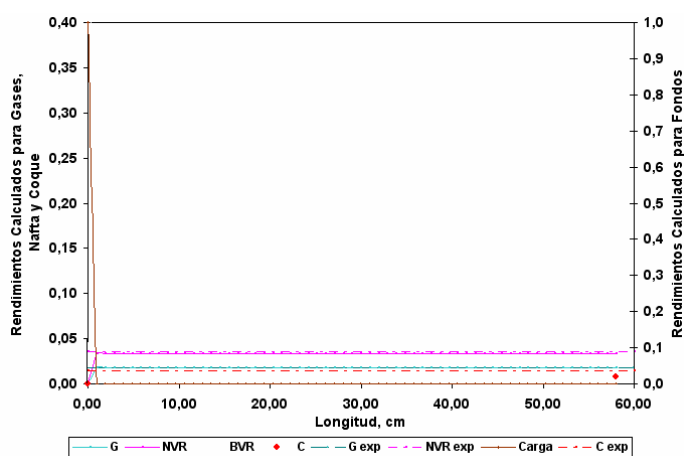
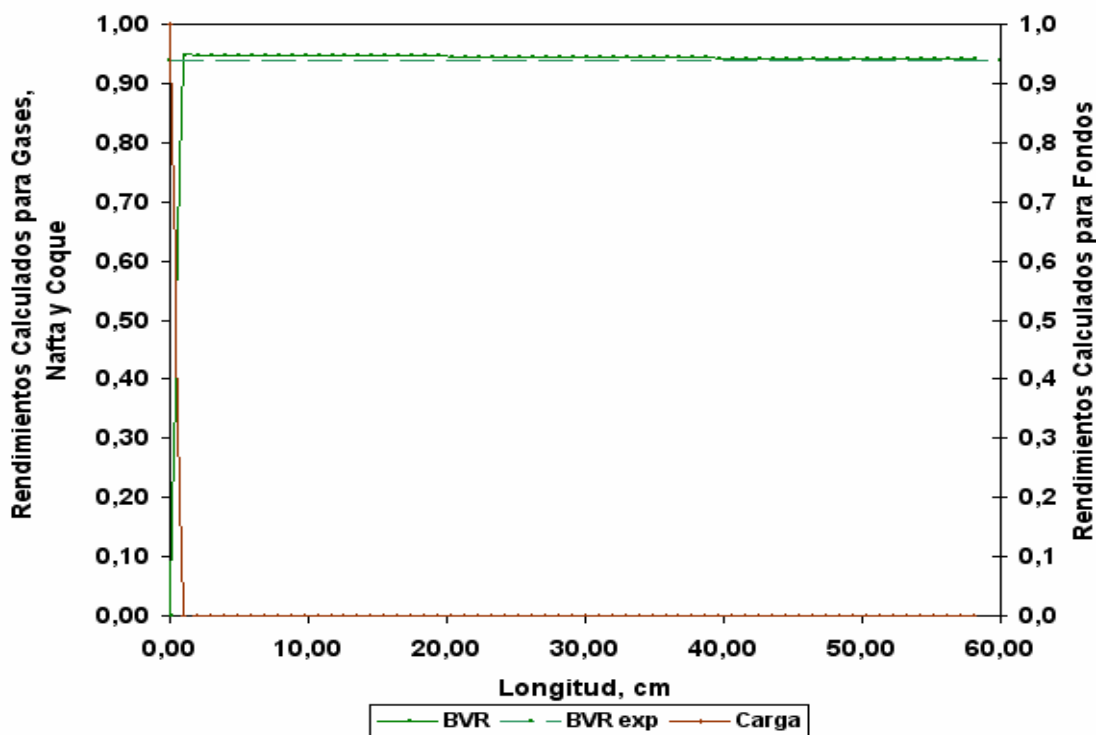


Figura 19. Perfil de rendimientos de la carga y fondos viscorreducidos a lo largo del reactor para la tecnología “Coil”



Los perfiles de rendimientos calculados mediante el modelo “Soaker” a lo largo del reactor se representan en las Figuras 20 y 21, donde las líneas interrumpidas representan los rendimientos experimentales y las líneas continuas representan los rendimientos calculados por el modelo (línea azul = gas, línea rosada= nafta, línea naranja = coque, línea café= carga o fondos DEMEX, y línea verde = fondos viscorreducidos).

Figura 20. Perfil de rendimientos de la carga, gases, nafta viscorreducidas y coque a lo largo del reactor para la tecnología “Soaker”

