

**EVALUACIÓN TÉCNICA PRELIMINAR DE NUEVAS VENTANAS  
OPERACIONALES DE LAS UNIDADES DEMEX Y  
VISCORREDUCTORA PARA MAXIMIZAR LA PRODUCCION DE  
DIESEL A PARTIR DE FONDOS DE VACIO**

**LAURA MILENA CORREDOR ROJAS**

**UNIVERSIDAD INDUSTRIAL DE SANTANDER  
FACULTAD DE INGENIERIAS FISICO-QUIMICAS  
POSTGRADO EN INGENIERIA QUÍMICA  
BUCARAMANGA**

**2008**

**EVALUACIÓN TÉCNICA PRELIMINAR DE NUEVAS VENTANAS  
OPERACIONALES DE LAS UNIDADES DEMEX Y  
VISCORREDUCTORA PARA MAXIMIZAR LA PRODUCCIÓN DE  
DIESEL A PARTIR DE FONDOS DE VACIO**

**LAURA MILENA CORREDOR ROJAS. Ingeniera Química**

**Trabajo de grado para optar al título de  
Magíster en Ingeniería Química**

**Director:**

**ÁLVARO RAMÍREZ GARCÍA  
Ingeniero Químico. Ph.D.**

**Codirector:**

**JESÚS ALIRIO CARRILLO GUARÍN  
Ingeniero Químico. Ph.D.**

**UNIVERSIDAD INDUSTRIAL DE SANTANDER  
FACULTAD DE INGENIERIAS FISICOQUÍMICAS  
POSTGRADO EN INGENIERIA QUÍMICA  
BUCARAMANGA**

**2008**

## **AGRADECIMIENTOS**

Al Instituto Colombiano del Petróleo, por la oportunidad brindada, para realizar este proyecto de investigación.

A los ingenieros Dayana Figueroa y Jhon Anderson Buendía por su valiosa participación en el avance y culminación de este trabajo.

Al Doctor Álvaro Ramírez por su tiempo y valiosa participación.

A todos los compañeros de trabajo, personal de planta piloto por su gran cooperación y aprecio.

En general a todas las personas que de una u otra forma colaboraron para que este trabajo de investigación culminara satisfactoriamente.

## TABLA DE CONTENIDO

	<b>Página</b>
<b>INTRODUCCIÓN</b>	<b>1</b>
<b>1. FUNDAMENTACIÓN TEÓRICA</b>	<b>4</b>
1.1 GENERALIDADES DE LOS FONDOS DE VACÍO.	4
1.2 DESASFALTADO CON SOLVENTES PARAFÍNICOS LIVIANOS O PROCESO DEMEX.	5
1.2.1 Factores que afectan el rendimiento y calidad del aceite desasfaltado (DMO).	7
1.3 CRAQUEO TÉRMICO.	10
1.3.1 Tecnologías de craqueo térmico.	10
1.3.1.1 Viscorreducción.	10
1.3.1.2 Tecnologías DTC	13
1.3.2 Severidad del craqueo térmico.	14
1.3.3 Estabilidad del fondo viscorreducido.	16
1.3.4 Química del craqueo térmico.	19
1.3.5 Cinética del craqueo térmico.	21
1.3.6 Formación de coque.	21
1.3.6.1 Factores que influyen en la formación de coque.	22
<b>2. METODOLOGÍA EXPERIMENTAL</b>	<b>25</b>
2.1 CARACTERIZACIÓN FISCOQUÍMICA DE LA CARGA A LA UNIDAD DEMEX.	25
2.2 SOLVENTES	26

2.2.1 Solventes empleados en el proceso DEMEX.	26
2.3 EQUIPOS DE EXPERIMENTACIÓN.	29
2.3.1 Planta piloto de desasfaltado (DEMEX).	29
2.3.2 Planta piloto de viscorreducción-coquización.	31
2.3.3 Contactor enchaquetado con agitación.	34
2.3.4 Extractor Soxhlet.	34
2.3.5 Rotaevaporador.	35
2.4 CORRIDAS EN PLANTA PILOTO	36
2.4.1 Calibración de las bombas de las plantas DEMEX y VR.	36
2.4.2 Balances de materia.	38
2.4.3 Repetibilidad de las plantas piloto.	38
2.4.4 Unidad DEMEX	41
2.4.4.1 Selección del solvente DEMEX y de las condiciones operacionales.	41
2.4.4.2 Desasfaltado del fondo de vacío con n-heptano a nivel laboratorio.	42
2.4.5 Unidad Viscorreductora.	43
2.4.5.1 Determinación de la severidad máxima permisible por temperatura de reacción.	43
2.5 CARACTERIZACIÓN FÍSICOQUÍMICA DE LOS PRODUCTOS DE DEMEX Y DTC.	44
<b>3. DETERMINACIÓN DE LAS CONDICIONES DE OPERACIÓN</b>	<b>47</b>
3.1 CARACTERIZACIÓN DE CARGAS.	47
3.2 RENDIMIENTOS Y CARACTERIZACIÓN DE LOS PRODUCTOS DE LAS CORRIDAS EN PLANTA PILOTO DEMEX	50
3.2.1 Solvente DEMEX.	50

3.2.2 Solvente rico en pentanos.	50
3.2.3 Solvente rico en hexanos.	52
3.2.4 Solvente n-Heptano.	55
3.2.5 Solvente DEMEX + n-heptano.	55
3.3 RENDIMIENTOS Y CARACTERIZACIÓN DE LOS PRODUCTOS DEL DTC DE DMO.	61
3.3.1 Resultados de las corridas preliminares con DMO-C4.	61
3.3.1.2 Formación de coque.	61
3.3.1.3 Rendimientos de destilados y fondos.	63
3.3.2 Resultados de las corridas DTC del DMO-C6.	69
3.3.2.1 Formación de coque.	69
3.3.2.2 Rendimientos de destilados y fondos.	70
3.4 CINÉTICA DE LA CONVERSIÓN TÉRMICA.	73
3.5 COMPARACIÓN ENTRE LOS RENDIMIENTOS DEL ESQUEMA ACTUAL Y EL PROPUESTO	75
3.6 CALIDAD DEL ACPM PRODUCTO DEL DTC DEL DMO-C6.	75
3.7 ADECUACIÓN DE LAS UNIDADES COMERCIALES.	79
3.7.1 Unidad comercial DEMEX.	79
3.7.2 Unidad comercial viscorreductora.	80
<b>4. CONCLUSIONES</b>	<b>81</b>
<b>5. RECOMENDACIONES</b>	<b>80</b>
<b>ANEXOS</b>	<b>83</b>
<b>REFERENCIAS</b>	<b>100</b>
<b>BIBLIOGRAFÍA</b>	<b>105</b>

## LISTA DE TABLAS

	<b>Página</b>
Tabla 1.1. Distribución de productos	14
Tabla 1. 2. Valores Prueba Mérito	17
Tabla 1. 3. Parámetros de estabilidad según la relación $Po/F_{m\acute{a}x}$	18
Tabla 2. 1. Pruebas para la caracterización fisicoquímica del fondo de vacío del crudo mezcla.	25
Tabla 2. 2. Propiedades fisicoquímicas de los reactivos empleados en el estudio.	26
Tabla 2. 3. Composición del solvente DEMEX.	26
Tabla 2. 4. Destilación simulada del apiasol.	27
Tabla 2. 5. Análisis PIANO del apiasol limpio y el recuperado- corridas crudos Castilla y San Fernando.	28
Tabla 2. 6. Caracterización del solvente rico en pentanos obtenido a partir del apiasol.	28
Tabla 2. 7. Análisis PIANO y destilación simulada del solvente rico en hexanos.	29
Tabla 2. 8. Condiciones de operación de los equipos de la planta piloto de viscorreducción.	34
Tabla 2. 9. Correlaciones entre el flujo másico de carga y el desplazamiento del pistón de las bombas de las plantas DEMEX y VR.	37
Tabla 2. 10. Cálculos de la repetibilidad de las plantas piloto DEMEX y VR.	40
Tabla 2. 11. Condiciones operacionales para el desasfaltado con pentano y hexano.	41
Tabla 2. 12. Condiciones operacionales para determinar máxima severidad por temperatura.	43
Tabla 2. 13. Pruebas para la caracterización fisicoquímica de los productos DEMEX.	44

Tabla 2. 14. Temperaturas iniciales de ebullición de los componentes de un crudo.	45
Tabla 2. 15. Pruebas para la caracterización fisicoquímica de los productos DTC.	46
Tabla 3. 1. Caracterización fisicoquímica del fondo de vacío del crudo mezcla GCB.	47
Tabla 3. 2. Caracterización fisicoquímica del DMO-C4 y del DMO -C6.	48
Tabla 3. 3. Caracterización fisicoquímica del gasóleo pesado de vacío del DTC del DMO-C6.	49
Tabla 3. 4. Condiciones operacionales de las corridas exploratorias con solvente rico en pentanos.	50
Tabla 3. 5. Rendimientos corridas con el solvente rico en pentanos.	51
Tabla 3. 6. Condiciones operacionales de las corridas exploratorias con solvente rico en hexanos.	53
Tabla 3. 7. Rendimientos corridas con el solvente rico en hexanos.	53
Tabla 3. 8. Correlaciones de los solventes estudiados con el rendimiento y la calidad del DMO.	60
Tabla 3. 9. Correlaciones de las condiciones operacionales con los rendimientos de los productos del DTC de DMO-C4.	68
Tabla 3. 10. Correlaciones del DTC del DMO-C6.	71
Tabla 3. 11. Correlaciones del DTC del DMO-C6 + GOP.	72
Tabla 3. 12. Constantes de reacción.	74
Tabla 3. 13. Comparación rendimientos de ACPM-caso 1.	77
Tabla 3. 14. Comparación rendimientos de ACPM-caso 2.	78
Tabla 3. 15. Principales propiedades del ACPM producto del DMO-C6.	79
Tabla B. 1. Caracterización del DMO. Corrida con C <sub>4</sub> .	88
Tabla B. 2. Caracterización del fondo DEMEX. Corrida con C <sub>4</sub> .	89
Tabla B. 3. Caracterización del DMO. Corridas con C <sub>5</sub> .	90

Tabla B. 4. Destilación simulada del DMO. Corridas con C <sub>5</sub> .	91
Tabla B. 5. Caracterización del Fondo DEMEX. Corridas con C <sub>5</sub> .	92
Tabla B. 6. Caracterización del DMO. Corridas con C <sub>6</sub> .	93
Tabla B. 7 Caracterización del Fondo DEMEX. Corridas con C <sub>6</sub> .	94
Tabla B. 8. Caracterización del DMO. Corridas con ste DEMEX + n-C <sub>7</sub> .	95
Tabla B. 9. Caracterización del fondo DEMEX. Corridas con ste DEMEX + n-C <sub>7</sub> .	96
Tabla B. 10. Caracterización del DMO. Corrida con n-C <sub>7</sub> .	97
Tabla C. 1. Caracterización de los productos del DMO-C6.	98
Tabla C. 2. Caracterización fisicoquímica de la mezcla kerosene, ACPM y gasóleo de las corridas con GOP.	99

## RESUMEN

### TÍTULO

EVALUACIÓN DE NUEVAS VENTANAS OPERACIONALES DE LAS UNIDADES DEMEX Y VISCORREDUCTORA PARA MAXIMIZAR LA PRODUCCIÓN DE DIESEL A PARTIR DE FONDOS DE VACÍO\*

### AUTOR

Corredor Rojas, Laura Milena\*\*

### PALABRAS CLAVE

Fondos de vacío, solventes parafínicos, viscorreducción, DTC (Deep thermal conversion), desasfaltado, ACPM.

### DESCRIPCIÓN

En éste trabajo se propone un nuevo esquema para el procesamiento del fondo de vacío del crudo mezcla de la gerencia de Barrancabermeja. El esquema propuesto es Desasfaltado (DEMEX) – Deep thermal conversión (DTC) – Hidrotratamiento (HDT), el cual sustituiría el actual que es DEMEX – HDT – craqueo catalítico fluidizado (FCC). Además, se exploraron las condiciones operacionales de las unidades DEMEX y DTC con las cuales se maximiza la producción de ACPM a expensas de la de combustóleo.

El principal cambio en la operación del proceso DEMEX fue la sustitución del solvente utilizado en la unidad comercial, el cual es rico en butanos, por un solvente rico en hexanos. Se encontró que la temperatura de rectificación para este solvente es 155°C y que bajo estas condiciones el rendimiento de aceite desmetalizado (DMO) se incrementa desde 55%v a 85%v.

El DMO producido se envió a la planta piloto DTC. Se encontró que las condiciones para el procesamiento de esta corriente con las cuales la producción de coque no supera el 1%<sub>m</sub> y la de fondo es inferior a 40%<sub>m</sub> son 2 minutos, 1 atm y 483 °C.

El principal producto del esquema propuesto fue el ACPM, el cual presenta propiedades similares a las de los ACPMs obtenidos por cualquier proceso térmico (bajo índice de Cetano, baja estabilidad y alto azufre). Sin embargo, se estima que al procesarlo en hidrotratamiento cumplirá con las especificaciones de calidad de un producto final.

Por otra parte se cálculo la energía de activación y constantes de reacción para la conversión térmica del DMO-C4 a condiciones de DTC y se exploró el mecanismo básico de reacción de la descomposición térmica del DMO.

Finalmente, se realizó un análisis preliminar de las necesidades de adecuación de las unidades comerciales para poder implementar los resultados obtenidos en las pruebas de planta piloto.

---

\* Trabajo de Grado

\*\* Facultad de Ingenierías físicoquímicas. Escuela de Ingeniería Química. Álvaro Ramírez García. Jesús Alirio Carrillo.

## ABSTRACT

### TITLE

EVALUATION OF NEW OPERATIONAL CONDITIONS FOR THE DEASPHALTING AND VISBREAKING UNITS TO MAXIMIZE THE PRODUCTION OF DIESEL FROM VACCUUM BOTTOMS\*

### AUTHOR

Corredor Rojas, Laura Milena\*\*

### KEY WORDS

Vacuum residuum, paraffinic solvents, visbreaking, deep thermal conversion, deasphalting process, ACPM.

### DESCRIPTION

In this work it was explored a new operational scheme for the vacuum bottoms process to increase the diesel production to expenses of fuel oil. The proposed operational scheme for the clean product is DEMEX – DTC – HDT and the old one is DEMEX – HDT – FCC and for the asphaltenes there is used a Visbreaking process.

The main change in the Demex process was the increase of the DMO yield of from 50 vol% to 85 vol%, replacing the butane solvent by n-hexane and increasing the extraction and rectification temperatures.

The DMO was sent to the DTC process and partially to the HDT because of the limited DTC plant capacity. The optimal operational conditions for the DTC process found at pilot plant level are: 2 minutes, 1 atm., and 483 °C.

The main product of this operational scheme is ACPM, which is out of quality specifications like all the ACPMs produced by any thermal process (Cetane Index below 37, stability by reflection lower than 80% and sulphur concentration higher then 1wt%), and like all of them require HDT to fulfill the required quality.

In addition to the change in the scheme and operational conditions of each unit, there were calculated constants of reaction, and the energy of activation for the thermal conversion of the DMO-C4, and there was explored the basic mechanism of reaction.

Finally, a preliminary analysis of the required changes for the used units was made to implement the results obtained in the pilot plant tests.

---

\* Project of Degree

\*\* Faculty of Physicochemical Engineering. School of Chemical Engineering. Álvaro Ramírez García. Jesús Alirio Carrillo.

## INTRODUCCIÓN

En la actualidad, las refinerías del mundo han tenido que reevaluar sus esquemas operacionales, ya sea adecuando las tecnologías existentes o comprando nuevas tecnologías que permitan responder a la demanda cambiante de los combustibles y a las estrictas especificaciones ambientales. Otro aspecto por el cual las compañías están contemplando cambios en sus procesos, es el diferencial de precios entre productos livianos y pesados el cual supera los 27 US\$/bl. A pesar de éste beneficio económico adquirir nuevas tecnologías implica inversiones de gran magnitud, por lo cual no todos los refinadores pueden costearlas.

El cambio en la demanda de combustibles se atribuye principalmente al incremento del consumo de diesel y a la reducción en la demanda de combustóleo. A nivel mundial el consumo de diesel en el transporte automotor crece más rápidamente que el consumo de gasolina. Las razones para éste cambio incluyen la diferencia notable entre el precio del diesel y el de la gasolina y la mayor eficiencia energética del motor de diesel, con el cual se reduce el consumo en un 25%<sup>[1]</sup>. En Colombia la creciente demanda de diesel ha sobrepasado la capacidad de refinación de ECOPETROL, por lo que se ha venido importando el 5% del consumo interno del país. La sobreoferta de combustóleo se atribuye a las estrictas legislaciones ambientales y a la mayor disponibilidad de gas, el cual es un sustituto energético más limpio y económico. Es por esto que las refinerías de baja o media conversión como ECOPETROL enfrentan problemas para vender los excedentes de combustóleo.

Ante los problemas asociados al calentamiento global, las autoridades ambientales son más rigurosas. Las exigencias ambientales incluyen reducciones en: el uso de MTBE (methyl tertiary butyl eter), en las

emisiones de bencenos en las gasolinas y en la cantidad de azufre tanto en la gasolina como en el diesel <sup>[1]</sup>.

La inclusión de los crudos pesados en las dietas a las refinerías, debido a las limitaciones en la oferta mundial de crudos livianos y medios, dificulta el cumplimiento de las legislaciones ambientales, reduce la capacidad de producción de gasolina y diesel y conlleva a problemas de corrosión, debido a que estos crudos son más ácidos. Usualmente entre más pesado sea el crudo, su concentración de azufre es mayor. Los crudos colombianos presentan concentraciones de azufre más altas de lo usual. Por ésta razón el azufre en el diesel regular cuyo valor es 4500 ppm, está muy alejado de las exigencias ambientales a nivel mundial en la cuales las concentraciones de azufre son del orden de 15 ppm. Se estima que solo después del 2010 ECOPETROL tendría la tecnología adecuada para reducir las concentraciones de azufre en el diesel a valores de 300 ppm.