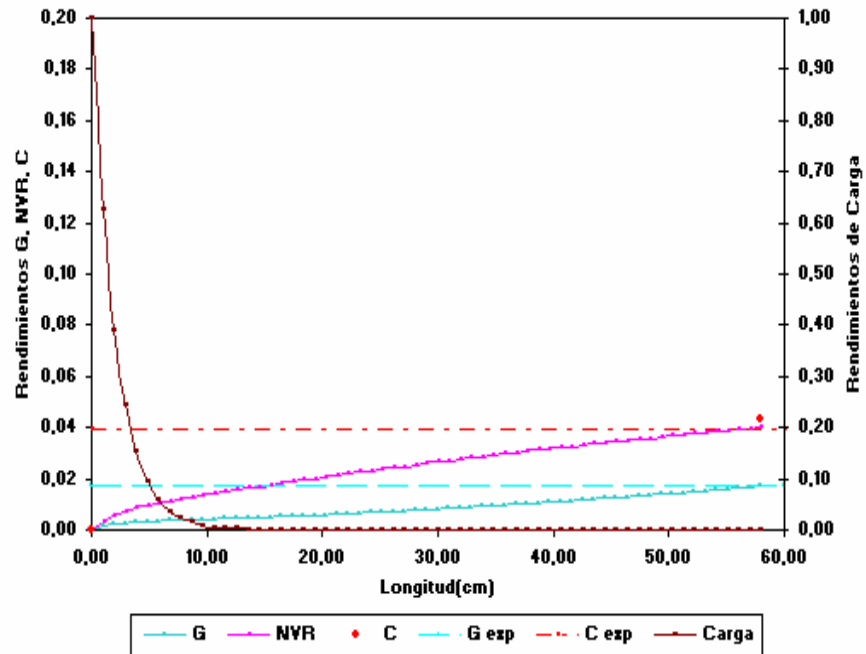
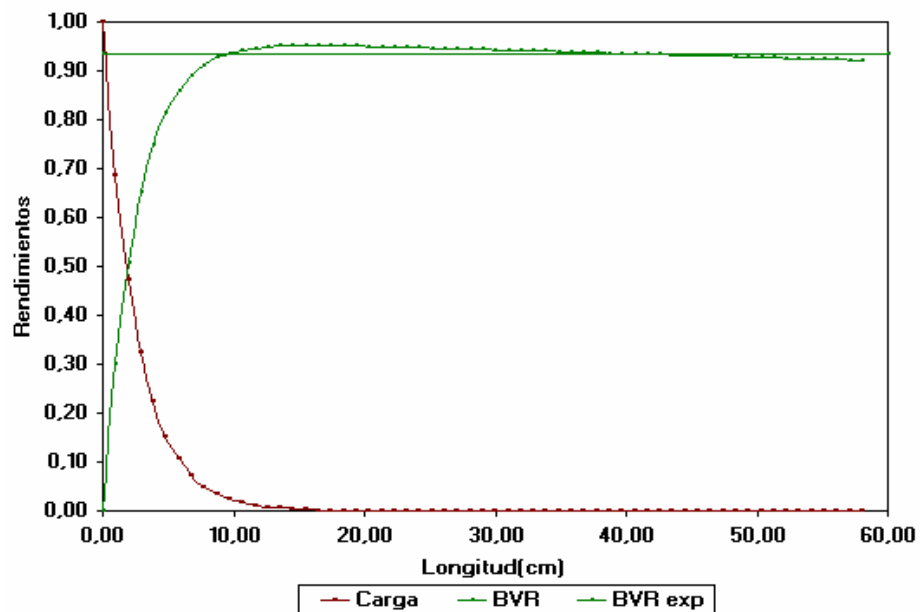
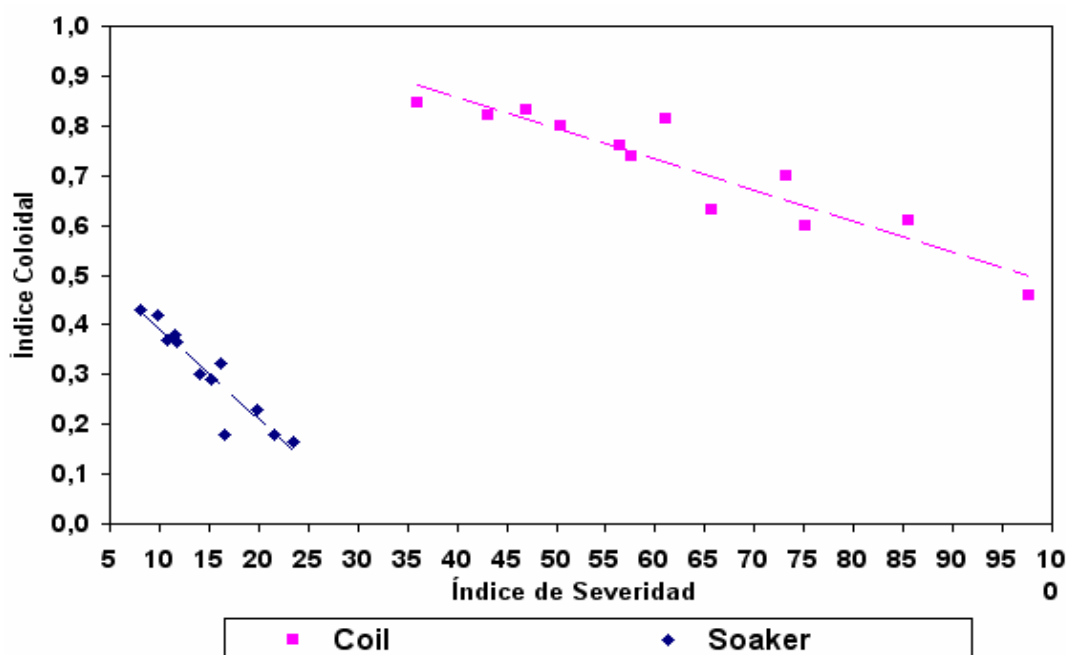


Figura 21. Perfil de rendimientos de la carga y fondos viscorreducidos a lo largo del reactor para la tecnología “Soaker”



3.5.4. Expresión de la estabilidad de los Fondos Viscorreducidos. Los parámetros cinéticos encontrados para cada tecnología permiten el cálculo del (SI) índice de severidad [2] (Ver Ecuación 1) para los fondos viscorreducidos; con estos valores de índice de severidad y el índice coloidal, obtenido mediante la prueba de Heithaus (Figura 9) ASTM D-6708 (Anexo E), se construyó la gráfica mostrada en la Figura 22 en la cual se observa que existe una correlación entre el Índice Coloidal y el Índice de Severidad que hace posible la predicción de la estabilidad de los fondos viscorreducidos al emplear determinadas condiciones de severidad.

Figura 22. Gráfica de IC vs. SI para las tecnologías “Coil” y “Soaker”



Se establece una correlación para cada tipo de tecnología a la que se lleva a cabo el proceso de viscoreducción (“Coil” y “Soaker”). Las expresiones resultantes se muestran a continuación para cada caso.

Tecnología Coil: $IC = -0.0109 * SI + 1.1391$, $R^2 = 0.8911$ **12.**

Tecnología Soaker: $IC = -0.01845 * SI + 0.5757$, $R^2 = 0.8754$ **13.**

CONCLUSIONES

- A diferencia de “Coil”, en “Soaker” se presenta una reacción de formación de nafta a partir de fondos viscorreducidos y el craqueo de la nafta para formar gas y coque.
- Los modelos propuestos se ajustan bien a los resultados experimentales, el error relativo de los modelos esta entre 0.1% y 0.5%.
- Se obtuvo una correlación entre Índice Coloidal e Índice de Severidad para cada tecnología con el fin de predecir la estabilidad de los fondos viscorreducidos a una severidad determinada.
- Los Fondos Viscorreducidos obtenidos llevando a cabo la reacción a alta severidad (SI=25-60, altas temperaturas y bajos tiempos de residencia) son más estables que los obtenidos al emplear altos tiempos de residencia y bajas temperaturas (SI=8-21).
- Este trabajo sirve como punto de partida en la búsqueda de una relación que prediga los rendimientos obtenidos para diferentes tipos de cargas a la unidad.