Las limitaciones de calidad de los crudos Colombianos unidas a las limitaciones de capital, no permiten que la producción en las refinerías de Barrancabermeja y Cartagena de ECOPETROL S.A se ajuste a las necesidades de la demanda y cumpla con las exigentes especificaciones ambientales. Estas limitaciones han llevado a buscar alternativas económicamente atractivas, en donde se maximice la utilización de las tecnologías existentes en las refinerías. Teniendo en cuenta lo anterior, se planteó este trabajo de investigación a nivel piloto, el cual está dedicado a la evaluación de nuevas ventanas operacionales para las unidades DEMEX y viscorreductora.

Dentro de los aportes más importantes de éste trabajo se encuentran la evaluación de nuevos solventes para el desasfaltado del fondo de vacío del crudo mezcla, la determinación de las ventanas operacionales de las unidades DEMEX y viscorreductora, con las cuales se maximice la producción de diesel reduciendo la de combustóleo y la identificación de

las necesidades de adecuación de cada unidad comercial, para la implementación de éstas condiciones operacionales.

El libro se divide en los siguientes capítulos: Capítulo 1, se presenta la fundamentación teórica necesaria para conocer algunos conceptos básicos que se utilizan durante el desarrollo de éste trabajo. Capítulos 2 y 3, se describe la metodología experimental, se analizan los resultados obtenidos en cada planta piloto y se describen las necesidades de adecuación de las unidades comerciales para la implementación de los resultados.

## 1. FUNDAMENTACIÓN TEÓRICA

### 1.1 GENERALIDADES DE LOS FONDOS DE VACÍO.

Los crudos pesados y los fondos del barril presentan concentraciones significativas de contaminantes tales como vanadio (V), níquel (Ni), carbón Conradson (CCR), azufre (S) y nitrógeno (N). Estas sustancias causan limitaciones en los procesos catalíticos como <sup>[2]</sup>:

- El níquel se dispersa sobre la superficie de los catalizadores de FCC a manera de catalizador parásito y favorece las reacciones de transferencia de hidrógeno tales como deshidrogenación y coquización. Esta situación limita la capacidad de procesamiento de las plantas de FCC pues se sobrepasa la capacidad del compresor de gases para manejar la alta producción de livianos y la capacidad del soplador para suministrar el aire necesario al regenerador para quemar el coque depositado sobre el catalizador.
- El vanadio forma eutécticos con sodio lo cual le da mayor movilidad alcanzando la zeolita y destruyéndola al reaccionar con su estructura para quitarle oxígeno.
- El CCR significa coque sobre los catalizadores y esto limita la capacidad de procesamiento de carga por límites en el soplador del regenerador.
- El azufre implica mayor consumo de hidrógeno en las plantas de tratamientos. Adicionalmente, entre mayor sea la cantidad de azufre en la carga, mayor es la cantidad de azufre en los productos.
- El nitrógeno es un contaminante de los catalizadores de FCC.

## **1.2 DESASFALTADO CON SOLVENTES PARAFÍNICOS LIVIANOS O PROCESO DEMEX.**

El desasfaltado con solventes parafínicos livianos (SDA), tiene un papel dominante en la refinería de hoy, pues la tecnología se puede utilizar en una variedad de esquemas operacionales para el upgrading de crudos o fondos de vacío <sup>[3]</sup>. El procesar fondos de vacío mediante desasfaltado, diversifica las aplicaciones de dicho producto, debido a que favorece la remoción de metales como níquel y vanadio, obteniendo cargas sintéticas para procesos catalíticos ó para la producción de bases lubricantes. En el proceso se obtienen dos productos: el extracto (fase liviana) y el refinato (fase pesada). Las principales variables son la composición de la carga, la temperatura de rectificación y la relación solvente/carga <sup>[4]</sup>.

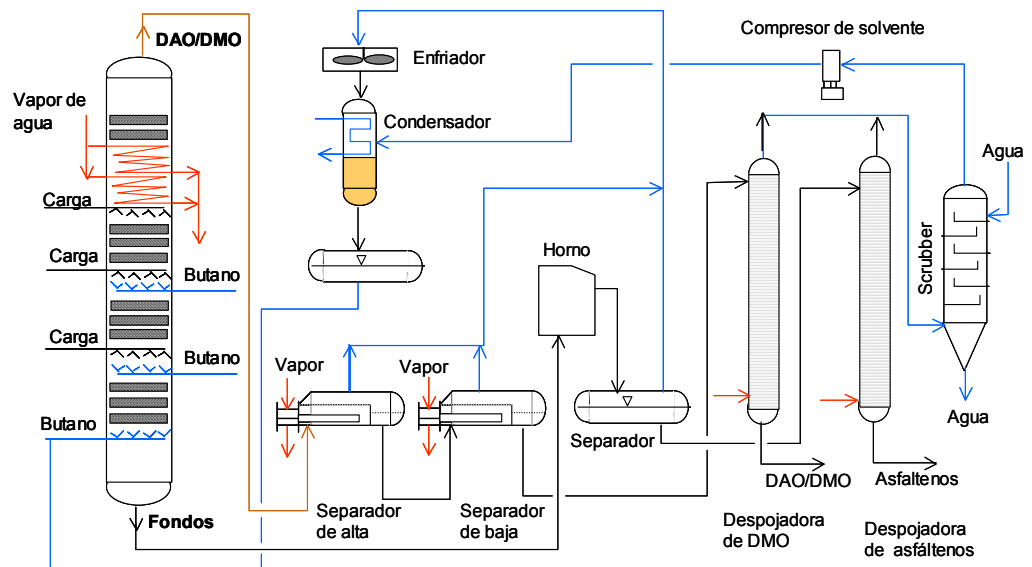
El desasfaltado se realiza en contracorriente en columnas de extracción líquido-líquido o en mezcladores seguidos de sedimentadores. Dependiendo del solvente empleado y de la calidad de los productos, se opera a temperaturas que van desde la 25°C hasta 130°C y con presiones desde 0.1 MPa hasta 5 MPa. La relación solvente - carga (S/C) está en un intervalo de 3 a 12 <sup>[4]</sup>.

El proceso inicia con el calentamiento de la carga hasta la temperatura de operación. La extracción se efectúa sometiendo la carga precalentada en contracorriente con el solvente en la columna de desasfaltado. El solvente lleva consigo el DMO y precipita el producto rico en metales (asfaltenos) llamado fondo DEMEX. La solución del DMO-solvente se rectifica en la parte superior de la columna y sale por la cima. La presión se reduce y entre al primer evaporador el cual es calentado con vapor de agua de baja presión, posteriormente se dirige al segundo evaporador calentado con vapor de alta presión. El DMO que sale del segundo

evaporador es llevado a la torre despojadora donde por la cima se extrae la mezcla solvente-vapor de agua y por el fondo el DMO [3-4].

El fondo DEMEX en solución con el solvente se calienta en un horno en donde se evapora la mayor parte del solvente. El solvente es comprimido y almacenado en tanques, para ser enviado nuevamente a la columna de desasfaltado. El remanente de solvente en los fondos, es retirado en una segunda columna despojadora. De allí, los fondos DEMEX son enviados al proceso de viscorreducción o directamente para la producción de combustóleo.

**Figura 1. 1.** Esquema del desasfaltado de fondos de vacío.



Fuente: Estudio de optimización de procesamientos de fondos del barril. Jesús Carrillo y Francisco Pantoja.

El proceso de desasfaltado ha tenido varias mejoras no solamente en la sección de extracción, sino que también la de recuperación del solvente. Esto se debe a que la principal desventaja del proceso de desasfaltado convencional es el gasto energético de la separación solvente-DMO, la

cual representa el 60% de los costos totales de operación. Para solucionar éste problema, se utiliza un sistema de recuperación de solvente en condiciones supercríticas (proceso ROSE) desarrollado por Kerr-McGee Co en 1954<sup>[5,6,10]</sup>.

Otros estudios realizados por investigadores del China State Key Laboratory of Heavy Oil han mostrado que también se puede realizar la extracción líquido-líquido a las condiciones supercríticas del solvente. Con ésta modificación en el proceso se logra una eficiencia energética mayor, se reduce la cantidad de solvente empleada y se mejora la separación de la fase asfáltica<sup>[7]</sup>.

### **1.2.1 Factores que afectan el rendimiento y calidad del aceite desasfaltado (DMO).**

**a. Composición de la carga**<sup>[3]</sup>. No todos los fondos de vacío son iguales en sus propiedades y composición. Entre más liviano es el crudo se presentan menores concentraciones de contaminantes en los fondos de vacío y por consiguiente en el DMO. Por ejemplo, al comparar los fondos de vacío de los crudos Caño Limón y Cusiana, se observa que el primero por ser un crudo más pesado presenta mayor rendimiento de fondos de vacío y a las mismas condiciones de extracción, DMO's más contaminados. Por esta razón, se recomienda realizar pruebas piloto para cada tipo de carga.

El punto inicial de ebullición (PIE) del fondo de vacío también influye en el proceso. Cuando el PIE es 420°C, el gasóleo pesado que corresponde a la diferencia en temperaturas de ebullición entre 560°C y 420°C, actúa como solvente. Este fenómeno incrementa los rendimientos pero reduce la calidad del DMO debido a que facilita la solubilidad de resinas y asfaltenos. Esto implica que una carga con PIE 500 °C se desasfalta con mayor dificultad que una carga con PIE 600 °C.

**b. Naturaleza del solvente.** La selección de solvente esta controlada por múltiples factores. El solvente debe tener una selectividad favorable para una buena separación y una alta capacidad de solvencia para reducir la cantidad de solvente requerida en el proceso. Adicionalmente, debe ser químicamente estable, de baja toxicidad, no-corrosivo, económico y fácil de recuperar <sup>[8,9]</sup>.

La solubilidad del DMO en el solvente es directamente proporcional a la masa molecular del solvente. Cuando se utiliza una mezcla de hidrocarburos, la solubilidad es aditiva en las proporciones de concentración de cada solvente en la mezcla. Entre más liviano es el solvente, menor es la cantidad de DMO producto, pero la calidad del DMO es superior. Así, el DMO producido por n-butano es siempre más viscoso, con mayor CCR y metales que el DMO producido a los mismos rendimientos con propano.

Para la producción de cargas a FCC el desasfaltado de fondos de vacío se realiza normalmente con butano. Esto se debe a que se incrementan los rendimientos de DMO en un 30 %, en comparación con el propano para los mismos niveles de contaminación.

El metano y el etano dificultan la condensación de los vapores de propano en el enfriador condensador. Adicionalmente, la presencia de livianos en el solvente sobrepresiona el sistema de contacto y de recuperación. Debido a ello el desasfaltado con propano no permite concentraciones de livianos superiores al 7 % m. La presencia de olefinas incrementa la solubilidad de resinas y asfaltenos y la contaminación del DMO. La ganancia en rendimientos por acción de las olefinas alcanza el 4 % m y su calidad se deteriora casi en el 50 % en lo referente a concentraciones de Ni, V, S y CCR. La presencia de azufre en el solvente facilita la corrosión de los equipos <sup>[2,4]</sup>.

**c. Relación Solvente /carga** <sup>[2,4]</sup>. Al mezclar los fondos de vacío con las primeras porciones de propano o butano todo el solvente se disuelve en los fondos de vacío. La cantidad de solvente necesaria para saturar la carga depende de su composición y de la temperatura de extracción. Entre mayor sea la concentración de resinas y asfaltenos en el fondo de vacío, menor será la cantidad de solvente necesaria para la saturación. Entre más baja sea la temperatura, mayor será la cantidad de solvente necesaria para saturar la mezcla. Al continuar adicionando solvente, aparece la segunda fase compuesta por solvente e hidrocarburos disueltos en ella.

A temperaturas cercanas a la temperatura crítica, el propano disuelve solo una porción limitada de hidrocarburos. De esta manera, se forma una fase superior saturada por hidrocarburos en el solvente, la cual se encuentra en equilibrio con la fase inferior conformada por asfaltenos y resinas. Para que se presente una separación clara entre las dos fases se requiere una relación S/C de por lo menos 3/1. En la práctica, se utilizan relaciones S/C superiores, debido a que se opera con temperaturas altas y bajo estas condiciones se reduce la solubilidad de los hidrocarburos en el solvente.

En general, a medida que aumenta la relación S/C, se reduce el contenido de contaminantes en el DMO y se incrementa su rendimiento. Sin embargo, éste aumento incrementa notablemente los costos energéticos.

**d. Temperatura.** En el proceso de extracción se controlan dos temperaturas: la de extracción y la de rectificación.

La temperatura de extracción o de solubilidad, garantiza que todos los compuestos de la carga que puedan ser parte del DMO, se solubilizan. La solubilidad del extracto en un solvente determinado, aumenta hasta una temperatura límite y disminuye notablemente cerca de la temperatura crítica. Por lo tanto, se debe operar entre la temperatura límite y la

temperatura máxima (temperatura crítica – 10°C) <sup>[9,11]</sup>. Para solventes conformados por parafinas iguales o superiores a C<sub>4</sub> se trabaja entre 90 y 95°C y para el propano entre 60 y 70°C.

La temperatura de rectificación es superior a la de extracción, con el fin de facilitar la precipitación de metales y asfaltenos y de esta manera reducir la cantidad de contaminantes en el DMO. Esta temperatura se encuentra entre 95 y 120°C para solventes superiores o iguales al C<sub>4</sub> y entre 78 y 87°C para el propano.

Cuando se utilizan sedimentadores en la sección de extracción, usualmente se trabaja con trenes de dos sedimentadores: el primer sedimentador cumple la función de extracción y el segundo la de rectificación <sup>[2]</sup>.

**e. Presión.** El efecto de la presión es despreciable siempre y cuando la presión de trabajo esté por encima de la presión de vapor del solvente, para asegurar que éste se encuentre en fase líquida <sup>[9]</sup>.

**f. Tiempo de residencia.** Para que los asfaltenos floculen y puedan precipitar existe un tiempo de inducción que varía entre 10 y 15 minutos. Para relaciones solvente/carga superiores a 4, la precipitación total de los asfaltenos ocurre en 45 minutos <sup>[9]</sup>.

### **1.3 CRAQUEO TÉRMICO.**

#### **1.3.1 Tecnologías de craqueo térmico.**

##### **1.3.1.1 Viscorreducción.**

La Viscorreducción es un proceso de craqueo térmico suave que se lleva a cabo en fase líquida. Es empleado para reducir la viscosidad de las

fracciones pesadas del petróleo, para obtener fracciones de mayor valor agregado que la carga original y reducir el rendimiento de fondos <sup>[2,12,13]</sup>.

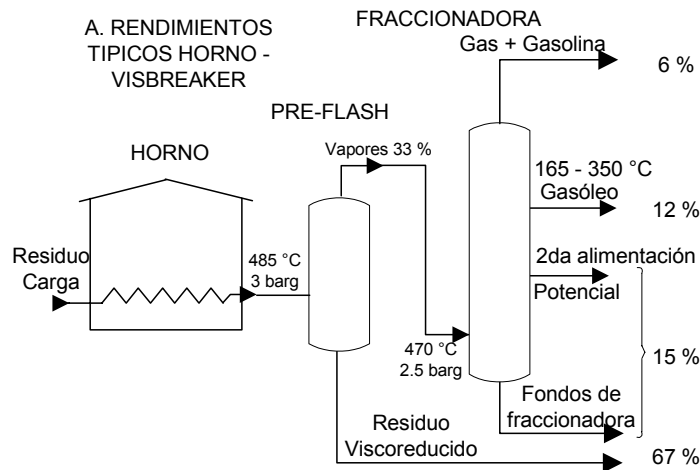
El proceso consiste en someter una carga compuesta por hidrocarburos pesados de cadena larga, a condiciones severas de temperatura y tiempo de residencia hasta provocar ruptura térmica de las moléculas, a partir de las cuales se generan productos livianos y gasóleos <sup>[3-22]</sup>. Normalmente, las unidades de viscorreducción se alimentan con los residuos procedentes de las unidades de destilación atmosférica, de destilación al vacío o de las unidades de desasfaltado (fondos DEMEX), los cuales se caracterizan por ser fracciones de gran viscosidad, con alta relación carbono-hidrógeno y un elevado contenido de contaminantes metálicos y azufre <sup>[14,15]</sup>.

Las variables principales de operación son la temperatura de reacción y el tiempo de residencia. De acuerdo con esto, el proceso de viscorreducción puede llevarse a cabo, bien calentando la alimentación a temperaturas elevadas en un horno, con tiempos de residencia muy bajos y enfriamiento de la corriente de salida o calentando la alimentación en el horno hasta una temperatura un poco más baja y permitiendo cierto tiempo de residencia en una cámara de reacción situada a la salida del horno con el objetivo de finalizar el craqueo en el mismo <sup>[16]</sup>. Estas dos tecnologías reciben el nombre de conversión térmica en tubos de horno y conversión térmica en cámara o soaker, respectivamente.

- **Viscorreducción en tubos de horno (“coils”).** En ésta tecnología, el craqueo térmico 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 ( $T > 450\text{ °C}$  ( $842\text{ °F}$ )) 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 kW/m<sup>3</sup>.h. La figura 1.2, ilustra el proceso de conversión térmica en tubo de horno.

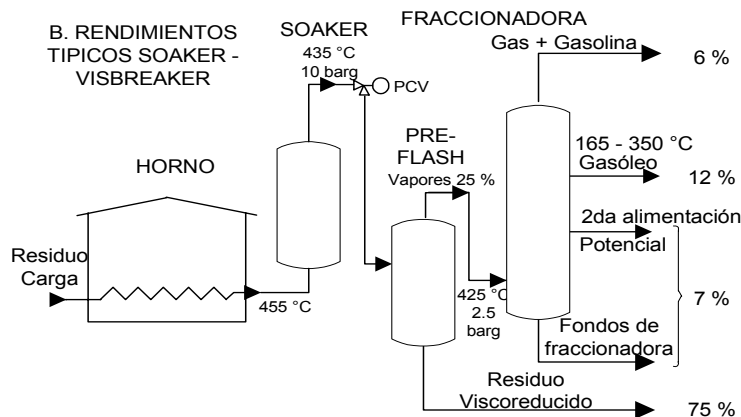
**Figura 1. 2.** Esquema del Proceso de viscorreducción en tubos de horno (“coils”)<sup>[17]</sup>



Fuente: Seminario de AXENS. Unidad Viscoreductora: Modernización con Soaker.

- **Viscorreducción en soaker ó Cámara de Reacción.** En ésta tecnología, el craqueo térmico 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 del horno y termina en una cámara de reacción. La cámara, está orientada a incrementar el tiempo de contacto y a reducir el retromezclado para disminuir las reacciones de segundo orden. El tiempo de residencia en la cámara es de 10 a 20 minutos.

**Figura 1. 3.** Esquema del Proceso de Viscorreducción en Cámara de Reacción ó soaker<sup>[17]</sup>



Fuente: Seminario de AXENS. Unidad Viscorreductora: Modernización con Soaker.

**1.3.1.2 Tecnologías DTC** <sup>[18,19]</sup>. Las tecnologías DTC (“Distillation thermal conversion” y “Deep thermal conversion”) son aplicaciones de la viscorreducción y aparecen en los años 60’s como resultado de la experiencia de la tecnología de viscorreducción con “soaker” de la Compañía Shell Global Solution.

La carga para estos procesos normalmente son mezclas de gasóleos vírgenes (atmosféricos y de vacío) y gasóleos de viscorreducción, los cuales son mezclados en un tambor de carga y dirigidos al horno DTC donde alcanzan la temperatura de craqueo (480°C). Posteriormente, la corriente parcialmente craqueada es dirigida al “soaker” donde ocurre la mayor parte del cracking térmico bajo condiciones controladas. La conversión se maximiza controlando la temperatura, el tiempo de residencia (8 min) y la presión de operación (1013 KPa) <sup>1</sup>. El efluente del “soaker” es llevado a la fraccionadora atmosférica donde se obtiene gas, “LPG”, nafta (que puede enviarse a FCC), diesel y fondos, ésta última

<sup>1</sup> Condiciones de operación propuestas por el Instituto Francés del Petróleo

fracción es llevada a una torre de destilación al vacío donde se recuperan los gasóleos y fondos de vacío.

El proceso Distillation Thermal Conversion carga gasóleos con intervalo de ebullición entre 350-520°C produciendo una conversión típica del 25%, definida como el %m de productos con Temperatura de ebullición <165 °C, con la siguiente distribución de material craqueado:

**Tabla 1.1.** Distribución de productos

FRACCIONES	CONVERSIÓN
C <sub>4</sub> – gases, inertes (H <sub>2</sub> , H <sub>2</sub> S)	1/3 * conversión = 8,3%
C <sub>5</sub> – 165 °C naftas	2/3 * conversión = 16,7%
165 – 482 °C diesel y	2 * conversión = 50,0%
482 °C+ Fondos	25% como resultado del balance

Fuente: Thermal cracking processes course; Cartagena 2002

El gasóleo no convertido es recuperado en las torres de la sección de separación de productos y dirigido nuevamente al proceso, ésta corriente se denomina gasóleo de reciclo.

Las dos tecnologías DTC poseen configuración operativa igual, diferenciándose principalmente en las condiciones de severidad, la cantidad de destilados y la estabilidad de los fondos. La tecnología “Deep Thermal Conversion” opera con unos límites de severidad mayores que la tecnología “Distillation Thermal Conversion” obteniéndose una mayor producción de gases, nafta y diesel y una menor producción de gasóleos y fondos. El fondo obtenido es un líquido residual inestable, referido como coque líquido, el cual es utilizado como combustible o para producir productos especiales para petroquímica por medio de la gasificación.

**1.3.2 Severidad del craqueo térmico.** La combinación de temperatura de reacción y del tiempo de residencia define la severidad del proceso. Éste término, usualmente cualitativo, se refiere al grado de conversión

obtenido en la descomposición térmica de la carga <sup>[20]</sup>. La severidad o factor de calentamiento se puede expresar como:

$$S = \theta \frac{k_{(T)}}{k_{(427^{\circ}C)}} \quad [1]$$

Donde:

S = Factor de calentamiento o severidad.

$\theta$  = tiempo de residencia, [s].

$K_{(T)}$  = constante de reacción a la temperatura T, [ $s^{-1}$ ].

$K_{(427^{\circ}C)}$  = constante de reacción a 427°C, [ $s^{-1}$ ].

Se tienen tres grados de severidad: bajo, medio y alto. La severidad baja, oscila en el rango de 4 a 7 minutos, la severidad media entre 7 y 10 minutos y la alta entre 10 y 13 minutos. Severidades inferiores a 4 minutos, implican bajas conversiones mientras que superiores a 13 minutos conducen a un fondo inestable y de mayor viscosidad que la carga inicial <sup>[21]</sup>.

La severidad máxima se define como la temperatura y tiempo de residencia a la cual se obtiene la máxima producción de gasolina y un residuo estable, que pueda mezclarse con diluyentes para producir combustóleos de óptima calidad. Se determina por medio de pruebas a nivel piloto en las cuales se estudian dos casos <sup>[2,22]</sup>:

- *Severidad máxima permisible por tiempo de residencia:* Estas pruebas se realizan variando el tiempo de residencia en intervalos previamente establecidos, a una temperatura de reacción constante.

Con el incremento del tiempo de reacción se aumentan los destilados, gases y coque, y se reduce la producción de fondos. Este tiempo

depende de la geometría del reactor, de los flujos volumétricos de los hidrocarburos en fase líquida y gaseosa y del flujo de vapor de agua adicionado al sistema de reacción [2]. La expresión para determinar el tiempo de reacción a nivel piloto es:

$$\tau = \frac{V}{Q_1 + Q_2 + Q_3} \quad [2]$$

Donde:

V: Volumen del reactor [mL].

$Q_1, Q_2, Q_3$  : Flujo volumétrico de vapor de agua, del hidrocarburo en fase líquida y del hidrocarburo en fase gaseosa respectivamente [ mL/s].

- *Severidad máxima permisible por temperatura de reacción*: Estas pruebas son desarrolladas fijando el tiempo de residencia y variando la temperatura de reacción en cada corrida [2].

**1.3.3 Estabilidad del fondo viscorreducido.** La estabilidad se define como la resistencia que presenta el fondo viscorreducido a la floculación de los asfaltenos. Cuando la conversión obtenida durante el proceso térmico sobrepasa cierto límite, se dificulta mantener los asfaltenos y otros materiales más pesados en dispersión, por lo tanto, se produce la precipitación de estos compuestos, obteniéndose un fondo inestable [23].

Debido a que la mayor limitación del proceso de viscorreducción es la inestabilidad del fondo, se deben realizar pruebas que permitan determinar éste parámetro, para obtener las condiciones de operación que garanticen la máxima conversión y al mismo tiempo la estabilidad del fondo. Las pruebas más utilizadas son: Prueba Mérito, P-Value y titulación de Heithaus.

- *Prueba Mérito*. Es una prueba desarrollada por el Instituto Francés del Petróleo (IFP), que consiste en evaluar la solubilidad de los asfaltenos en compuestos aromáticos y su precipitación en compuestos parafínicos, mediante una cromatografía de papel. Se determina por medio de la cantidad de o-xileno, necesaria para solubilizar los asfaltenos presentes en el fondo viscorreducido. Este parámetro se calcula por medio de la ecuación 3 <sup>[18]</sup> y los límites de aceptación se encuentran en la tabla 1.2:

$$MERITE = \frac{\%Vol.Xilenemáx.}{10} \quad [3]$$

**Tabla 1. 2.** Valores Prueba Mérito<sup>[18]</sup>.

ESTABILIDAD DEL FONDO	LÍMITES
Estable	6-7
Al borde de la estabilidad	8
Inestable	>8

Fuente: SHELL. Thermal Cracking Processes Course.

- *P-Value*. Es una medida del estado de peptización (floculación o aglomeración coloidal) de los asfaltenos presentes en una muestra y se calcula por la relación <sup>[18]</sup>:

$$P = 1 + X \quad [4]$$

Donde: X = Mililitros de cetano (n-hexadecano) usados por gramo de muestra, antes de que ésta se vuelva inestable, por la floculación de los asfaltenos.

El parámetro P-value es la relación entre Po y Fr<sub>máx</sub>. Se define Po como la aromaticidad disponible o poder de peptización de los maltenos y Fr<sub>max</sub> como la aromaticidad requerida para mantener los asfaltenos en solución. La estabilidad del fondo se determina así:

**Tabla 1. 3.** Parámetros de estabilidad según la relación  $Po/Fr_{m\acute{a}x}$  <sup>[18]</sup>

PO / FRMÁX	ESTABILIDAD DEL FONDO
>1	Estable
<1	Inestable
= 1	Pratio

Fuente: SHELL. Thermal Cracking Processes Course.

- *Titulación de Heithaus.* Consiste en la titulación de un crudo o de sus fondos con una solución de prueba formada por iso-octano y o-xileno. Los parámetros de Heithaus se determinan de la siguiente forma <sup>[2, 24,30]</sup> :

-  $P_a$  (Peptizabilidad de asfáltenos): Indica la cantidad de asfáltenos peptizables.

$$P_a = 1 - Fr_{max} \quad [5]$$

-  $P_o$  (Poder de solvencia de los maltenos):

$$P_o = Fr_{max} * \frac{1}{C_{min}} + 1 \quad [6]$$

Donde  $C_{min}$  es la proporción de residuo con respecto al titulante (iso-octano) a la que los asfáltenos comienzan a precipitar.

-  $P$  (Compatibilidad global del fondo): Indica la compatibilidad general del sistema. Un  $C_{min}$  más grande indica un sistema menos compatible ( $P$  más pequeño).

$$P = \frac{P_o}{1 - P_a} = \frac{1}{C_{min}} + 1 \quad [7]$$

- Índice de coquización: Representa el comienzo de la inestabilidad del crudo. Algunos estudios indican que una proporción cerca de 1 indica que un sistema es relativamente estable.

$$IC = \frac{P_a}{C_{\min}} \quad [8]$$

#### 1.3.4 Química del craqueo térmico.

Debido a la gran complejidad y al elevado número de estructuras y especies químicas presentes en un crudo o en sus fracciones pesadas, se producen simultánea y secuencialmente un gran número de reacciones químicas de ruptura <sup>[25]</sup>. Por esto, no ha sido posible explicar con precisión el mecanismo de reacción de los procesos de ruptura térmica.

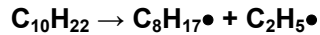
En términos generales se puede definir una jerarquía para las reacciones de craqueo de hidrocarburos, de la más reactiva a la menos reactiva, así <sup>[20]</sup>:

Parafinas>Olefinas lineales>Naftenos>Olefinas cíclicas>Aromáticos.

La craqueabilidad de un hidrocarburo tiende a incrementarse con el peso molecular, debido a que al aumentar el peso molecular de un hidrocarburo, aumenta su número de enlaces, y con esto, su posibilidad de reaccionar ante procesos térmicos <sup>[20]</sup>.

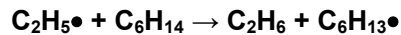
Durante la ruptura térmica de hidrocarburos se presentan reacciones primarias y secundarias <sup>[26]</sup>.

**a. Primarias.** Es la descomposición de hidrocarburos de mayor peso molecular a moléculas más pequeñas, cuyo rompimiento procede por un mecanismo de radicales libres, según la reacción:

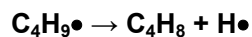
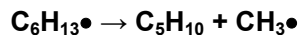


Estos radicales son especies altamente reactivas con un periodo de vida muy corto y no se encuentran en los productos, según su tamaño y las condiciones de operación, pueden presentarse las siguientes reacciones:

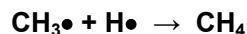
- *Reacciones con otros hidrocarburos:* Los radicales más pequeños, (hidrógeno, metil, etil), son más estables que los radicales de cadena larga y pueden atrapar átomos de hidrógeno para formar un hidrocarburo saturado y un nuevo radical.



Descomponerse a olefinas y pequeños radicales:



Combinarse con otros radicales libres para terminar la cadena de reacción:



Reaccionar con venenos catalíticos o con la superficie de metales los cuales también terminan la cadena de la reacción.

**b. Secundarias.** Son principalmente reacciones de polimerización y condensación, las cuales no son satisfactoriamente explicadas por el

mecanismo de radicales libres. Otras reacciones como ciclización, alquilación e isomerización también tienen lugar.

**1.3.5 Cinética del craqueo térmico.** El proceso de conversión térmica de una mezcla de hidrocarburos, normalmente se describe como una reacción de primer orden, la cual depende solamente del tiempo de residencia y de la temperatura de reacción <sup>[20]</sup>:

$$K = \frac{1}{\tau} \ln \left( \frac{1}{1-X} \right) \quad [9]$$

Donde:

- K es la constante cinética, 1/s.
- X es la suma de los rendimientos de gas, nafta y diesel.
- $\tau$  es el tiempo de residencia, s

Por medio de la Ley de Arrhenius, se puede expresar la relación entre la constante de velocidad y la temperatura de reacción<sup>[2]</sup>:

$$K = K_0 e^{-E_a/RT} \quad [10]$$

Donde:

- $E_a$  : Energía de activación, Kcal/mol.
- $K_0$  : Constante empírica.
- T : Temperatura a la salida del horno, °C.
- R: Constante universal de los gases.

**1.3.6 Formación de coque.** En forma paralela a las reacciones de craqueo de los hidrocarburos pesados, ocurren reacciones con formación de coque que dan origen a depósitos de éste material, en la superficie interna de los tubos del horno <sup>[27,28]</sup>. Estos depósitos provocan dos efectos indeseables:

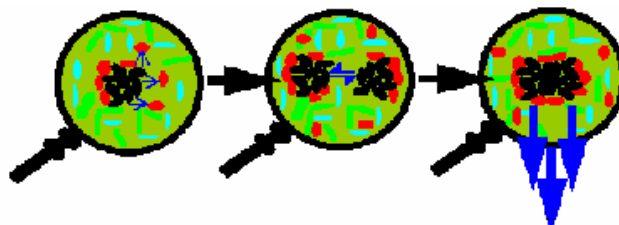
- Reducción de la sección transversal de los tubos, con el consecuente incremento de la velocidad del fluido, reducción del tiempo de residencia y aumento en la caída de presión en el horno. Para contrarrestar estos efectos, es necesario aumentar gradualmente la presión de carga al horno y la temperatura de operación <sup>[25]</sup>.
- Generación de una resistencia térmica adicional que provoca la necesidad de aumentar la temperatura de la superficie metálica de los tubos del serpentín, con el fin de mantener el flujo térmico para la absorción de calor requerido por el fluido, calor sensible para aumentar la temperatura, calor latente para la vaporización que se presenta y calor para las reacciones endotérmicas de craqueo <sup>[25]</sup>.

#### **1.3.6.1 Factores que influyen en la formación de coque.**

El estudio de la química de la ruptura térmica, permite plantear diferentes factores que influyen en la formación de coque y que tienen como punto de partida el carácter precursor de coque de los asfáltenos <sup>[29]</sup>. Los factores planteados han sido:

**a. Craqueo de los asfáltenos.** Los asfáltenos son sometidos a diferentes reacciones de descomposición térmica. Es posible que los asfaltenos en su primera etapa de craqueo, temperaturas alrededor de los 800°F (427°C), presenten reacciones de dealquilación, en los enlaces de átomo de carbono de un anillo con el átomo de carbono de una cadena alquílica o arílica. Lo anterior conducirá a que los asfáltenos se separen de las resinas y aceites y es probable que ésta desestabilización del sistema coloidal genere la formación de depósitos de asfáltenos <sup>[2,31,32]</sup>.

**Figura 1. 4.** Agregación, crecimiento y floculación de los asfaltenos: fracciones livianas ●, ceras parafínicas ●, aromáticos ●, resinas ● y asfaltenos ● [33].



Fuente: <http://tigger.uic.edu/~mansoori/Asphaltene.Molecule.html>

En una segunda etapa del craqueo y a temperaturas superiores a 860°F (460°C), los radicales libres originados de naturaleza alquílica se unirán con otros produciendo gases livianos y compuestos oleofínicos. Estos últimos pueden presentar reacciones de ciclización para convertirse en especies nafténicas, las cuales reaccionan con radicales arílicos para formar nuevas moléculas de asfaltenos. El asfalteno dealquilizado, se une a compuestos de su misma naturaleza a través de reacciones de ciclización. A temperaturas de 900°F (482°C), el craqueo se acentúa en las reacciones de deshidrogenación y condensación principalmente en los asfaltenos, conduciendo a la formación de coque [31,34, 35].

**b. Acción catalítica del níquel.** El níquel está presente en los asfaltenos de la carga, formando complejos porfirínicos. Investigaciones en craqueo catalítico, muestran que el níquel actúa como acelerador de reacciones de deshidrogenación, polimerización y condensación, además, absorbe radicales de hidrógeno libre por quimisorción y a las condiciones de severidad de la viscorreducción no se remueve, a diferencia del vanadio y azufre, lo cual favorece su acción catalítica en la conversión de asfaltenos a coque [2, 34, 36].

**c. Composición química de la carga.** La carga a los procesos térmicos no debe contener residuos de carbón, ya que estas partículas al estar suspendidas en el fluido, pueden sedimentar o servir como medio de difusión de sustancias ensuciantes que se depositan en la superficie del tubo. Por lo tanto, si se presentan, se deben mantener en suspensión modificando la polaridad o el pH del medio <sup>[2]</sup>.

**d. Precipitación de compuestos orgánicos.** Como consecuencia de la vaporización progresiva del fluido dentro de los tubos se produce inestabilidad de las micelas ocasionando precipitación de los compuestos aromáticos polinucleares que se forman por craqueo térmico <sup>[2]</sup>.