BIBLIOGRAFÍA

1. BLAND, WILLIAM F. Petroleum Processing Handbook. 1967. Pp. 63 – 68.
2. PEDLEY, Joanno F., HILEY, Robin W., and, HANCOOK, Richard A. Identification of Components Involved in Sediment Formation. On: Storage Stability of Petroleum – Derived Diesel Fuel. Bourne Laboratory, Royal Holloway and Bedford New College. University of London. Vol. 67. December 9, 1987.
3. MEYERS, Robert A. Handbook of Petroleum Refining Processes. 1986. Pp. 7 – 3.
4. Proceso DEMEX. Instituto Mexicano del Petróleo. N° 0095.
5. KAMAL L. Kataria, ROHIT, P., KULKARNI, and, ANIRUDDHA B. Pandit. Kinetic Studies of Low Severity Visbreaking. On: Industrial and Engineering Chemical Res. Vol. 43. N° 6. 2004. Pp. 1373 – 1387.
6. ASTM Designation: D 6703-01. Standard Test Method for Automated Heithaus Titrimetry. 100 Barr Harbor Drive. West Conshohocken. PA 19428 – 2959. United States. Pp. 1 – 9.
7. DEL BIANCO, A.; ANELLI, P. M.; BELTRAME, P. L.; CARNITI, P. Thermal Cracking of Petroleum Residues I. Kinetic Analysis of the Reaction. Vol. 74. N° 5. 1993. Pp. 756 – 760.

8. TRAUTH, D. M.; Yasar, M.; Neurock, M.; Nigam, A.; Klien, M.; Kukes, S. G. Asphaltene and Resid Pyrolysis: Effect of Reaction Environment. *Fuel Sci. Technol.* 1992.
9. AL SOUFI, H. H.; SAVAYA, Z. F.; MOAHMMED, H. K.; Al-Azami, I. A. Thermal Conversion (Visbreaking) of Heavy Iraqi Residue. Vol. 67. N° 12. December, 1988. Pp. 1714 – 1715.
10. KRISHNA, R.; KUCHHAL, Y. K.; SARNA, G. S.; SINGH, I. D. Visbreaking Studies on Aghajari Long Residue. Vol. 67. 1988. Pp. 379 – 383.
11. CASTELLANOS, J.; CANO, L. J.; DEL ROSAL, R.; BRIONES, V. M.; MANCILLA, R. L. Kinetic Model Predicts Visbreaker Yields. *Oil Gas.* March 18, 1991. Pp. 76.
12. DI CARLO, S.; Janis, B. Composition and Visbreakability of Petroleum Residues. *Chem. Eng. Sci.* 1992.
13. XIAO, J.; WANG, L.; CHEN, Q.; WANG, D. Modeling for Product Distribution in Thermal Conversion of Heavy Oil. *Pet. Sci. Technol.* 2002.
14. TAKATSUKA, T.; KAJIYAMA, R.; HASHIMOTO, H. Practical Model of Thermal Cracking of Residual oil. *J. Chem. Eng. Jpn.* 1989.
15. CONSTANTINIDES, Alkis and MOSTOUFI Navid. *Numerical Methods for Chemical Engineers with MATLAB Applications.* New Jersey: Prentice Hall. 1999. Pp. 261 – 364; 449 – 529.
16. FOGLER, H. Scout. *Elementos de Ingeniería de las reacciones químicas.* 3ª ed. México: Prentice Hall. 2001. Pp. 525 – 807.

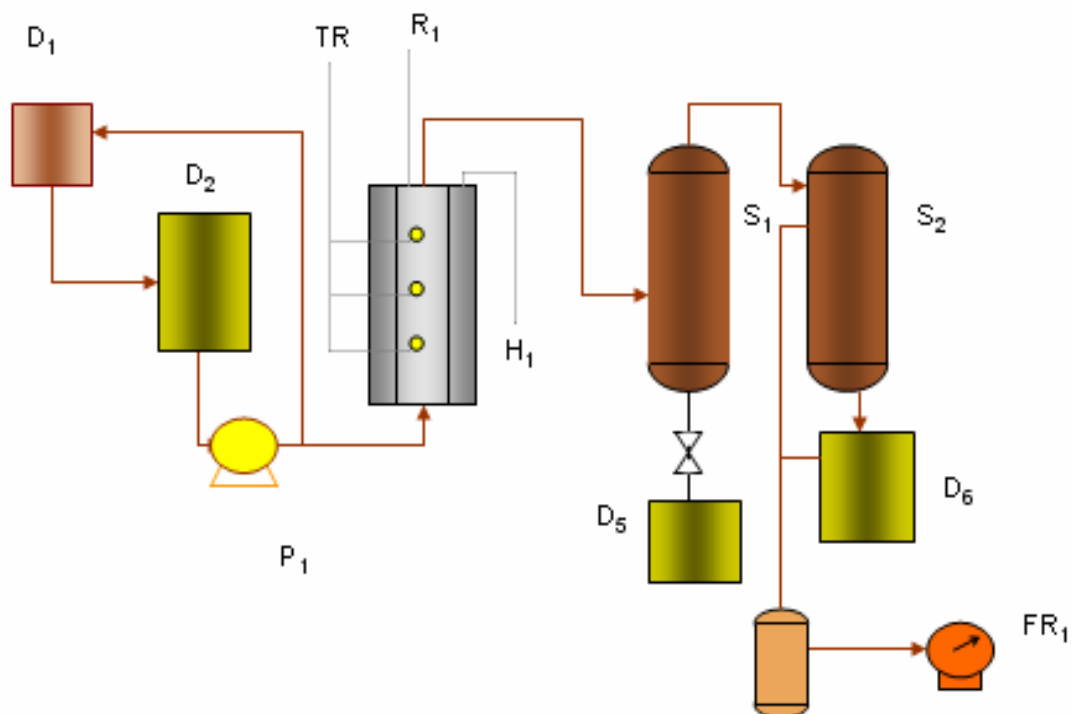
17. FROMENT. Gilbert. F. and BISCHOFF. Kenneth B. Chemical Reactor Analysis and Design. 2^a ed. New York: John Wiley and Sons. 1990. Pp. 92 – 101; 567 – 602.
18. HIMMELBLAU, David M. Applied Nonlinear Programming. New York: McGraw Hill. 1970. Pp. 190 – 195.
19. BENITO, A. M., MARTÍNEZ, M. T.; FERNÁNDEZ, I.; MIRANDA, J. L. Visbreaking of an Asphaltenic Coal Residue. Fuel 1995.
20. TAKATSUKA, T.; KAJIYAMA, R.; HASHIMOTO, H. Practical Model of Thermal Cracking of Residual oil. J. Chem. Eng. Jpn. 1989.
21. YASAR. M.; TRAUTH, D. M.; KLIEN, M. Asphaltene and Resid Pyrolysis: Effect of Reaction Environment on Pathways and Selectivities. Energy Fuels 2001.
22. ZHOU, X.; CHEN, S.; MA, B.; LI, C.; CHANG, K. Kinetic Model for Thermal Conversion of Vacuum Residue. Shiyou Xuabao, Shiyou Jiangong 1999.
23. KUO, C. J. Effects of Crudes Types on Visbreaker Conversion. Oil & Gas Natural 1984.
24. ISCOVICI, R. S.; Ludan Engineering Co., Ltd. Kinetic Model Solves Visbreaker Constraint Control Problem. Hydrocarbon Processing. 2004.