**e. Reacciones químicas entre varias especies.** Los residuos pesados pueden aglomerarse y crear materiales insolubles que se adhieren a la superficie del tubo, sedimentan en las zonas de baja velocidad, convirtiéndose en catalizadores que promueven reacciones químicas entre las sales formadas <sup>[2]</sup>. Se debe tener en cuenta que los dos primeros factores involucran mecanismos primarios de formación de coque, mientras que los últimos se relacionan con el movimiento de las especies ensuciantes sobre la superficie de los tubos.

## 2. METODOLOGÍA EXPERIMENTAL

Este capítulo contiene la descripción de la materia prima, de los equipos y de los procedimientos empleados para el desarrollo de éste estudio.

### 2.1 CARACTERIZACIÓN FISCOQUÍMICA DE LA CARGA A LA UNIDAD DEMEX.

El estudio del solvente y la determinación de las ventanas operacionales de la planta piloto DEMEX, se realizó con el fondo de vacío proveniente del crudo mezcla. En la tabla 2.1 se presentan los análisis realizados a éste fondo de vacío y en el anexo A una breve descripción de algunos de ellos.

**Tabla 2. 1.** Pruebas para la caracterización fisicoquímica del fondo de vacío del crudo mezcla.

<b>Análisis</b>	<b>Norma</b>	<b>Unidad</b>
Densidad @15°C	ASTM D70/D4052	gr/ml
Residuo de carbón micro	ASTM D4530	%m
Azufre	ASTM D4294/ D1552	%m
Vanadio	ASTM B5863	ppm
Níquel	ASTM B5863	ppm
Insolubles en n-pentano	UOP 99	%m
Insolubles en n-heptano	ASTM D3279	%m
Viscosidad (2 temperaturas)	PTE 119008	cp
Nitrógeno Básico	UOP 269	%m
Nitrógeno Total	ASTM D3228	ppm
Penetración	ASTM D5	mm/10
Aromáticos	ICP PTE 114.357 BASADO EN SMS 2783	%m
Destilación Simulada	ASTM D5480	%m
Análisis SARA	ASTM D2007	%m

## 2.2 SOLVENTES

En la tabla 2.2, se presentan algunas propiedades fisicoquímicas de los reactivos empleados para determinar la estabilidad de los fondos del DTC y el contenido de asfaltenos (insolubles en n-C7) en el fondo de vacío del crudo mezcla.

**Tabla 2. 2.** Propiedades fisicoquímicas de los reactivos empleados en el estudio.

Parámetro	n-heptano	Tolueno	i-octano	o-xileno
Fórmula	C <sub>7</sub> H <sub>16</sub>	C <sub>7</sub> H <sub>8</sub>	C <sub>8</sub> H <sub>18</sub>	C <sub>8</sub> H <sub>10</sub>
Masa, g/mol	100	92	114	106
d <sub>4</sub> <sup>20</sup>	0,68	0,87	0,692	0,882
Pureza, %v	99,75	99,5	99	99
Punto de ebullición, °C	98,42	110,62	99,2	144,41

### 2.2.1 Solventes empleados en el proceso DEMEX.

Para el desasfaltado del fondo de vacío del crudo mezcla se emplearon: Solvente DEMEX (n-butano/i-butano), solvente rico en pentanos, solvente rico en hexanos, n-heptano y mezclas de solvente DEMEX con n-heptano (31, 36 y 46%v de n-heptano).

El solvente DEMEX se muestreo en la unidad de balance de la refinería de Barrancabermeja (GCB) y su composición es:

**Tabla 2. 3.** Composición del solvente DEMEX.

Componente	%V
Propano	9.09
i-Butano	22.32
n-Butano	65.12
Olefinas	0.56
C5-C5+	1.81

El solvente rico en pentanos se obtuvo a partir del Apiasol, el cual es una mezcla de n-pentano e iso-pentano (73.8%v) y de hidrocarburos entre C<sub>6</sub> y C<sub>8</sub> (23.8%v). El fondo de vacío no fue desasfaltado con apiasol, debido a que corridas anteriores realizadas con los crudos pesados Castilla y san Fernando no mostraron repetibilidad, debido a que los rendimientos de DMO se reducían en aproximadamente 3%<sub>m</sub>, a medida que se reutilizaba el solvente. Con el fin de identificar la causa, se realizó el análisis PIANO del apiasol limpio (AN) y el apiasol después de ser utilizado en dos corridas (AU). Los análisis mostraron que el contenido de parafinas en el solvente reutilizado se incrementaba en un 3%<sub>v</sub>, el contenido de naftenos se reducía más o menos en la misma proporción y no había presencia de olefinas. Lo anterior se atribuye al amplio intervalo de temperaturas de ebullición que presenta el apiasol (ver tabla 2.4). Esto dificulta la condensación de dicho solvente en la planta piloto, sobretodo de los componentes más pesados, lo cual influye directamente en la variación de la composición del solvente recuperado y por lo tanto en los rendimientos de los productos del desasfaltado.

**Tabla 2. 4.** Destilación simulada del apiasol.

% V	°C
PIE	0
10	15.8
20	18.5
30	22.8
40	29.7
50	32.6
60	37.2
70	55.5
80	68
90	82.5
PFE	323.6

**Tabla 2. 5.** Análisis PIANO del apiasol limpio y el recuperado- corridas crudos Castilla y San Fernando.

%V	Castilla		San Fernando	
	AN	AU	AN	AU
<b>Parafinas</b>	38.456	41.509	39.012	41.494
<b>I-Parafinas</b>	52.488	51.551	51.465	50.007
<b>Aromaticos</b>	0.626	0.609	0.758	0.805
<b>Naftenos</b>	8.058	5.85	8.439	6.3
<b>Olefinas</b>	0.306	-	0.27	-

La caracterización fisicoquímica del solvente rico en pentanos se presenta en la tabla 2.6.

**Tabla 2. 6.** Caracterización del solvente rico en pentanos obtenido a partir del apiasol.

Análisis	Unidad	Corriente
<b>Destilación simulada</b>		
PIE	°C	0
10%	°C	26.4
20%	°C	27.9
30%	°C	28.7
40%	°C	30.3
50%	°C	35.4
60%	°C	36.3
70%	°C	37.1
80%	°C	56.8
90%	°C	61.5
PFE	°C	85.4
% Recuperado	% v	100
<b>Análisis PIANO</b>		
Parafinas	% Peso	40.186
I-Parafinas	% Peso	55.595
Aromáticos	% Peso	0.345
Naftenos	% Peso	3.859
Olefinas	% Peso	0.014

El solvente rico en hexanos se muestreo en la unidad de especialidades de GCB. La destilación simulada y el análisis piano de ésta corriente se encuentran en la tabla 2.7.

**Tabla 2. 7.** Análisis PIANO y destilación simulada del solvente rico en hexanos.

Análisis	Unidad	Corriente
Densidad a 15 °C	g/mL	0.6694
Gravedad API	°API	79.8
Destilación simulada		
PIE	°C	47.2
10 %	°C	59.4
20 %	°C	60.5
30 %	°C	62.4
40 %	°C	64.1
50 %	°C	65.3
60 %	°C	68.6
70 %	°C	69.3
80 %	°C	69.9
90 %	°C	70.7
PFE	°C	81.1
% Recuperado	% v	100
Análisis PIANO		
Parafinas	% Peso	38.466
I-Parafinas	% Peso	49.791
Aromáticos	% Peso	0.019
Naftenos	% Peso	10.386
Olefinas	% Peso	1.338

## 2.3 EQUIPOS DE EXPERIMENTACIÓN.

### 2.3.1 Planta piloto de desasfaltado (DEMEX).

Esta planta fue diseñada para simular los procesos de las unidades DEMEX y DAP de la Refinería de Barrancabermeja, con el fin de profundizar en el conocimiento de los procesos de extracción líquido-líquido a condiciones de alta presión y temperatura <sup>[38,40]</sup>. La planta consta de:

- *Sección de carga.* Los fondos de vacío del crudo mezcla o parafínicos son calentados previamente a 120°C. Una vez fundidos, se vierten en un tambor de acero inoxidable calentado con vapor. El tambor se encuentra sobre una balanza para cuantificar la cantidad de carga suministrada a la columna.
- *Sección de solvente.* El solvente utilizado (propano, n-butano, i-butano, naftas livianas, n-pentano) es almacenado en un cilindro para GLP y en

dos tambores. Desde los tambores el solvente es enviado a la sección de mezcla de la planta, siendo previamente precalentado al pasar por el intercambiador de calor.

- *Sección de mezcla.* En esta sección se mezclan la carga y el solvente y se ajusta la temperatura de entrada a la torre contactora (generalmente 90°C). Esto se realiza por medio de un intercambiador – mezclador, el cual es un tubing enchaquetado de 3/8” de diámetro y 0.20 m de longitud, que posee interiormente una serie de aletas.

- *Sección de extracción.* La torre contactora tiene platos cónicos con ángulos de 45°, para facilitar la precipitación de los asfaltenos. Los platos presentan una perforación en el centro, a través de la cual pasa el eje del agitador y entre plato y plato hay un impeller.

Los impellers del fondo permiten una agitación longitudinal y transversal, mientras que los de la parte media y cima solo permiten una agitación transversal o radial. En la chaqueta de la torre se manejan flujos de agua y flujos de vapor con los cuales se controla la temperatura de operación del proceso.

La mezcla carga-solvente entra a la torre por la parte inferior. En ésta zona se desprende un conducto lateral que comunica el contactor con la sección de recuperación de solvente y un conducto por el fondo por donde son retirados los fondos DEMEX.

- *Sección de recuperación de solvente.* El producto liviano (DMO o DAO) junto con el solvente procedente de la torre contactora, pasa a través de un intercambiador y va a la zona de recuperación de solvente que se realiza en dos tambores. Estos tambores poseen internamente un ciclón-separador de solvente y producto, de tal manera que la carga entra al separador en forma tangencial formando un espiral hacia el fondo en donde se almacena el producto pesado, los solventes se evaporan y se

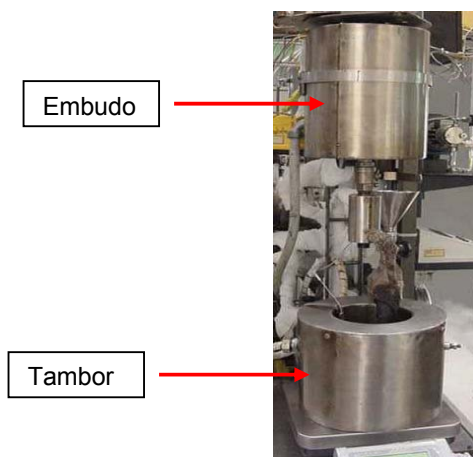
dirigen hacia la cima a un condensador y posteriormente a los tambores de solvente.

### 2.3.2 Planta piloto de viscorreducción-coquización.

En ésta planta se simulan los procesos de craqueo térmico que se presentan en las unidades de viscorreducción de las Gerencias de Barrancabermeja (GCB) y Cartagena <sup>[37]</sup>. La planta consta de:

- Sección de carga. La carga (fondos de vacío, fondos DEMEX ó crudos pesados) previamente calentada, es almacenada en el embudo de carga, el cual se mantiene a una temperatura de 60°C.

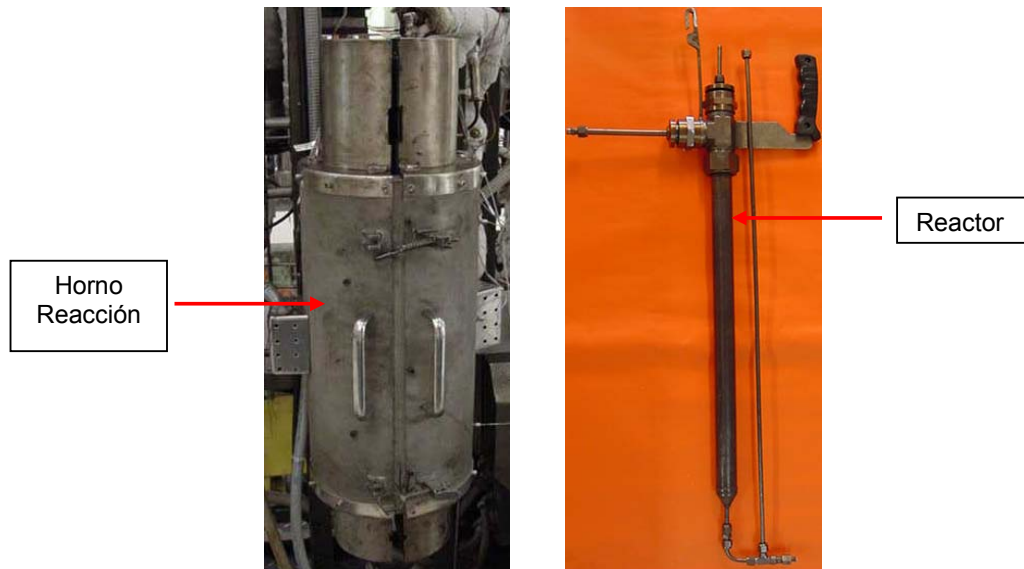
**Figura 2. 1.** Sección de carga.



- *Sección de reacción.* La carga precalentada en la sección de carga, es bombeada hacia el horno-reactor, mediante una bomba tipo pistón cuya capacidad de bombeo varía entre 0-85 g/min.

Para el control de la temperatura del horno-reactor, se dispone de termocuplas tipo K ubicadas en las zonas superior, media e inferior de éste. Cuando se alcanza la temperatura de reacción en el horno-reactor, se carga e inicia la descomposición o craqueo térmico.

**Figura 2. 2.** Sección de reacción.



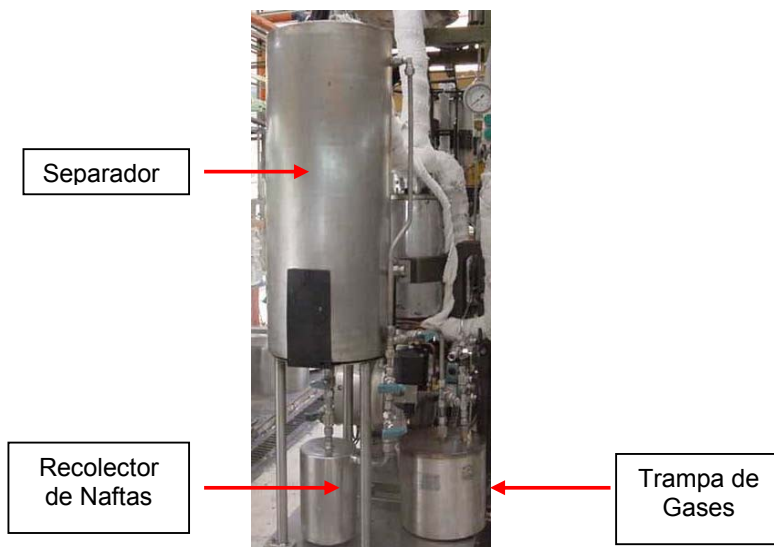
- *Sección de recuperación de productos.* El efluente del reactor se envía a un tambor donde se realiza la separación por vaporización instantánea. Los productos son una corriente liviana (naftas y gases) que pasa a un condensador y una corriente pesada (gasóleos y fondos) que se acumula dentro del separador hasta el final de la corrida.

La nafta proveniente del condensador, se recolecta por el fondo en un tambor de acero inoxidable de 1L de capacidad. Los gases, los cuales salen por la cima, son llevados a un tanque de neutralización con soda, debido a su alto contenido de ácido sulfhídrico. El gas es medido por medio de un equipo, el cual registra el volumen (en litros) producidos durante la corrida.

**Figura 2. 3.** Horno de vapor recalentado.



**Figura 2. 4.** Sección de recuperación de productos.



- *Sección de carga de aditivos.* Esta sección es utilizada cuando se desea adicionar algún aditivo a la carga inicial y consta de recipientes de vidrio aforado cuya capacidad es de 0,25 L y que cuentan con una válvula reguladora la cual permite el flujo, por medio de una bomba de tipo pistón, hacia el tambor de carga.

En el procesamiento del fondo de vacío del crudo mezcla no se utilizó ésta sección, debido a que no se adicionó ningún tipo de aditivo.

La tabla 2.8 muestra las condiciones de temperatura a las cuales se operan los equipos, para el procesamiento de los crudos en la planta piloto de viscorreducción.

**Tabla 2. 8.** Condiciones de operación de los equipos de la planta piloto de viscorreducción.

Variable	Condiciones de operación			
	DMOC4	DMOC6	DMOC6+GOP	GOP
Temperatura del embudo de carga, °C	75	120	60	30
Temperatura del tambor de carga, °C	80	120-125	65	30
Temperatura del separador, °C	200	205	210	180-200
Temperatura del condensador, °C	5	5	5	5
Temperatura en el cabezal de la bomba de carga, °C	80	100	60	50

### 2.3.3 Contactor enchaquetado con agitación.

Es un recipiente de vidrio aforado, de capacidad 1,2 L, provisto de un agitador eléctrico y recubierto por una chaqueta por la cual fluye aceite caliente, proveniente de un baño.

### 2.3.4 Extractor Soxhlet.

El extractor Soxhlet se compone de un balón de 500 ml con dos boquillas, de un condensador y un portamuestras con un diámetro de 60mm y una altura de 200 mm.

Para llevar a cabo la extracción, el solvente se carga al balón el cual se encuentra dentro de una manta de calentamiento. Los vapores de solvente generados ascienden por el ducto de 10 mm del portamuestras, desde el balón hasta el condensador, el cual se encuentra en la parte superior del portamuestras.

El portamuestras posee un sifón de 5 mm de diámetro, que parte de la base, asciende hasta 29 mm por debajo de la entrada del ducto de vapores y desciende en forma de tubo concéntrico hasta la boquilla del balón de solvente. En el portamuestras, se almacena un volumen de solvente, el cual se descarga automáticamente hacia el balón, cuando el nivel alcanza la parte alta del sifón.