ANEXOS

ANEXO A. DETALLES ACERCA DEL EQUIPO DE PLANTA PILOTO

La figura A1 muestra un diagrama de la unidad de viscorreducción a nivel de planta piloto del Instituto Colombiano del Petróleo.

Figura A1. Esquema de Planta Piloto de Viscorreducción



A continuación se realiza una breve descripción de cada uno de los equipos que componen la planta piloto de viscorreducción (Figura A1)

Embudo de carga D-1

Es un recipiente de 60 cm de altura y una capacidad de 2500 gramos, su sistema de calentamiento es una resistencia. Está alineado con el circuito del tambor de carga D-2, la bomba de carga P-1 y el horno E-1.

Tambor de carga D-2

Es un recipiente de 60 cm de altura y una capacidad de 3000 gramos, cuyo sistema de calentamiento es una resistencia. En la parte inferior de éste tambor, está ubicada una balanza (B-1) que permite cuantificar la cantidad de carga procesada en una corrida.

Bomba de carga o de control de flujo P-1

Se emplea para suministrar la carga al reactor con el fin de lograr la recirculación y la homogenización al comienzo de cada corrida. La bomba de tipo pistón tiene una capacidad de bombeo de 0-85 g/min.

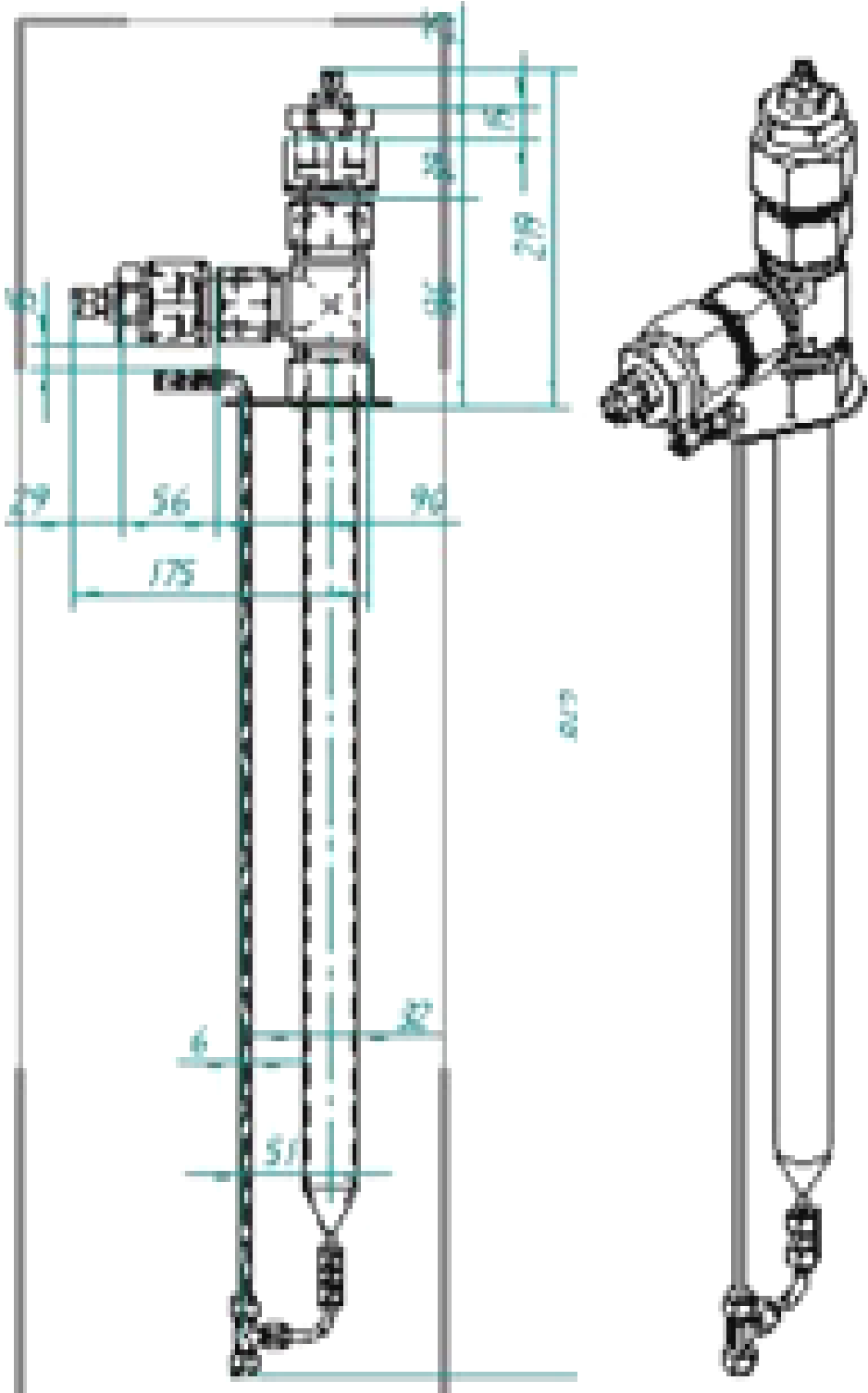
Horno de reacción H-1

El horno de reacción contiene el reactor en su interior, el cual consiste de un cilindro hecho de monel de 4 in de diámetro y 0.4 m de altura, es calentado por dos resistencias eléctricas que operan a 220 voltios. Las resistencias se encuentran recubiertas con un aislante térmico, el cual está protegido por una coraza de acero inoxidable. Para la medición de la temperatura se dispone de tres termocuplas tipo K y sus sistemas respectivos de control que mantienen la temperatura en un mismo valor, y están ubicadas en las zonas superior, media e inferior del horno.