La muestra a procesar es deposita en un dedal. El dedal debe permitir sólo el paso de los compuestos solubles. La temperatura de calentamiento del solvente debe ser tal que permita una ebullición lenta, garantizando una velocidad de una a dos gotas por segundo de solvente provenientes del condensador.

Este equipo se utilizó para lavar con n-heptano los heptano-asfáltenos del fondo de vacío del crudo mezcla, obtenidos en el contactor enchaquetado.

### **2.3.5 Rotaevaporador.**

Este equipo se utiliza para retirar compuestos livianos tales como solventes, sin sobrecalentar la muestra, evitando que se transforme por acción de la temperatura.

El rotaevaporador consta de un balón de 500 ml de capacidad, un baño de calentamiento, un condensador de 150 mm de diámetro y 300 mm de altura, un balón recolector de condensado de 500 ml de capacidad, una bomba de vacío y un controlador de velocidad de rotación del balón, de vacío y de temperatura del baño de calentamiento.

La muestra a procesar se deposita en el balón sumergido en el baño (en un ángulo de 45° con respecto a la horizontal), el cual se comunica con el condensador vertical por medio de un engranaje que permite que rote sobre su eje y garantiza sello para mantener el vacío. El recolector de condensados está localizado en la parte baja del condensador y a una altura que no permite que los condensados retornen al balón sumergido en el baño.

El proceso se realiza a unas condiciones de temperatura, velocidad de rotación y vacío, determinadas por el tipo de solvente que se desea

separar. Los vapores se condensan y descienden hasta el balón recolector.

**Figura 2. 5.** Rotaevaporador.



## **2.4 CORRIDAS EN PLANTA PILOTO**

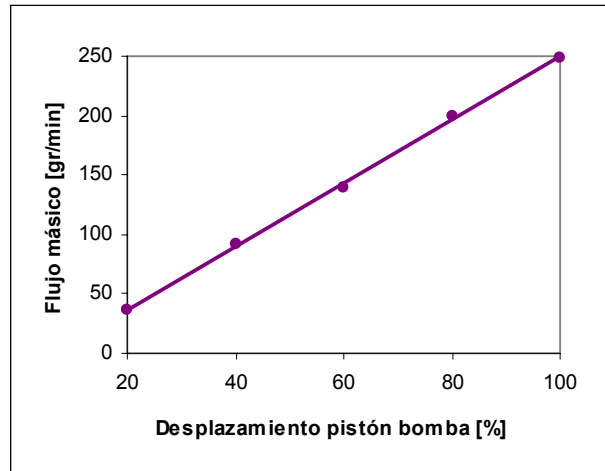
### **2.4.1 Calibración de las bombas de las plantas DEMEX y VR.**

La calibración de la bomba tiene por objeto establecer las condiciones flujo de la carga. Este procedimiento se realizó en las plantas DEMEX y Viscorreductora así:

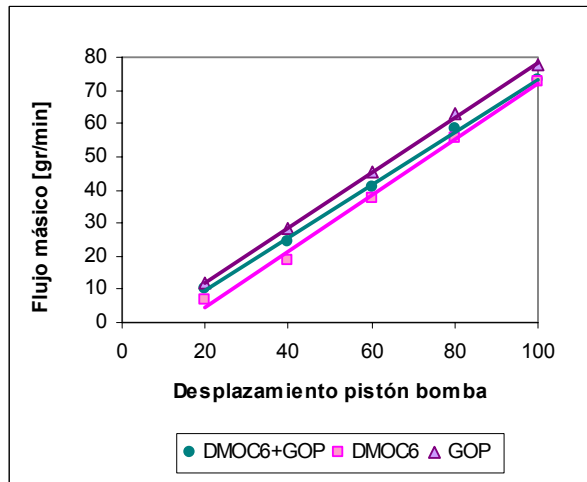
1. Se pesó un recipiente para la recepción de muestra.
2. Se fijó un desplazamiento de la bomba.
3. Se recogió la cantidad de carga bombeada en un lapso de tiempo establecido, a través de la válvula de purga y se pesó.
4. Se registró el consumo de carga por medio de la diferencia de peso dada por la balanza.

Las figuras 2.6 y 2.7 muestran las gráficas de calibración de las bombas, en función del desplazamiento del pistón de la bomba y del flujo másico de carga.

**Figura 2. 6.** Calibración de la bomba DEMEX para el procesamiento del Fondo de Vacío-GCB.



**Figura 2. 7.** Calibración de la bomba VR para el procesamiento de DMOC6, DMOC6+GOP y GOP.



Las ecuaciones que describen las gráficas presentadas anteriormente son:

**Tabla 2. 9.** Correlaciones entre el flujo másico de carga y el desplazamiento del pistón de las bombas de las plantas DEMEX y VR.

Carga	Ecuación	r <sup>2</sup>
Fondo de vacío	$y = 2.645x - 4.3$	0.9984
DMO	$y = 2.665x - 16.7$	0.9992
DMOC6	$y = 0.8425x - 12.4$	0.995
GOP	$y = 0.8325x - 4.8$	0.9995
DMOC6+GOP	$y = 0.8x - 6.6$	0.9988

#### 2.4.2 Balances de materia.

El balance de materia de una corrida en planta piloto debe estar entre el 95% y 100%. Para realizar el balance se debe conocer:

- Peso neto de la carga procesada (fondo de vacío ó DMO).
- Peso de los productos: DMO, fondo DEMEX, gases, nafta, diesel, gasóleos y fondos VR.

Conocidos los pesos de cada uno de los productos, se calculan los rendimientos de la siguiente manera:

$$\% \text{producto} = \frac{W_{\text{producto}}}{W_{\text{carga}}} * 100 \quad [11]$$

siendo:

$W_{\text{producto}}$  = Peso del producto en gramos.

$W_{\text{carga}}$  = Peso de la carga en gramos.

#### 2.4.3 Repetibilidad de las plantas piloto.

Se realizaron corridas en cada unidad para calcular la repetibilidad de los resultados. Cuando las unidades trabajan con las cargas, a las condiciones normales de operación, la variación entre los balances de materia es de  $\pm 1\%$ .

Para calcular el error relativo de los balances de materia de las corridas realizadas se aplicó la siguiente metodología <sup>[39]</sup>:

a. Cálculo de la media aritmética:

$$\bar{X} = \frac{1}{n} \sum X_i \quad [12]$$

Donde  $X_i$  es el rendimiento de cada producto de la corrida  $i$ .

b. Determinación de la desviación unitaria:

$$\Delta X_i = X_i - \bar{X} \quad [13]$$

c. Cálculo de la desviación cuadrática:

$$d = (\Delta X_i)^2 \quad [14]$$

d. Determinación del error cuadrático medio:

$$S_n = \sqrt{\frac{\sum (\Delta X_i)^2}{n-1}} \quad [15]$$

siendo  $n$  el número de corridas realizadas a las mismas condiciones.

e. Cálculo de las exclusiones mediante la condición:

$$\Delta X_i > 2S_n \quad [16]$$

Las corridas que cumplan ésta condición deberán ser descartadas, por lo tanto, deberán realizarse nuevamente los cálculos.

f. Determinación del error cuadrático de la media aritmética:

$$S_x = \frac{S_n}{\sqrt{n}} \quad [17]$$

g. Cálculo del error:

$$\Delta X = S_x \cdot t_{\alpha n} \quad [18]$$

Donde  $t_{\alpha n}$  representa el coeficiente de Student leído a un  $\alpha = 0.95$ .

h. Rendimiento de productos:

$$Rendimiento = \bar{X} \pm \Delta X \quad [19]$$

i. Cálculo del error relativo:

$$\%E_x = \frac{\Delta X}{\bar{X}} * 100 \quad [20]$$

Para el caso de la unidad DEMEX, se realizaron cuatro (4) corridas de repetibilidad con el fondo de vacío del crudo mezcla utilizando el solvente rico en hexanos. Las corridas de repetibilidad de la unidad viscorreductora (3 corridas), se realizaron con DMO de la unidad DEMEX de GCB a condiciones de DTC. Los resultados fueron:

**Tabla 2. 10.** Cálculos de la repetibilidad de las plantas piloto DEMEX y VR.

Parámetro	DEMEX	VR
Media	84	25
$\sum \text{delta } X_i^2 * 10^8$	6545777578	4666667
Sn	1.69	0.15
Sx	0.34	0.09
tst	2.13	2.35
Delta X	0.72	0.21
%e	<b>0.87</b>	<b>0.83</b>

## 2.4.4 Unidad DEMEX

### 2.4.4.1 Selección del solvente DEMEX y de las condiciones operacionales.

El fondo de vacío del crudo mezcla se desasfaltó con solvente DEMEX (n-butano/i-butano), pentano, hexano y con mezclas de solvente DEMEX y n-heptano (31, 36 y 46%v de n-heptano). Las condiciones operacionales para el desasfaltado con cada solvente se determinaron mediante corridas preliminares. En el capítulo siguiente se mostrarán los resultados de dichas corridas.

El desasfaltado con solvente DEMEX se realizó a las siguientes condiciones: temperatura de extracción = 90°C, de rectificación = 115°C y relación solvente/carga = 6.5v/v.

El desasfaltado con las mezclas de solvente DEMEX y n-heptano se llevó a cabo bajo las siguientes condiciones: temperatura de extracción = 100°C, de rectificación = 130°C y relación solvente/carga = 6.5v/v.

**Tabla 2. 11.** Condiciones operacionales para el desasfaltado con pentano y hexano.

S/C	Solvente	C5	C6
	Temperatura extracción [°C]	Temperatura rectificación [°C]	
5.5	100	140	155
	100	150	160
	100	160	165
6.5	100	140	155
	100	150	160
	100	160	165
10	100	140	155
	100	150	160
	100	160	165

El DMO obtenido a las condiciones a éstas condiciones, se caracterizó y envió a la planta viscorreductora para su procesamiento bajo condiciones de DTC.

#### *2.4.4.2 Desasfaltado del fondo de vacío con n-heptano a nivel laboratorio.*

Este procedimiento se realizó debido a que en la planta piloto, a las condiciones operacionales descritas en el numeral anterior, los asfaltenos no precipitaron.

Para precipitar los asfaltenos a nivel laboratorio, se tomaron 160 gr de cada uno y se diluyeron con n-heptano en una relación de 10:1. La mezcla fue cargada al contactor, en donde el proceso de precipitación se llevó a cabo a una temperatura de 120°C, manteniendo la agitación en 500 rpm, durante un tiempo de contacto de 150 min.

La solución proveniente del contactor, se filtró al vacío a 20 mba, utilizando doble filtro whatman N° 41 de 12,5 cm de diámetro. La torta obtenida del proceso de filtración, se lavó con n-heptano en una relación solvente - sólidos de 6:1 en volumen.

El solvente (n-heptano) y los heptano-asfaltenos lavados se cargaron en el extractor soxhlet, con el fin de retirar los maltenos residuales. El proceso, se realizó durante 72 horas, tiempo suficiente para el retiro total de los maltenos solubles en n-heptano, lo cual se verificó por la pérdida de color del solvente.

Los maltenos procedentes de las etapas de filtración, lavado y extracción se llevaron al rotaevaporador con el fin de retirar el solvente.

- Determinación de insolubles en tolueno. Los insolubles en tolueno, se determinaron diluyendo los asfáltenos procedentes de la extracción en el equipo soxhlet, en una relación solvente - sólidos de 4:1 en volumen. El producto diluido se filtró bajo las mismas condiciones de la filtración con n-heptano.

El material insoluble se secó y se pesó, y el soluble se cargó al rotaevaporador para el retiro de solvente.

## 2.4.5 Unidad Viscorreductora.

### 2.4.5.1 Determinación de la severidad máxima permisible por temperatura de reacción.

Con el fin de determinar la máxima severidad permisible por temperatura, se realizó una serie de pruebas exploratorias a nivel piloto con DMO de la planta industrial. Dichas corridas se realizaron a tiempos de residencia que simulaban la operación en COIL (t = 1.2 minutos) y en SOAKER (t = 2, 3 y 5.5 minutos). Las condiciones a las cuales se realizó cada corrida exploratoria se encuentran en la tabla 2.12.

**Tabla 2. 12.** Condiciones operacionales para determinar máxima severidad por temperatura.

Tiempo [minutos]	Temperatura [°C]	Presión [atm]
1.2	465	1
1.2	470	1
1.2	480	1
1.2	485	4.4
1.2	485	6.1
1.2	485	7.8
1.2	490	1
1.2	495	1
1.2	500	1
2	485	1
3	485	4.4
3	485	1
5.5	465	4.4
5.5	475	4.4
5.5	485	4.4

La temperatura máxima de operación se estableció teniendo en cuenta: el rendimiento de coque (máximo 1%v) y el rendimiento del fondo viscorreducido 565°C+ (inferior a 40%v). Una vez establecidas las condiciones, se procesó el DMO obtenido con las nuevas ventanas operacionales de DEMEX y se compararon los resultados obtenidos con los diferentes DMO.

## 2.5 CARACTERIZACIÓN FÍSICOQUÍMICA DE LOS PRODUCTOS DE DEMEX Y DTC.

Antes de enviar los productos DEMEX a los laboratorios se realizó el siguiente procedimiento:

- El DMO se calentó a 80°C durante 2 horas con burbujeo con nitrógeno, para eliminar trazas de solvente.
- El fondo DEMEX se pulverizó, y para el muestreo, se realizó el método del cuarteo.

**Tabla 2. 13.** Pruebas para la caracterización fisicoquímica de los productos DEMEX.

Análisis	Norma	Unidades	DMO	Fondos DEMEX
Densidad @15°C	ASTM D70/D4052	gr/ml	x	x
Carbón Conradson (CCR)	ASTM D4530	%m	x	x
Azufre	ASTM D4294/ D1552	%m	x	x
Calcio	ASTM B5863	ppm	x	x
Vanadio	ASTM B5863	ppm	x	x
Níquel	ASTM B5863	ppm	x	x
Insolubles en n-pentano	UOP 99	%m		x
Insolubles en n-heptano	ASTM D3279	%m		x
Viscosidad (2 temperaturas)	PTE 119008	cSt	x	
Nitrógeno Básico	UOP 269	%m	x	
Nitrógeno Total	ASTM D3228	ppm	x	

Aromáticos	ICP PTE 114.357 BASADO EN SMS 2783	%m	x	
Destilación Simulada	ASTM D5480	%m	x	
Penetración	ASTM D5	mm/10		x
Punto ablandamiento	ASTM D36	°C		x
Cenizas	ASTM D7134	%m		x
Índice de dureza	ASTM D5	-		x
Calor de combustión	ASTM D240	KJ/Kg		x
Análisis SAR o SARA	ASTM D2007	%m	x	x

Los productos livianos (nafta y destilados) y el pesado (fondo) procedentes del DTC, se mezclaron y se destilaron, para obtener cortes estándar (tabla 2.14).

**Tabla 2. 14.** Temperaturas iniciales de ebullición de los componentes de un crudo.

Compuesto	Temperatura (°C)
Gases	>15
Nafta Liviana	15 - 82
Nafta Pesada	82 - 180
Keroseno	180 - 260
ACPM Liviano*	260 - 315
ACPM Pesado*	315 - 371
Destilado Liviano	371 - 482
Destilado Pesado	482 - 565
Fondo de Vacío	565+

\*ACPM o diesel

Después de la destilación, cada producto se caracterizó fisicoquímicamente según los análisis recopilados en la tabla 2.15. La descripción de los análisis se encuentra en el anexo A.

**Tabla 2. 15.** Pruebas para la caracterización fisicoquímica de los productos DTC.

Análisis	Norma	Productos				
		Naftas	Gasóleos	Diesel	Fondos	Gases
Gravedad API	ASTM D1298	X	X	X	X	
Contenido de azufre	ASTM D4294		X	X	X	
Contenido de metales (Ni, Ca, V)	ASTMD 5863PE				X	
Residuo de carbón micro	ASTM D4530				X	
Insolubles en n-C7	UOP 614				X	
Comportamiento reológico @ T1 y T2	ASTM D445				X	
Densidad @ 15°C	ASTM D4052	X	X	X	X	
Análisis SARA	IP143/ ASTM D2007;D2549				X	
Análisis PIANO	ASTM G3623	X				
Prueba Mérito	IFP375/ ISO10307				X	
Cromatografía de gases	UOP 539					X
Destilación simulada	ASTM D5480	X	X	X	X	
Insolubles en n-C5	UOP-614				X	
Índice de cetano	ASTM D976-91			X		
Aromaticidad	ICP PTE 114.357 BASADO EN SMS 2783		X	X		
Estabilidad	ASTM D 4742			X		
Corrosión	ASTM D130		X	X		
Número ácido	ASTM D664	X	X			
Número de bromo	ASTM D1159	X	X			

### 3. DETERMINACIÓN DE LAS CONDICIONES DE OPERACIÓN

#### 3.1 CARACTERIZACIÓN DE CARGAS.

Las caracterizaciones del fondo de vacío del crudo mezcla carga DEMEX y de los DMO cargados a DTC se muestran en las tablas 3.1 y 3.2. Se denomina DMO-C4 al DMO proveniente de GCB y DMO-C6 al obtenido en planta piloto con el solvente rico en hexanos.