Reactor R1

El reactor tubular es de acero inoxidable 316 con bajo contenido de níquel, tiene 0.025 m de diámetro interior y 0.518 m de longitud, el reactor fue diseñado para trabajar a presión constante (en el caso de la tecnología "Coil", presión atmosférica; en el caso de "Soaker", 50 psi). La bomba de carga a la planta permite asegurar un flujo continuo y constante. Las dimensiones del reactor se muestran en la figura A2.

Figura A2. Reactor Tubular Piloto empleado en las pruebas experimentales



Separador de fondos, naftas y gases S-1

Es un tambor fabricado en acero inoxidable 316, e internamente posee un espiral por medio del cual circula vapor a 140 °C el cual suministra el calor necesario para llevar a cabo la separación por vaporización instantánea a la salida del reactor que permite obtener los productos.

Condensador o separador de nafta y gases S-2

Es un tambor fabricado en acero inoxidable 316, en el cual se lleva a cabo la separación de las naftas y los gases que van al medidor.

Tambor de fondos y tambor de naftas D-5 Y D-6

Son tambores de acero inoxidable 316, con un volumen de 1000 ml de capacidad máxima, estos tambores son adaptables a los separadores S-1 y S-2.

Medidor de gases FR-1

Equipo que registra el volumen de gas (en litros) producidos durante la corrida.

ANEXO B. RESULTADOS EXPERIMENTALES OBTENIDOS EN PLANTA PILOTO

a. Características de la Carga: Los datos en la siguiente tabla muestran la caracterización de la carga utilizada para el desarrollo experimental, estos fondos DEMEX constituyen una carga pesada es decir tiene una alta densidad, alto contenido de azufre, asfaltenos, carbón conradson y metales.

Tabla B1. Características de la carga

CARACTERÍSTICAS	UNIDAD	DATOS
% Recuperado(Peso)	% Peso	36,3
Azufre	% Peso	2,384
% de Cera	% Peso	0,29
Densidad A 15°C	g/ml	1,0721
GRAVEDAD API - ASTM D 70	°API	0,4
INSOLUBLES EN n-C7	% Peso	22,45
INSOLUBLES EN N-PENTANO-HC's PESADOS	% Peso	33,81
Nitrógeno	% Peso	0,276
RESIDUO CARBON MICRO (CCR)	% Peso	31,14
ANALISIS SARA		
SATURADOS	% Peso	4,4
AROMATICOS	% Peso	40,1
RESINAS	% Peso	33,6
ASFALTENOS	% Peso	21,9
CALCIO	mg/kg	117,51
HIERRO	mg/kg	28,9
NIQUEL	mg/kg	239,85
SODIO	mg/kg	69,266
TIPO DE CARBONO AROMATICOS METODO SHELL		
Mono-aromáticos	% Peso	4,91
Di-aromáticos	% Peso	4,61
Tri-aromáticos	% Peso	4,35
Tetra-aromáticos	% Peso	7,69
Penta-aromáticos	% Peso	4,77
Hexa-aromáticos	% Peso	2,47
Hepta+aromáticos	% Peso	8,83
VANADIO	mg/kg	483,51
COMPORTAMIENTO REOLOGICO		
Viscosidad (130°C)	cp	30800
Viscosidad (135°C)	cp	19500
Viscosidad (140°C)	cp	11700

Éste Anexo, además de las características de la carga, presenta las condiciones de operación de cada una de las pruebas experimentales, dimensiones del reactor, los resultados obtenidos en la experimentación desarrollada para ambas tecnologías, y la ruta de reacción que sigue el proceso bajo las condiciones de severidad de la tecnología Soaker.

b. Rendimientos Experimentales tecnología “Coil”:

Tabla B2. Rendimientos Experimentales tecnología “Coil”

No. corrida	Fondos Demex	Gas	Nafta	Fondos Viscorreducidos	Coque
1	0	0,009	0,014	0,949	0,016
2	0	0,016	0,017	0,947	0,02
3	0	0,019	0,021	0,932	0,028
4	0	0,023	0,025	0,923	0,029
5	0	0,013	0,019	0,946	0,023
6	0	0,015	0,019	0,94	0,026
7	0	0,018	0,023	0,929	0,031
8	0	0,02	0,025	0,921	0,034
9	0	0,015	0,019	0,943	0,023
10	0	0,018	0,02	0,932	0,026
11	0	0,02	0,024	0,919	0,031
12	0	0,023	0,025	0,912	0,034

c. Datos Experimentales tecnología “Soaker”:

Tabla B3. Rendimientos Experimentales tecnología “Soaker”

No. corrida	Fondos Demex	Gas	Nafta	Fondos Viscorreducidos	Coque
1	0	0,004	0,013	0,964	0,019
2	0	0,008	0,026	0,952	0,027
3	0	0,01	0,028	0,93	0,032
4	0	0,012	0,019	0,932	0,036
5	0	0,005	0,021	0,954	0,021
6	0	0,009	0,038	0,93	0,023
7	0	0,01	0,031	0,922	0,037
8	0	0,013	0,018	0,927	0,042
9	0	0,006	0,025	0,949	0,021
10	0	0,01	0,032	0,93	0,027
11	0	0,012	0,028	0,932	0,03
12	0	0,017	0,017	0,934	0,039

b. Dimensiones del reactor:

Tabla B4. Dimensiones del reactor

Volumen del reactor (ml)	262,5
Longitud del reactor(cm)	58,1

A continuación se presentan las variaciones en las fracciones de los rendimientos obtenidos para cada alimento en diferentes temperaturas de reacción y tiempos de residencia, están mostrados en las figuras.

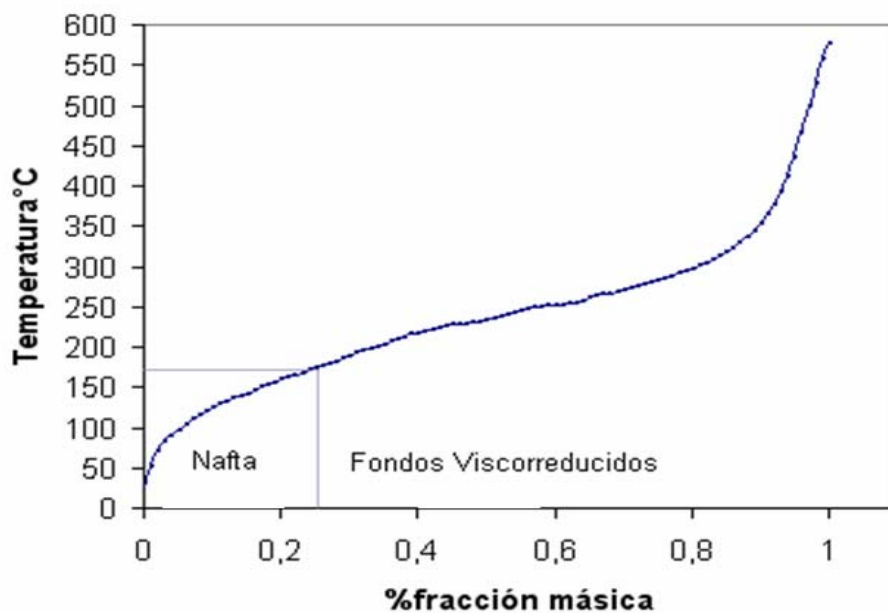
e. Rendimientos a Gas: En la siguiente tabla se muestran los rendimientos de gases obtenidos en la matriz experimental para cada corrida.

Tabla B5. % en peso de Gases para cada experimento

GAS	COIL			SOAKER		
Tiempos de Residencia	T=477°C	T=481°C	T=485°C	T=435°C	T=440°C	T=445°C
1,00	0,0088	0,0127	0,0153			
1,20	0,0158	0,0154	0,0175			
1,40	0,0191	0,0178	0,0204			
1,60	0,0226	0,0204	0,0230			
4,50				0,0042	0,0048	0,0056
5,50				0,0077	0,0089	0,0098
6,00				0,0098	0,0104	0,0124
6,50				0,0116	0,0125	0,0170

f. Rendimientos a Nafta: La nafta obtenida en planta piloto contiene material de fondos es por eso que al producto de planta piloto se le realiza un corte a 176°C y se encuentra la fracción correspondiente a Nafta y a Fondos Viscorreducidos.

Figura B1. Corte realizado en Planta Piloto



En la siguiente tabla se muestran los rendimientos de Naftas obtenidos en la matriz experimental para cada corrida.

Tabla B6. % en peso de Nafta para las dos tecnologías

NAFTA	COIL			SOAKER		
	T=477°C	T=481°C	T=485°C	T=435°C	T=440°C	T=445°C
Tiempos de residencia						
1,00	0,0143	0,0186	0,0194			
1,20	0,0173	0,0191	0,0202			
1,40	0,0208	0,0231	0,0237			
1,60	0,0247	0,0248	0,0250			
4,50				0,0130	0,0206	0,0248
5,50				0,0257	0,0375	0,0324
6,00				0,0275	0,0310	0,0277
6,50				0,0171	0,0182	0,0170

g. Rendimientos a Fondos Viscorreducidos: En la siguiente tabla se muestran los rendimientos de Fondos Viscorreducidos obtenidos en la matriz experimental para cada corrida:

Tabla B7. % en peso de Fondos Viscorreducidos

FONDOS	COIL			SOAKER		
Tiempos de residencia	T=477°C	T=481°C	T=485°C	T=435°C	T=440°C	T=445°C
1,00	0,9487	0,9457	0,9427			
1,20	94,74	94,00	0,9318			
1,40	0,9320	0,9286	0,9190			
1,60	0,9234	0,9210	0,9124			
4,50				0,9636	0,9540	0,9490
5,50				0,9515	0,9303	0,9304
6,00				0,9302	0,9216	0,9315
6,50				0,9339	0,9270	0,9335

h. Rendimientos a Coque: El coque se mide pesando el reactor vacío, y después de la descarga de los productos en fase líquida. En la siguiente tabla se muestran los rendimientos de Coque obtenidos en la matriz experimental para cada corrida:

Tabla B8. % en peso de Coque para cada corrida

COQUE	COIL			SOAKER		
Tiempos de residencia	T=477°C	T=481°C	T=485°C	T=435°C	T=440°C	T=445°C
1,00	0,0158	0,0230	0,0226			
1,20	0,0195	0,0255	0,0305			
1,40	0,0281	0,0305	0,0380			
1,60	0,0293	0,0337	0,0396			
4,50				0,0192	0,0206	0,0206
5,50				0,0274	0,0233	0,0274
6,00				0,0324	0,0368	0,0300
6,50				0,0360	0,0420	0,0390

i. Conversión:

Tabla B9. % de Conversión para cada corrida

CONVERSION	COIL			SOAKER		
Tiempos de residencia	T=477°C	T=481°C	T=485°C	T=435°C	T=440°C	T=445°C
1,00	0,0231	0,0313	0,0347			
1,20	0,0331	0,0345	0,0377			
1,40	0,0399	0,0409	0,0441			
1,60	0,0473	0,0405	0,0480			
4,50				0,0172	0,0254	0,0304
5,50				0,0334	0,0464	0,0422
6,00				0,0373	0,0414	0,0401
6,50				0,0287	0,0307	0,0340

j. Resultados de Pruebas de Estabilidad:

Tabla B10. Índice Coloidal para cada corrida

INDICE COLOIDAL	COIL			SOAKER		
Tiempos de residencia	T=477°C	T=481°C	T=485°C	T=435°C	T=440°C	T=445°C
1,00	0,85	0,83	0,81			
1,20	0,82	0,76	0,70			
1,40	0,80	0,63	0,61			
1,60	0,74	0,60	0,46			
4,50				0,43	0,38	0,32
5,50				0,42	0,30	0,23
6,00				0,37	0,29	0,18
6,50				0,37	0,18	0,17

ANEXO C. COEFICIENTES ESTEQUIOMÉTRICOS

La expresión de coeficientes estequiométricos para las diferentes reacciones, se deduce a continuación.