**Tabla 3. 1.** Caracterización fisicoquímica del fondo de vacío del crudo mezcla GCB.

ANÁLISIS	UNIDAD	FONDO DE VACÍO
Densidad a 15°C	g/mL	1.0196
Gravedad API	°API	7.2
Azufre	% peso	1.8
Residuo de carbón micro	% peso	20.51
Níquel	ppm	133.82
Vanadio	ppm	212.29
Calcio	ppm	128.43
<b>Suma Ni+V</b>	ppm	<b>346.11</b>
Insolubles en n-C7	% peso	13.18
Insolubles en n-C5	% peso	16.49
Nitrógeno básico	% peso	0.237
Nitrógeno total	mg/kg	7727
Penetración a 25°C	mm/10	25.1
Viscosidad a 80°C	Cp	37800
Viscosidad a 100°C	Cp	6050
<b>Análisis SARA</b>		
Saturados	% peso	12.6
Aromáticos	% peso	47.7
Resinas	% peso	29
Asfaltenos	% peso	10.7
<b>Destilación simulada</b>		
PIE	°C	341.4
5 %	°C	480.6
10 %	°C	520.2
15 %	°C	545.6
20 %	°C	566.4
25 %	°C	583.4
30 %	°C	599.8
35 %	°C	616.3
40 %	°C	633.6
45 %	°C	652
50 %	°C	672.6
55 %	°C	693.9
60 %	°C	713
% RECUPERADO	%v	62

**Tabla 3. 2.** Caracterización fisicoquímica del DMO-C4 y del DMO -C6.

<b>ANALISIS</b>	<b>UNIDADES</b>	<b>DMO-C4</b>	<b>DMO-C6</b>
API	° API	14.7	11
Densidad@15°C	gr/ml	0.9671	0.9913
Residuo de carbón micro	% peso	5.6	15
Azufre	% peso	1.49	1.61
Níquel	ppm	20.7	80.0
Vanadio	ppm	20.91	109.0
Nitrógeno básico	%peso	0.123	0.190
Nitrógeno total	ppm	3708	6025
Viscosidad a 80°C	cP	424	2113
Viscosidad a 100°C	cP	139	755
<b>Análisis SAR</b>			
S	% peso	28.7	14.1
A	% peso	56.8	59.3
R	% peso	14.5	25.5
<b>Aromáticos</b>			
Monoaromáticos	% peso	4.73	4.5
Diaromáticos	% peso	3.69	3.42
Triaromáticos	% peso	3.71	4.1
Tetraaromáticos +	% peso	2.84	5.3
Pentaaromáticos	% peso	1.32	2.65
Hexaaromáticos	% peso	0.5	1.27
Hepta+aromáticos	% peso	1.24	3.6
<b>Destilación simulada</b>			
PIE	°C	242.1	302.7
5%	°C	447.3	478.5
10%	°C	488.2	516.8
15%	°C	510.9	540.6
20%	°C	528.8	559.7
25%	°C	543.2	575.3
30%	°C	557.5	590.3
35%	°C	570	604.5
40%	°C	582.4	619.4
45%	°C	595.4	634.2
50%	°C	609.3	650.5
60%	°C	640.9	686.9
70%	°C	683.2	-
75%	°C	705.3	-
% RECUPERADO	%v	78.1	70.6

**Tabla 3. 3.** Caracterización fisicoquímica del gasóleo pesado de vacío del DTC del DMO-C6.

<b>ANÁLISIS</b>	<b>UNIDADES</b>	<b>GASÓLEO</b>
API	g/mL	28.1
Densidad@15°C	°API	0.8862
Residuo de carbón micro	% Peso	0.66
<b>Análisis SAR</b>		
Saturados	% Peso	43.9
Aromáticos	% Peso	48.1
Resinas	% Peso	5.6
<b>Aromáticos</b>		
Monoaromáticos	% Peso	5.11
Diaromáticos	% Peso	4.24
Triaromáticos	% Peso	7.21
Tetraaromáticos +	% Peso	3.81
Pentaaromáticos	% Peso	1.24
Hexaaromáticos	% Peso	0.52
Hepta+aromáticos	% Peso	0.45
<b>Destilación simulada</b>		
IBP	°C	300.2
5 %	°C	341.5
10 %	°C	359.2
15 %	°C	372.7
20 %	°C	384.2
25 %	°C	394.7
30 %	°C	404.4
35 %	°C	413.6
40 %	°C	421.8
45 %	°C	429.9
50 %	°C	438.1
55 %	°C	446.4
60 %	°C	454.4
65 %	°C	462.3
70 %	°C	470.4
75 %	°C	478.7
80 %	°C	487.9
85 %	°C	497.9
90 %	°C	509.3
95 %	°C	527.9
FBP	°C	607.7
% RECUPERADO	%v	100

## 3.2 RENDIMIENTOS Y CARACTERIZACIÓN DE LOS PRODUCTOS DE LAS CORRIDAS EN PLANTA PILOTO DEMEX

### 3.2.1 Solvente DEMEX.

Con éste solvente no se realizaron corridas exploratorias para determinar la temperatura mínima a la cual precipitan los asfaltenos, debido a que se conocen las condiciones operacionales a escala de la planta piloto con las cuales se reproduce la planta comercial: temperatura de extracción = 90°C, de rectificación = 115°C y relación S/C = 6.5 v/v. Los rendimientos de los productos son: DMO = 48%<sub>m</sub> y Fondos DEMEX = 52%<sub>m</sub>.

### 3.2.2 Solvente rico en pentanos.

Las corridas exploratorias con el solvente rico en pentanos se realizaron a dos temperaturas de rectificación (130 y 140°C), modificando el tiempo de decantación. Por medio de estas corridas se pudo determinar que la temperatura mínima a la cual precipitan los asfaltenos es 140°C y que el tiempo de decantación requerido es de 45 minutos (tabla 3.4).

**Tabla 3. 4.** Condiciones operacionales de las corridas exploratorias con solvente rico en pentanos.

Corrida	T. extracción °C	T. rectificación °C	Tiempo de decantación min	Agitación	Observaciones
A	100	130	30	Si	Poca precipitación
			+30	No	Poca precipitación
B	100	140	30	Si	Precipitación
			+15	No	Precipitación

Una vez establecida la temperatura mínima de precipitación, se probaron temperaturas superiores y relaciones solvente/carga entre 5.5 y 10v/v.

**Tabla 3. 5.** Rendimientos de las corridas con solvente rico en pentanos.

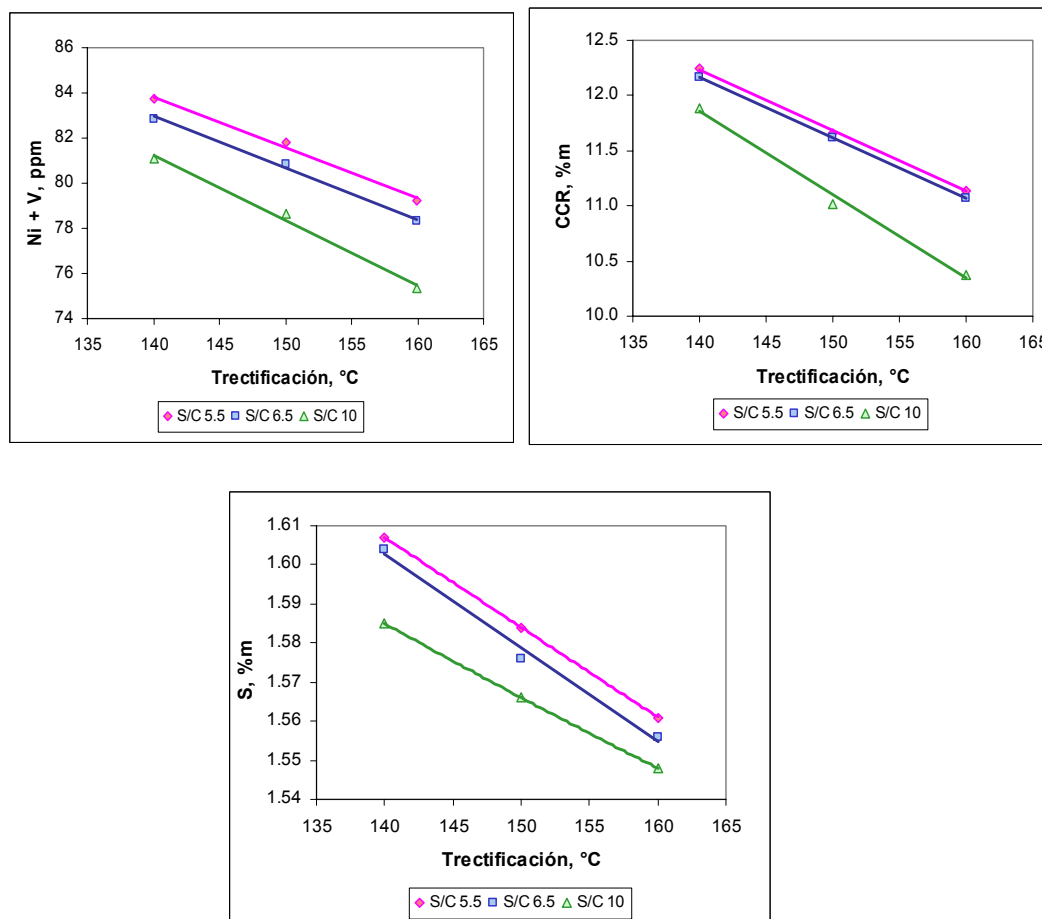
<b>Relación S/C v/v</b>	<b>T. extracción °C</b>	<b>T. rectificación °C</b>	<b>Rendimiento DMO, %m</b>	<b>Rendimiento Fondo DEMEX, %m</b>
5.5	100	140	74	26
	100	150	73	27
	100	160	71	29
6.5	100	140	75	25
	100	150	73	27
	100	160	72	28
10	100	140	77	23
	100	150	74	26
	100	160	71	29

Los resultados presentados muestran claramente la incidencia de la relación S/C y de la temperatura sobre los rendimientos de DMO. Como se observa, los rendimientos de DMO se reducen aproximadamente 5%<sub>m</sub> por cada 5°C de incremento en la temperatura de rectificación. Adicionalmente, se tiene que para una misma temperatura, el incremento de una unidad en la relación S/C aumenta los rendimientos de DMO en 0.5%<sub>m</sub>.

Con respecto a la calidad se observa que el contenido de metales, CCR y azufre se reduce en la medida en que se aumentan la temperatura de rectificación y la relación S/C. El incremento de la relación S/C desde 5.5 a 6.5 v/v no refleja un cambio significativo en la reducción de los contaminantes en el DMO. A mayor relación S/C se consume más energía en la etapa de recuperación de solvente, por lo cual se recomienda operar a la relación S/C más baja.

En general la reducción de contaminantes en el DMO con respecto al fondo de vacío fue: metales entre 72 y 80%<sub>m</sub>, CCR entre 40 y 49%<sub>m</sub> y azufre entre 11 y 14%<sub>m</sub>. Adicionalmente la viscosidad se redujo entre 93 y 97%.

**Figura 3. 1.** Efecto de la temperatura de rectificación y de la relación S/C sobre el contenido de metales y CCR en el DMO. Solvente: C<sub>5</sub>'s



### 3.2.3 Solvente rico en hexanos.

Con las corridas preliminares se determinó que el punto de precipitación de los asfaltenos ocurre cuando la temperatura de rectificación alcanza los 155°C con un tiempo de decantación de 45 minutos.

**Tabla 3. 6.** Condiciones operacionales de las corridas exploratorias con solvente rico en hexanos.

Corrida	T. extracción °C	T. rectificación °C	Tiempo de decantación min	Agitación	Observaciones
A	100	125	15	Si	Poca precipitación
			+ 20	No	No hay precipitación
B	100	135	30	Si	Poca precipitación
			+ 30	No	Poca precipitación
C	100	155	30	Si	Precipitación
			+ 15	No	Precipitación

Los resultados muestran que con las relaciones S/C de 5.5 y 6.5 en el intervalo de temperatura estudiado de 155 a 165°C los rendimientos son similares. Con la relación S/C 10 v/v se observa mayor sensibilidad del rendimiento cuando la temperatura de rectificación varía entre 155 y 160°C.

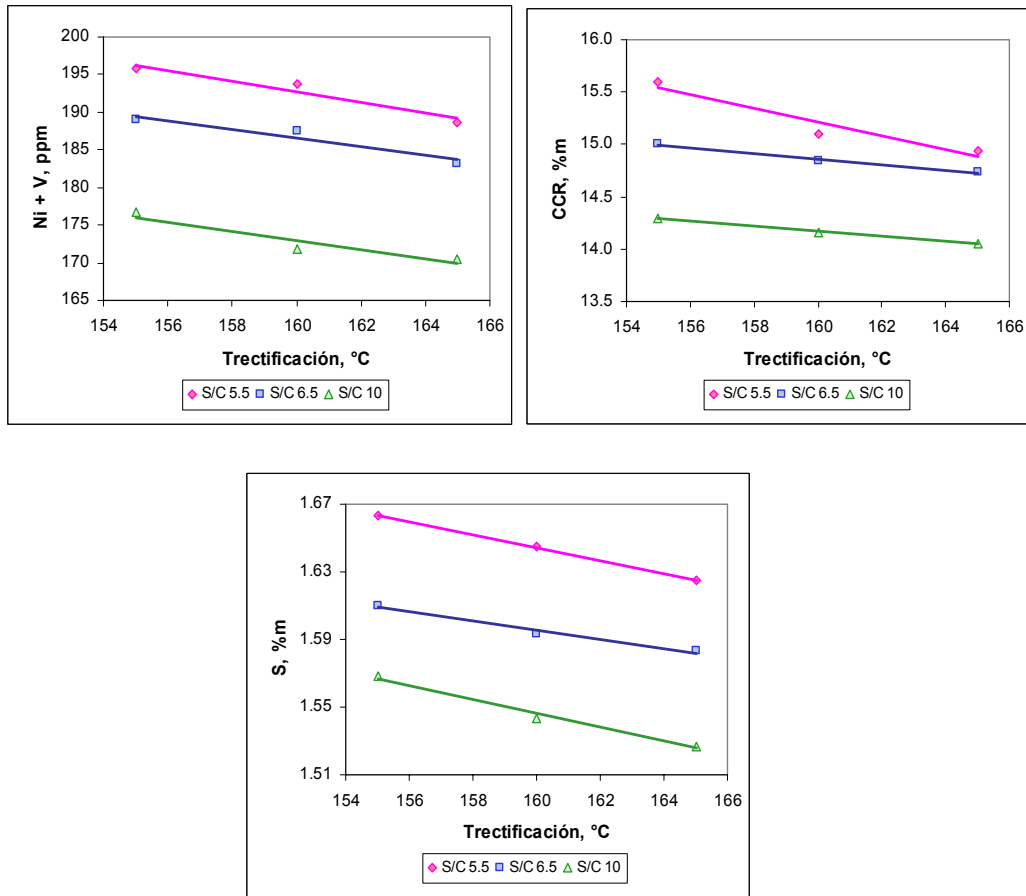
A 165°C el rendimiento de DMO se mantiene en 83%<sub>m</sub>, a cualquier relación S/C. Esto se debe a que el solvente, a esta temperatura de rectificación, solo esta precipitando los asfaltenos y las resinas más pesadas presentes en el fondo de vacío, por lo tanto con el incremento en la relación S/C no se conseguirá aumentar dicha cantidad.

**Tabla 3. 7.** Rendimientos corridas con el solvente rico en hexanos.

Relación S/C v/v	T. extracción °C	T. rectificación °C	Rendimiento DMO, % <sub>m</sub>	Rendimiento Fondo DEMEX, % <sub>m</sub>
5.5	100	155	85	15
	100	160	85	15
	100	165	83	17
6.5	100	155	85	15
	100	160	85	15
	100	165	83	17
10	100	155	88	11
	100	160	87	13
	100	165	83	17

A pesar que la sensibilidad en los rendimientos con las variaciones en las condiciones operacionales es baja, se observan cambios significativos en el contenido de contaminantes en el DMO, especialmente para la relación S/C 10v/v. En general, los porcentajes de reducción de los contaminantes con respecto al fondo de vacío fueron: metales entre 35 y 53%, CCR entre 24 y 31% y azufre entre 8 y 13%. Adicionalmente la viscosidad se redujo entre 86 y 93%.

**Figura 3. 2.** Influencia de la temperatura de rectificación y de la relación S/C sobre el contenido de metales y CCR en el DMO. Solvente: C<sub>8</sub>'s.



### **3.2.4 Solvente n-Heptano.**

El desasfaltado con n-heptano se realizó a nivel laboratorio debido a que en la planta piloto los asfaltenos no precipitaron a las condiciones evaluadas. Esto se debe que por el volumen de la columna de extracción L-L de la planta piloto, no se pudo realizar el desasfaltado a una relación S/C de 40v/v, la cual ha sido establecida por múltiples autores, como la relación óptima para la determinación de los insolubles en n-heptano de una carga pesada (crudos y fondos de vacío).

La tendencia observada de precipitación de asfaltenos es en la medida que se incrementa el peso molecular del solvente se incrementa la temperatura mínima de precipitación. Este comportamiento no se observó con el n-heptano, lo cual es atribuible a que la relación S/C fue considerablemente más alta que la empleada con los solventes ricos en butanos, pentanos y hexanos.

Los rendimientos de DMO y de fondo DEMEX fueron 88 y 12%<sub>m</sub>, respectivamente. Como se esperaba debido a los altos rendimientos de DMO, las reducciones en el contenido de contaminantes fueron las más bajas de los solventes estudiados. Esto se debe a que a medida que el peso molecular del solvente se incrementa se obtienen mayores rendimientos de DMO, pero su calidad desmejora.

Las reducciones de contaminantes fueron: metales entre 24 y 33%, CCR 19% y azufre 1%. Adicionalmente, la viscosidad se redujo en 90%.

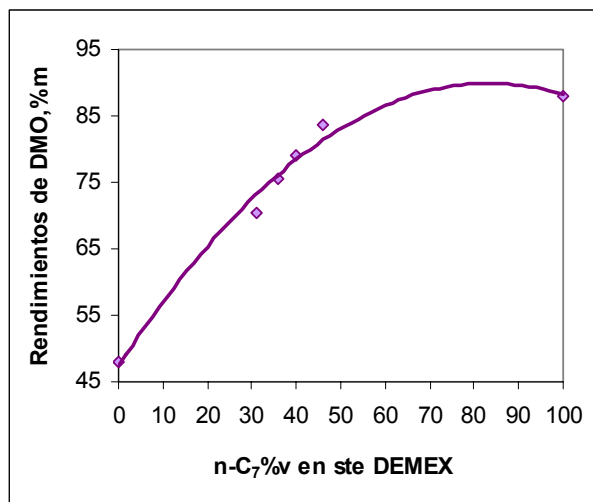
### **3.2.5 Solvente DEMEX + n-heptano.**

Cuando se trabaja con solvente DEMEX la temperatura de rectificación es 115°C. La adición de n-heptano al solvente Demex requiere que la

temperatura de rectificación sea incrementada hasta 120°C, debido a que temperaturas inferiores no hay precipitación de asfaltenos.

En la figura 3.3 se presentan los rendimientos de DMO en función de la concentración de n-heptano en el solvente DEMEX. La concentración de insolubles en n-heptano en los fondos de vacío es de 12%*m*, por lo cual en el caso ideal de precipitación se podrían esperar unos rendimientos de DMO de 88%*m*. De la figura 3.3, se concluye que para obtener dicha concentración se requiere un porcentaje de n-heptano en el solvente DEMEX de 55 %*m*. Adicionalmente, se observa que después de este porcentaje el rendimiento de DMO permanece constante.

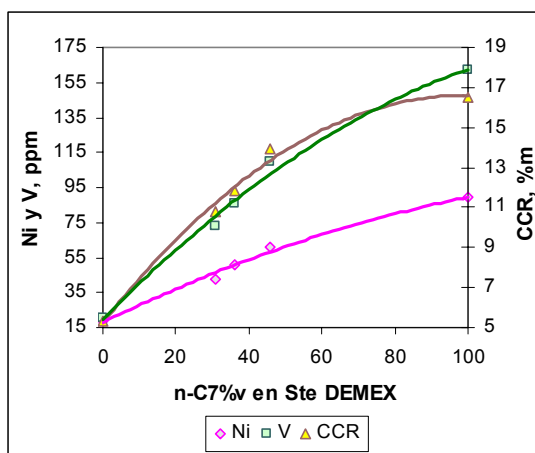
**Figura 3. 3.** Influencia del contenido de n-C<sub>7</sub> en el solvente DEMEX sobre los rendimientos de DMO. Trectificación = 120°C y S/C=6.5.



Las ventajas de usar la mezcla con respecto al uso de n-heptano puro son que el desasfaltado se puede realizar en la planta piloto a relaciones S/C inferiores a 40v/v y que la calidad del DMO es mejor.

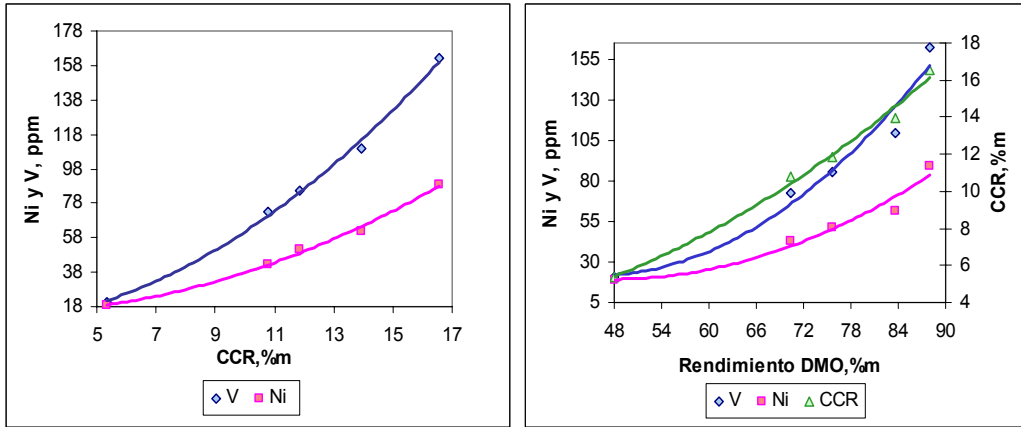
El Ni, V y el CCR se incrementan con el aumento en la concentración de n-heptano en el solvente DEMEX (Figura 3.4).

**Figura 3. 4.** Influencia del contenido de n-C<sub>7</sub> en el solvente DEMEX sobre la calidad del DMO. Trectificación = 120°C y S/C=6.5.



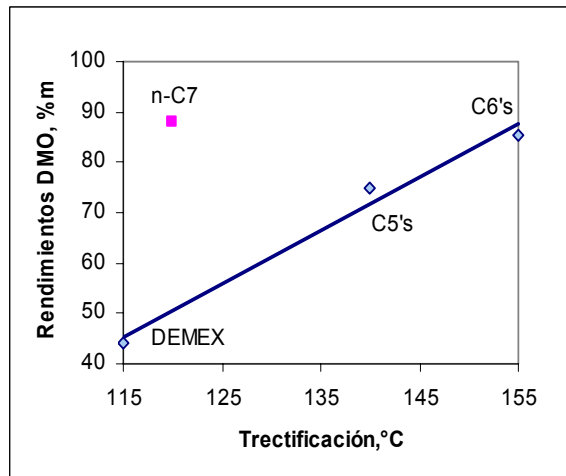
La figura 3.5 correlaciona los rendimientos de DMO con la concentración de metales y CCR en el mismo, adicionalmente el CCR y el contenido de metales. Las ecuaciones se presentan en la tabla 3.8. Dichas correlaciones podrían ser utilizadas para predecir concentraciones de metales en el DMO a partir del contenido de CCR en el mismo o predecir metales y CCR en el DMO con base en los rendimientos. Esto reduciría el tiempo requerido para el análisis operacional de la planta y la cantidad de análisis de laboratorio para la caracterización fisicoquímica del DMO.

**Figura 3. 5.** Correlación entre CCR y rendimiento y metales en el DMO. Solvente: DEMEX + n-C<sub>7</sub>.



Como se observa en la figura 3.6, existe una correlación lineal entre la temperatura mínima de rectificación y el rendimiento de DMO a una relación S/C de 6.5 v/v. Esto se cumple para el solvente DEMEX, los solventes ricos en pentanos y hexanos pero no para el n-heptano, debido a que con este solvente la variable de operación que más influye en el desasfaltado no es la temperatura de rectificación sino la relación S/C.

**Figura 3. 6.** Correlación entre los rendimientos de DMO y la temperatura mínima de rectificación para los solventes estudiados.



El comportamiento observado obedece a la variación del peso molecular del solvente. Es decir, en la medida en que el peso molecular del solvente aumenta, su densidad aumenta, lo cual incrementa su poder de solvencia.

**Tabla 3. 8.** Correlaciones de los solventes estudiados con el rendimiento y la calidad del DMO.

Solvente	Condiciones operacionales	X	Y	Ecuación	r <sup>2</sup>
C5's	S/C 5.5 v/v	T.rectificación, °C	DMO, %m	$y = -0.16x + 96.921$	0.963
			Ni+V, ppm	$y = -0.223x + 115.03$	0.994
			CCR, %m	$y = -0.228x + 114.88$	0.995
			S, %m	$y = -0.055x + 19.93$	0.999
	S/C 6.5 v/v		DMO, %m	$y = -0.1656x + 98.152$	0.967
			Ni+V, ppm	$y = -1E-17x^2 - 0.0023x + 1.929$	1
			CCR, %m	$y = -0.286x + 121.26$	0.993
			S, %m	$y = -0.0545x + 19.792$	1
	S/C 10 v/v		DMO, %m	$y = -0.6683x + 193.21$	0.957
			Ni+V, ppm	$y = -0.0024x + 1.9387$	0.991
			CCR, %m	$y = -0.0755x + 22.422$	0.992
			S, %m	$y = 5E-06x^2 - 0.0033x + 1.956$	1
C6's	S/C 5.5 v/v	DMO, %m	$y = -0.2088x + 117.82$	0.999	
		Ni+V, ppm	$y = -0.711x + 306.51$	0.935	
		CCR, %m	$y = -0.066x + 25.773$	0.919	
		S, %m	$y = -0.0038x + 2.2523$	0.999	
	S/C 6.5 v/v	DMO, %m	$y = -0.2397x + 122.63$	1	
		Ni+V, ppm	$y = -0.575x + 278.6$	0.923	
		CCR, %m	$y = -0.027x + 19.18$	0.996	
		S, %m	$y = -0.0027x + 2.0273$	0.978	
	S/C 10 v/v	DMO, %m	$y = -0.2974x + 118.83$	0.996	
		Ni+V, ppm	$y = -0.618x + 271.83$	0.893	
		CCR, %m	$y = -0.024x + 18.007$	0.998	
		S, %m	$y = -0.0041x + 2.202$	0.984	
DEMEX+n-C7	S/C=6.5 v/v; Trect=120°C	CCR, %m	V, ppm	$y = 0.5777x^2 - 0.2936x + 6.5616$	0.996
			Ni, ppm	$y = 0.3294x^2 - 1.0482x + 15.207$	0.994
		DMO, %m	CCR, %m	$y = 0.0025x^2 - 0.0674x + 2.9555$	0.991
			Ni, ppm	$y = 0.0392x^2 - 3.7226x + 107.66$	0.955
			V, ppm	$y = 0.0723x^2 - 6.6076x + 172.52$	0.961
		S/C=6.5 v/v; Trect=120°C	n-C7, %v en ste DEMEX	DMO, %m	$y = -0.0061x^2 + 1.021x + 47.364$
	Ni, ppm			$y = -0.003x^2 + 1.0175x + 17.918$	0.990
	V, ppm			$y = -0.0071x^2 + 2.1423x +$	0.992

			19.36		
			CCR, %m	$y = -0.0012x^2 + 0.2312x + 5.2239$	0.991
	Solventes: DEMEX, C5's, C6's, DEMEX + n-C7	Trectificación, °C	DMO, %m	$y = 1.0546x - 76.014$	0.981

### 3.3 RENDIMIENTOS Y CARACTERIZACIÓN DE LOS PRODUCTOS DEL DTC DE DMO.

#### 3.3.1 Resultados de las corridas preliminares con DMO-C4.

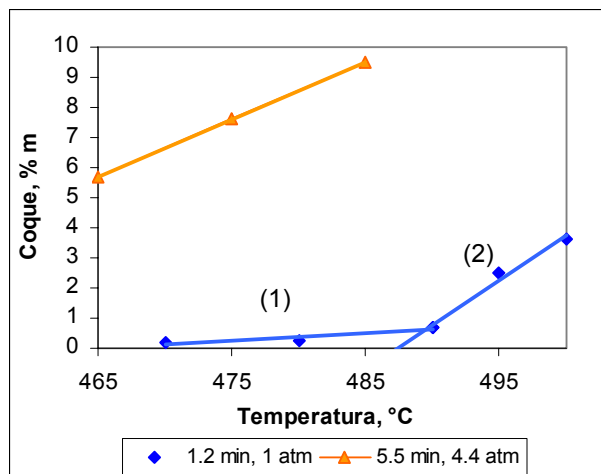
A continuación, se realiza un análisis de la influencia de la temperatura de reacción, el tiempo de residencia y la presión sobre la producción de coque. Posteriormente se plantea el mismo análisis para el rendimiento de los productos DTC.

##### 3.3.1.2 Formación de coque.

Como se observa en la figura 3.7, entre 470 y 490°C para DTC-coil, la cantidad de coque formada es inferior a 1%<sub>m</sub> y no se incrementa considerablemente a medida que aumenta la temperatura de reacción. Por otra parte, la formación de coque crece considerablemente después de 490°C, mostrando que con un incremento de 10°C en la temperatura de reacción, el rendimiento se incrementa en aproximadamente 3%<sub>m</sub>.

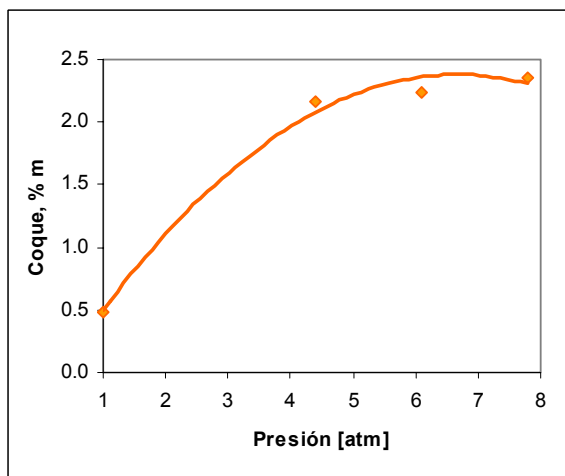
En los intervalos estudiados, cuando se trabaja a condiciones DTC-soaker, la formación de coque se incrementa más rápidamente y sus rendimientos son mayores que cuando se opera a condiciones DTC-coil. En el intervalo 470 a 485°C, en DTC-soaker se obtiene entre 6.5 y 9.5wt% de coque, mientras que en DTC-coil se obtiene entre 0.2 y 0.6wt%.

**Figura 3. 7.** Formación de coque en DTC coil y soaker.



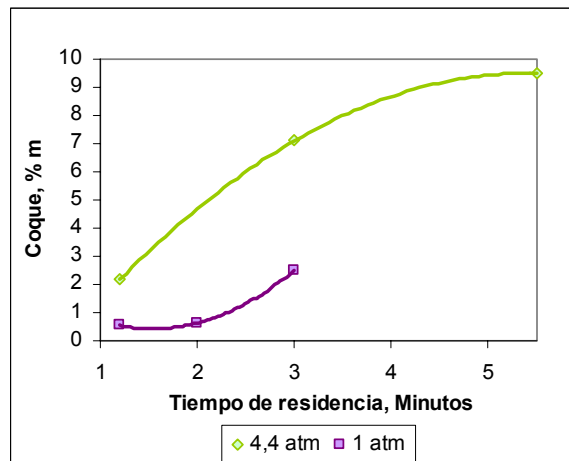
La presión influye significativamente en la producción de coque (figura 3.8). Entre 1 y 4.4 atm, el incremento en el rendimiento de coque fue de 1.7%<sub>m</sub>. Sin embargo, este delta no se mantuvo constante. A presiones superiores a 4.4 atm, la producción de coque se incrementó sólo 0.2%<sub>m</sub>.

**Figura 3. 8.** Efecto de la presión sobre la formación de coque. Condiciones: 1.2 minutos y 485°C.



A 1 atm y a tiempos de residencia entre 1.2 y 2 minutos no se observan cambios significativos en los rendimientos de coque (figura 3.9). Sin embargo, a tiempos de residencia mayores el cambio se hace más evidente. Cuando la presión de operación es 4.4 atm, se presenta un comportamiento diferente. A tiempos de residencia entre 1.2 y 3 minutos, la producción de coque se incrementa con un delta de 2.5%/m por minuto; a tiempos de residencia entre 3 y 5 minutos el cambio en la producción de coque es de 1.5%/m por minuto y a tiempos superiores a 5 minutos el delta es inferior a 0.5%/m.

**Figura 3. 9.** Formación de coque como función de la presión y el tiempo de residencia.  
T= 485°C.

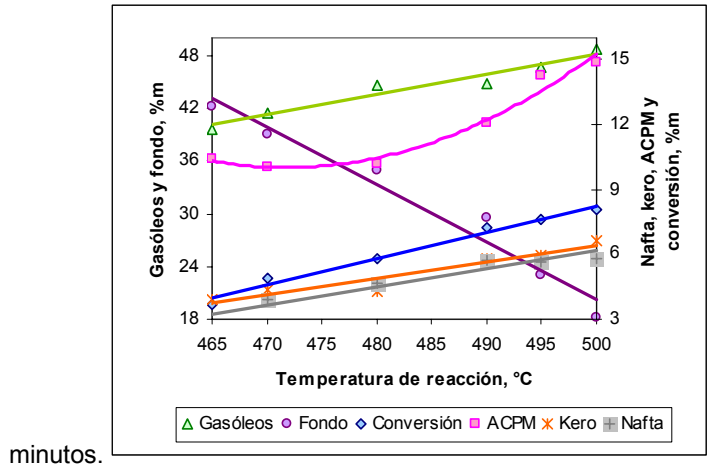


### 3.3.1.3 Rendimientos de destilados y fondos.

- **DTC- Coil.** Como se observa en la figura 3.10, en la medida en que se incrementa la temperatura de reacción, los rendimientos de destilados livianos y medios se incrementan a expensas de los fondos DTC.

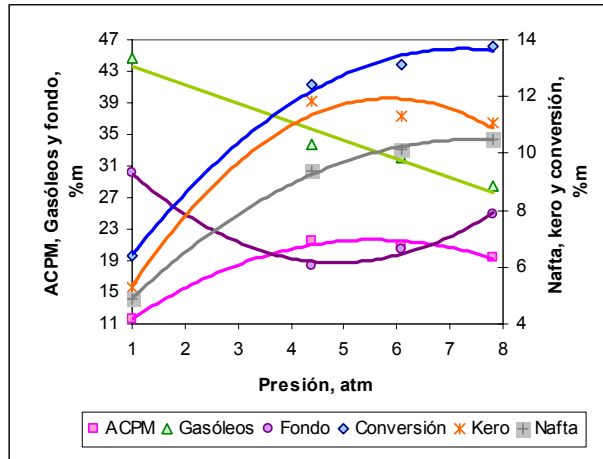
La diferencia entre los rendimientos de los destilados obtenidos a 465 y 500°C, mostró que la temperatura beneficia los productos DTC en el siguiente orden: gasóleos > ACPM > kerosene > nafta > gases.