Una reacción, $aA \rightarrow bB + cC + dD$, y simultáneamente $dD \rightarrow eE$;

Se pueden escribir como: $A \rightarrow \frac{b}{a}B + \frac{c}{a}C + \frac{d}{a}D$, y $D \rightarrow \frac{e}{d}E$

En donde, la masa de A que reacciona es igual a la masa de B que se produce; entonces:

$$m_A = a * M_A$$

$$m_B = b * M_B$$

$$m_C = c * M_C$$

$$m_D = d * M_D$$

En donde, a, b, c y d son coeficientes estequiométricos, M_A, M_B, M_C y M_D son pesos moleculares de A, B, C y D respectivamente.

$$m_A = m_B + m_C + m_D$$

$$a * M_A = b * M_B + c * M_C + d * M_D$$

$$\frac{M_A}{M_B} = \frac{b}{a} = \alpha_{A,B}$$

$$\frac{M_A}{M_C} = \frac{c}{a} = \alpha_{A,C}$$

$$\frac{M_A}{M_D} = \frac{d}{a} = \alpha_{A,D}$$

$$\frac{M_D}{M_E} = \frac{e}{d} = \alpha_{D,E}$$

Los coeficientes estequiométricos se expresaran como una relación de pesos moleculares.

$$\alpha_{i,j} = \frac{M_i}{M_j}$$

ANEXO D. FUNCIÓN OBJETIVO: MÍNIMOS CUADRADOS

$$\varphi = \sum_{i=1}^m \sum_{j=1}^n P(w_{j,i_{\text{exp}}} - w_{j,i_{\text{calc}}})^2 = \sum_{j=1}^n P(W_{j_{\text{exp}}} - W_{j_{\text{calc}}})^2 = \sum_{j=1}^n \phi^2$$

Donde,

W_j = Vector de variables dependientes = $[w_1, w_2, w_3, w_4, w_5]$

P = Vector de pesos para la variable independiente = $[p_1, p_2, p_3, p_4, p_5]$

φ = función objetivo a minimizar.

m = Número de variables dependientes, fracción masa de cada pseudocomponente

n = Número de experimentos

$W_{j,i_{\text{exp}}}$ = Valor experimental de la variable dependiente en el experimento j

$W_{j,i_{\text{cal}}}$ = Valor calculado de la variable dependiente i en el experimento j a partir del modelo desarrollado con unos datos de parámetros iniciales, o corregidos según la etapa del programa de búsqueda de los parámetros.

El valor de peso para cada variable dependiente i está dado por: $p_i = \frac{\left(\frac{1}{\sigma_i^2}\right)}{\sum_{i=1}^5 \left(\frac{1}{\sigma_i^2}\right)}$

La varianza de la variable dependiente i en los datos experimentales está dada

por: $\sigma_i^2 = \frac{\sum_{j=1}^n (w_{i,j_{\text{exp}}} - \mu_i)^2}{n-1}$

El valor medio de la variable dependiente i , en los datos experimentales está dado

por: $\mu_i = \frac{\sum_{j=1}^n w_{j,i_{\text{exp}}}}{n}$

- **Cálculo Numérico de los pesos**

Tabla D1. Cálculo numérico de los pesos para cada uno de los productos

Corrida	Gases		Naftas		Fondos		Coque	
	%w ₁	μ ₁	%w ₂	μ ₂	%w ₃	μ ₃	%w ₄	μ ₄
1	2,78	0,0069	9,77	0,0069	84,56	0,0007	2,88	0,0000
2	2,84	0,0205	9,86	0,0300	84,28	0,0945	3,02	0,0196
3	2,69	0,0000	9,42	0,0711	84,57	0,0003	2,97	0,0081
4	2,72	0,0005	9,78	0,0087	84,53	0,0033	2,97	0,0081
5	2,69	0,0000	9,47	0,0469	84,86	0,0743	2,98	0,0100
6	2,64	0,0032	9,79	0,0107	84,52	0,0045	3,05	0,0289
7	2,73	0,0011	9,42	0,0711	84,81	0,0496	3,04	0,0256
8	2,70	0,0000	9,62	0,0044	84,64	0,0028	3,04	0,0256
9	2,75	0,0028	9,73	0,0019	84,51	0,0060	3,01	0,0169
10	2,69	0,0000	9,60	0,0075	84,68	0,0086	3,03	0,0225
11	2,65	0,0022	9,92	0,0544	84,42	0,0280	3,01	0,0169
12	2,62	0,0059	9,94	0,0642	84,41	0,0314	3,03	0,0225
13	2,71	0,0002	9,57	0,0136	84,79	0,0411	2,93	0,0025
14	2,67	0,0007	9,83	0,0205	84,47	0,0138	3,03	0,0225
15	2,57	0,0160	9,58	0,0114	84,76	0,0298	3,10	0,0484
PROMEDIOS	2,70	0,0043	9,69	0,0303	84,59	0,0278	3,01	0,0199
Pesos	p ₁	0,6602	p ₂	0,0941	p ₃	0,1025	p ₄	0,1432

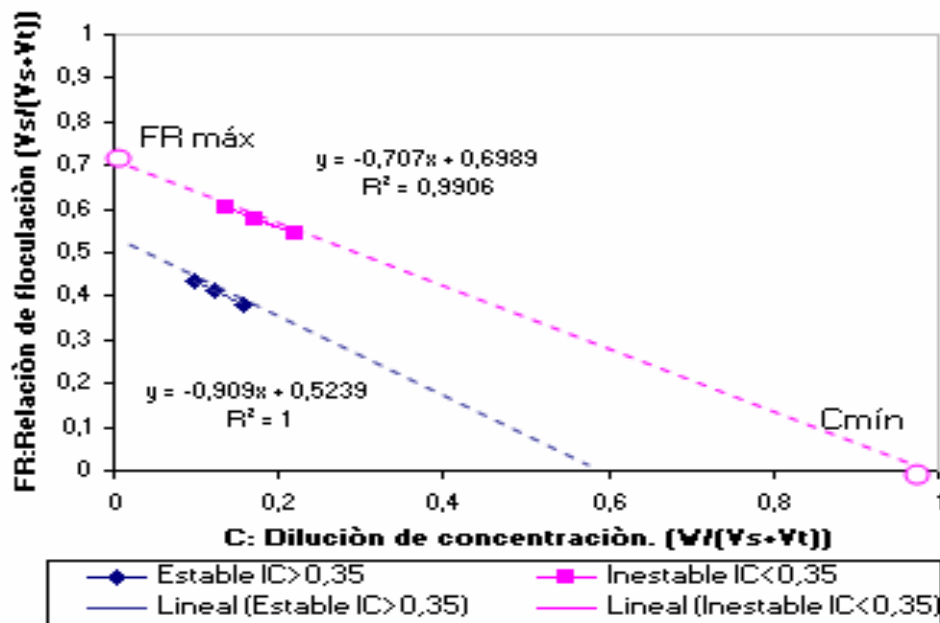
ANEXO E. DETERMINACIÓN DEL ÍNDICE COLOIDAL POR MEDIO DE LA TITULACIÓN DE HEITHAUS

Índice Coloidal:

El índice de coloidal IC mide la estabilidad de los fondos y se calcula mediante el tratamiento de datos de la floculación de los asfaltenos. Estos datos son obtenidos mediante la titulación de Heithaus (1). Un IC menor a 0.35 indica inestabilidad, y uno mayor a 0.35 indica estabilidad de los Fondos Viscorreducidos.

El índice coloidal se define como $IC = Pa/C_{mín}$. En donde, Pa es la peptizabilidad de los asfaltenos y decrece con el progreso de la pirólisis. $C_{mín}$ es la concentración de dilución mínima y aumenta cuando la estabilidad total del residuo decrece.

Figura G1. Relación de Floculación vs. Concentración de Dilución para un Fondo Viscorreducido estable y uno inestable



A continuación se presenta una breve descripción del método:

Se construye una gráfica de la relación de floculación máxima FR vs. Concentración C como se muestra en la figura G1, obteniéndose FR_{máx} y C_{mín} en sus interceptos. FR_{máx} es el corte de la línea con el eje de la ordenada (máxima relación de floculación), necesario para definir Pa, ($Pa=1-FR_{máx}$). C_{mín} es el corte de la línea con el eje de la abscisa, y físicamente representa la proporción de la muestra con respecto a isooctano a la que los asfaltenos comienzan a precipitar.

FR es la relación de floculación, definida por: $FR = V_s / (V_s + V_t)$.

Donde:

V_s es el Volumen del Solvente (Ortoxileno).

V_t es el Volumen de Titulante (Isooctano).

C es la concentración de dilución, $C = W / (V_s + V_t)$.

En donde, W es el peso de la muestra.

ANEXO F. MODELO DE KAMAL L. KATARIA (INDIAN INSTITUTE OF PETROLEUM)

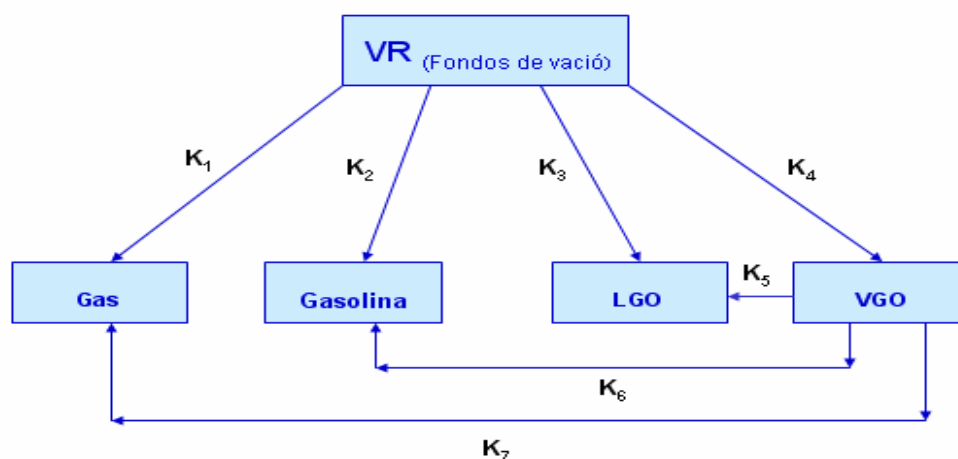
Para realizar los análisis se utilizó un micro reactor batch con baño de arena, los experimentos se realizaron para cuatro cargas de fondos de vacío, a cuatro temperaturas en un rango de 400 a 430°C, y un tiempo de residencia de 3 a 15 minutos, considerando reacciones de primer orden.

Tabla F1. Condiciones experimentales

CARGA	TEMPERATURA	TIEMPO DE RESIDENCIA	OBSERVACIONES
<ul style="list-style-type: none"> • Tres cargas de fondos de vacío • ALIMENTOS VB 	<ul style="list-style-type: none"> • 400°C • 410°C • 420°C • 430°C 	<ul style="list-style-type: none"> • 3 min • 6 min • 9 min • 12 min • 15 min 	Reacción de primer orden.

Se encontró la siguiente ruta de reacciones a partir del análisis de los datos obtenidos experimentalmente:

Figura F1. Ruta de reacción utilizada por Kamal L. Kataria



Las siguientes ecuaciones representan los modelos planteados para el reactor batch, utilizado en el trabajo realizado por Katal L. Kataria:

$$\frac{dVR}{dt} = -(k_1 + k_2 + k_3 + k_4)VR$$

$$\frac{dVGO}{dt} = k_4VR - (k_5 + k_6 + k_7)VGO$$

$$\frac{dLGO}{dt} = k_3VR + k_5VGO$$

$$\frac{dGa}{dt} = k_2VR + k_6VGO$$

$$\frac{dG}{dt} = k_1VR + k_7VGO$$

Como se puede ver en el sistema de ecuaciones anterior todos los pseudocomponentes presentan acumulación en el reactor. En este trabajo se encontró que para una carga, el rendimiento de gas es prácticamente constante, y está compuesto principalmente por metano. Además se encontró que la craqueabilidad máxima permisible del alimento es función del contenido de asfáltenos. En la siguiente tabla se muestran los parámetros obtenidos para las cargas de fondo de vacío utilizados por Katal L. Kataria, estos resultados pueden ser comparados con el orden de magnitud de los parámetros obtenidos para la carga que es motivo de estudio para este trabajo (fondos DEMEX).

Tabla F2. Parámetros Cinéticos encontrados por Kamal L. Kataria para el proceso de Viscorreducción de Fondos de Vacío

Reacción	Parámetro cinético		NGSR	BHSR	AMSR	VB FEED
1	E ₁	J/mol	1,66E+05	3,32E+08	3,25E+05	1,97E+05
	A ₁		1,54E+08	4,31E+20	1,71E+20	3,36E+10
2	E ₂	J/mol	2,86E+05	2,73E+05	3,16E+05	1,88E+05
	A ₂		8,05E+16	1,95E+16	2,68E+19	7,54E+09
3	E ₃	J/mol	2,25E+05	2,77E+05	2,57E+05	1,39E+05
	A ₃		1,92E+13	5,08E+15	6,14E+15	6,92E+06
4	E ₄	J/mol	1,54E+05	1,31E+05	2,60E+05	1,37E+05
	A ₄		8,01E+06	1,20E+06	8,41E+15	2,85E+06
5, 6, 7	E ₅ , E ₆ , E ₇	J/mol	1,69E+05	3,80E+05	4,01E+05	3,72E+05
	A ₅ , A ₆ , A ₇		3,08E+08	2,25E+24	1,49E+26	3,79E+23

NGSR: North Gujarat Short Residue, BHSR: Bombay High Short Residue, AMSR: Short Residue, VB FM: Vacuum Bottom Feed.