**Figura 3. 10.** Efecto de la temperatura de reacción sobre los rendimientos de productos del DTC-coil. Condiciones: 1 atm y 1.2



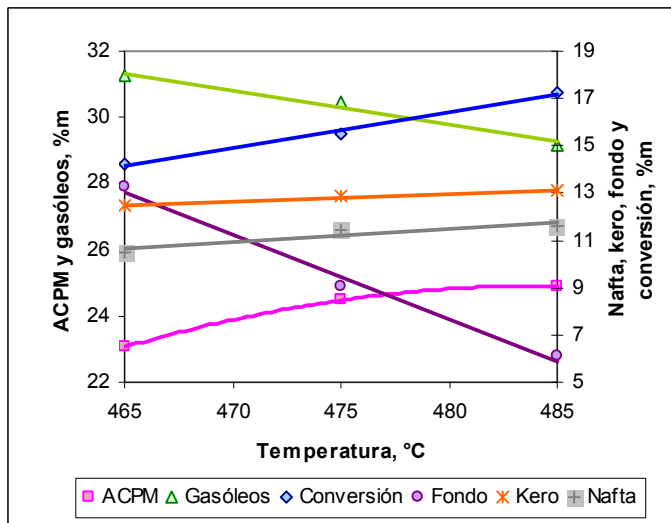
En la figura 3.11, se observa que al incrementar la presión de 1 a 4.4 atm los rendimientos de nafta, gases, kerosene y ACPM se incrementan, mientras que los rendimientos de fondos y gasóleos se reducen. A presiones más altas, los rendimientos de gasóleos siguen reduciéndose, lo cual va acompañado de reducciones en la producción de kerosene y ACPM, mientras que los rendimientos de fondos tienden al alza después de haber alcanzado un mínimo a 4.4 atm. Lo anterior se debe a que el aumento en la presión, incrementa el tiempo residencia beneficiando el craqueo de destilados medios hacia livianos y hacia fondos.

**Figura 3. 11.** Efecto de la presión sobre los rendimientos de los productos del DTC-coil. Condiciones: 485°C y 1.2 minutos.



- **DTC – Soaker.** Al aumentar la temperatura de reacción de 465 a 485°C, el rendimiento de gasóleo decrece 2%<sub>m</sub> y el de fondos 7.2%<sub>m</sub>. Además, los rendimientos de los otros productos se incrementan en el siguiente orden: ACPM > kerosene > nafta > gases (Figura 3.12).

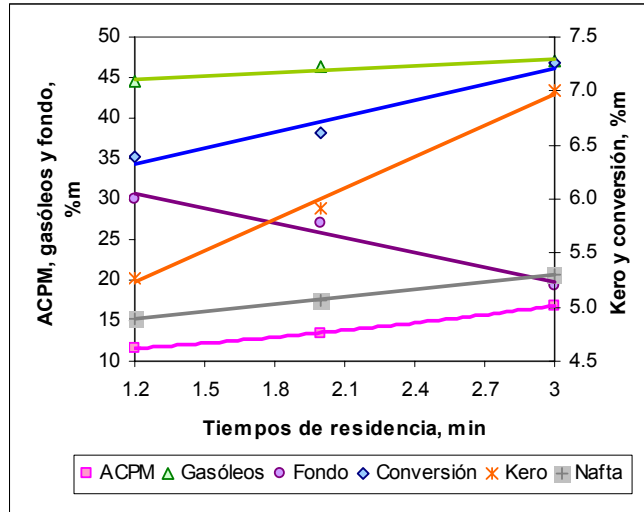
**Figura 3. 12.** Efecto de la temperatura de reacción sobre los rendimientos de los productos del DTC-soaker. Condiciones: 4.4 atm y 5.5 minutos.



Cuando se trabaja a 1 atm, los rendimientos de productos se incrementan en la medida en que el tiempo de residencia aumenta en el siguiente orden: gasóleos > ACPM > kerosene > nafta > gases. Operando a 4.4 atm se observan reducciones en los rendimientos de gasóleos y de

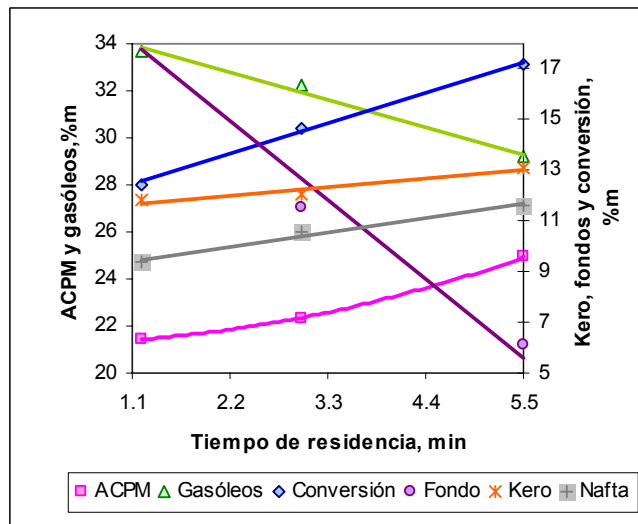
fondos y el orden del incremento de los otros productos es: ACPM > kerosene > nafta > gases.

**Figura 3. 13.** Rendimientos de los productos DTC para diferentes tiempos de residencia. Condiciones: 485°C y 1 atm.



En general, comparando los resultados obtenidos a 1 y 4.4 atm, 485°C en el intervalo de tiempo de residencia entre 1.2 y 3 minutos, se observa que el incremento en la presión beneficia la producción de gases, nafta, kerosene, ACPM y coque (figuras 3.13 y 3.14) y que se reduce la de gasóleos y fondos.

**Figura 3. 14.** Rendimientos de los productos del DTC para diferentes tiempos de residencia. Condiciones: 485°C y 4.4 atm.



Teniendo en cuenta el rendimiento de coque y de fondos del DTC se determinó que las condiciones para el procesamiento del DMO-C4 son 485°C, 2 minutos y 1 atm.

**Tabla 3. 9.** Correlaciones de las condiciones operacionales con los rendimientos de los productos del DTC de DMO-C4.

Condiciones operacionales	X	Y	Ecuación	r <sup>2</sup>
P = 4.4 atm; t = 5.5 minutos	Temperatura Rx, °C	Coque, %m	$y = 0.19x - 82.64$	0.9999
P = 1 atm; t = 1.2 minutos	Temperatura Rx, °C	Coque, %m	(1) $y = 0.0255x - 11.883$	0.9849
			(2) $y = 0.298x - 145.24$	0.8643
T = 485°C; t = 1.2 minutos	Presión, atm	Coque, %m	$y = -0.0586x^2 + 0.7808x - 0.2226$	0.9893
P = 1 atm; t = 1.2 minutos	Temperatura Rx, °C	Conversión, %m	$y = 0.1211x - 52.337$	0.9804
		Nafta, %m	$y = 0.0834x - 35.557$	0.9229
		Kero, %m	$y = 0.0759x - 31.539$	0.9127
		ACPM, %m	$y = 0.0066x^2 - 6.2292x + 1479.5$	0.9672
		Gasóleos, %m	$y = 0.2302x - 67.011$	0.9471
		Fondos, %m	$y = -0.6543x + 347.41$	0.9652
T = 485°C; t=1.2 minutos	Presión, atm	Conversión, %m	$y = -0.1874x^2 + 2.7049x + 3.9212$	0.9943
		Nafta, %m	$y = -0.1357x^2 + 2.0109x + 3.034$	0.9984
		Kero, %m	$y = -0.2797x^2 + 3.2734x + 2.3559$	0.977
		ACPM, %m	$y = -0.4804x^2 + 5.3478x + 6.773$	0.991
		Gasóleos, %m	$y = -2.357x + 46.069$	0.9618
		Fondos, %m	$y = 0.7462x^2 - 7.2841x + 36.533$	0.9913
P = 4.4 atm; t = 5.5 minutos	Temperatura Rx, °C	Conversión, %m	$y = 0.1496x - 55.226$	0.9859
		Nafta, %m	$y = -0.0039x^2 + 3.7243x - 886.03$	1
		Kero, %m	$y = 0.0303x - 1.6337$	0.9506
		ACPM, %m	$y = -0.0018x^2 + 1.8506x - 437.49$	1
		Gasóleos, %m	$y = -0.1045x + 79.925$	0.9779
		Fondos, %m	$y = -0.3586x + 179.79$	0.9883
T = 485°C; P = 1 atm	Tiempo de residencia, min	Conversión, %m	$y = 0.4885x + 5.7454$	0.9496
		Nafta, %m	$y = 0.2268x + 4.6186$	0.9999
		Kero, %m	$y = 0.9664x + 4.0683$	0.9937
		ACPM, %m	$y = 0.4845x^2 + 0.8907x + 9.802$	1
		Gasóleos, %m	$y = 1.3291x + 43.251$	0.9303
		Fondos, %m	$y = -6.0408x + 37.964$	0.9674
T = 485°C; P = 4.4 atm	Tiempo de residencia, min	Conversión, %m	$y = 1.1036x + 11.217$	0.9965
		Nafta, %m	$y = 0.5185x + 8.8469$	0.9792

	Kero, %m	$y = 0.303x + 11.345$	0.9514
	ACPM, %m	$y = 0.1204x^2 + 0.0052x + 21.255$	1
	Gasóleos, %m	$y = -1.0636x + 35.142$	0.9866
	Fondos, %m	$y = -2.8262x + 21.163$	0.9728

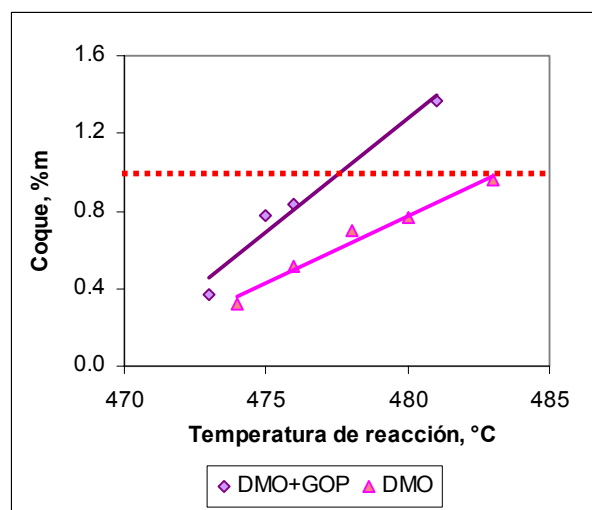
### 3.3.2 Resultados de las corridas DTC del DMO-C6.

#### 3.3.2.1 Formación de coque.

En la figura 3.15 se muestran los rendimientos de coque del DMO-C6 y de la mezcla DMO-C6 + Gasóleo pesado de vacío (GOP) proveniente de la primera etapa DTC de éste mismo DMO. La mezcla se realizó debido a que el objetivo de la tecnología DTC no es la producción de gasóleos sino la conversión de éstos hacia diesel.

La adición de GOP a la carga a DTC incrementa la producción de coque entre 0.2 y 0.6%<sub>m</sub>. Esto se debe a que el GOP proviene ya de un proceso térmico y por lo tanto se han craqueado en gran parte los componentes más livianos que son los que benefician la producción de destilados livianos y medios, y se han concentrados los componentes más pesados (aromáticos) que son los precursores de coque.

**Figura 3. 15.** Temperatura de reacción vs. Formación de coque. Condiciones: 1 atm y 2 minutos.



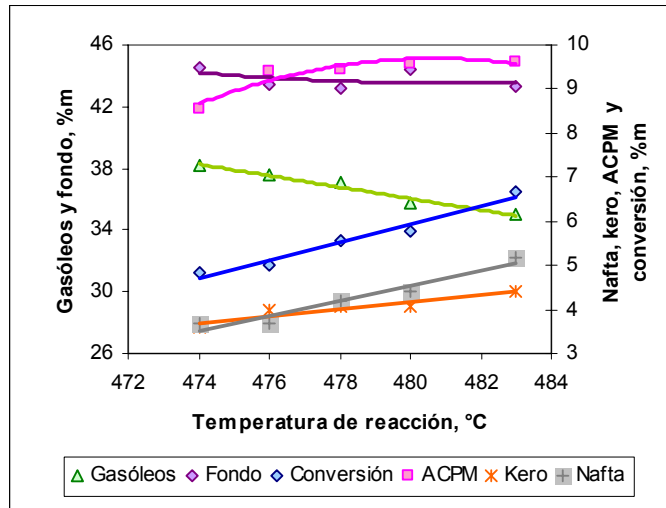
### 3.3.2.2 Rendimientos de destilados y fondos.

Como se observa en la figura 3.16, en la medida en que se incrementa la temperatura de reacción, los rendimientos de destilados livianos y medios se incrementan a expensas de los gasóleos y de los fondos DTC. La diferencia entre los rendimientos de los destilados obtenidos a 474 y 483°C, mostró que la temperatura beneficia los rendimientos de los productos del DTC en el siguiente orden: ACPM > kerosene > nafta > gases. Según estos resultados las condiciones a las cuales el rendimiento de coque es inferior a 1%*m* son 483°C, 1 atm y 2 minutos.

Al comparar los resultados del DTC del DMO-C4 y el DMO-C6 a las condiciones de operación establecidas para cada uno después de la experimentación (P = 1atm, t = 2 minutos y T = 485 y 483°C respectivamente), se observa:

- Los rendimientos de gases y nafta son similares.
- Con el DTC del DMO-C4 se incrementa los rendimientos de kerosene en 1.5%*m*, los de ACPM en 4%*m* y los de gasóleo en 11%*m* con respecto al DMO-C6.
- En el DTC de DMO-C4 el aumento en la temperatura de reacción incrementa el rendimiento de gasóleos. Por cada 5°C el incremento es aproximadamente 2%*m*. El caso contrario se presenta con el DTC del DMO-C6 donde los rendimientos se reducen en aproximadamente 2%*m* por incrementos en la temperatura de reacción de 4°C.
- El rendimiento de fondos es mayor para el DTC del DMO-C6, siendo el diferencial 16%*m*.
- Todos los fondos del DTC de los dos DMO son inestables, es decir, presentan valores de Prueba de Mérito superiores a 7.5.

**Figura 3. 16.** Efecto de la temperatura de reacción sobre los rendimientos de productos del DMO-C6. Condiciones: 1 atm y 2 minutos.



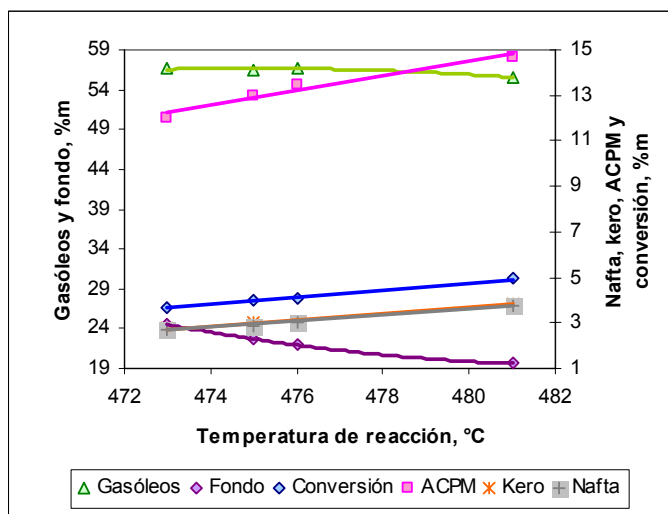
Las ecuaciones que representan las curvas presentadas en la figura 3.16 se recopilan en la tabla 3.10.

**Tabla 3. 10.** Correlaciones del DTC del DMO-C6.

Condiciones operacionales	X	Y	Ecuación	r <sup>2</sup>
P = 1 atm; t = 2 minutos	Temperatura Rx, °C	Coque, %m	$y = 0.0692x - 32.46$	0.9736
		Conversión, %m	$y = 0.2038x - 91.911$	0.9671
		Nafta, %m	$y = 0.1693x - 76.73$	0.9421
		Kero, %m	$y = 0.0774x - 32.988$	0.9017
		ACPM, %m	$y = -0.0232x^2 + 22.346x - 5360.6$	0.8950
		Gasóleos, %m	$y = -2E-05x^2 - 0.3506x + 209.39$	0.9725
		Fondos, %m	$y = 0.0136x^2 - 13.122x + 3199$	0.1831

El procesamiento de la mezcla DMO-C6 + GOP en DTC simula el reciclo de gasóleo al horno de reacción. La cantidad de gasóleo adicionada fue 45%v. Este porcentaje se determinó mediante la destilación simulada de los productos del DTC del DMO-C6, obtenidos a las condiciones establecidas experimentalmente.

**Figura 3. 17.** Efecto de la temperatura de reacción sobre los rendimientos de productos del DMO-C6 + GOP. Condiciones: 1 atm y 2 minutos.



Los rendimientos de nafta y fondos de la mezcla fueron iguales a los obtenidos en el DTC del DMO-C6. El GOP craqueado se convirtió en gases y coque. Se observó un incremento en el rendimiento de ACPM, el cual se debe a que el GOP tenía un remanente del 23%v de esta corriente.

**Tabla 3. 11.** Correlaciones del DTC del DMO-C6 + GOP.

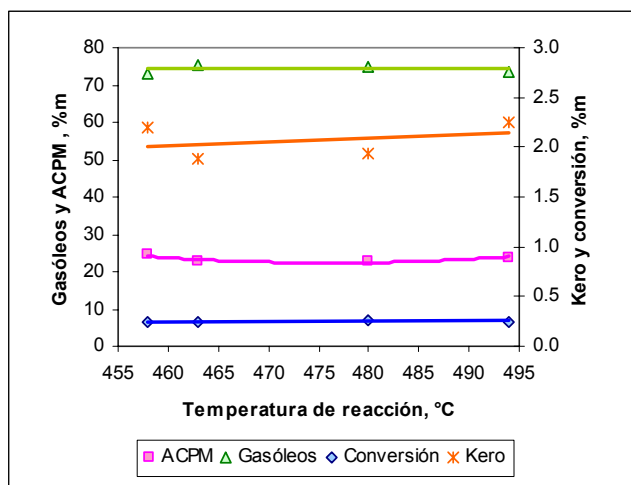
Condiciones operacionales	X	Y	Ecuación	r <sup>2</sup>
P = 1 atm; t = 2 minutos	Temperatura Rx, °C	Coque, %m	$y = 0.1186x - 55.662$	0.9675
		Conversión, %m	$y = 0.1564x - 70.316$	0.9939
		Nafta, %m	$y = 0.1354x - 61.372$	0.9908
		Kero, %m	$y = 0.1349x - 61.094$	0.9365
		ACPM, %m	$y = 0.3204x - 139.29$	0.9663
		Gasóleos, %m	$y = -0.0307x^2 + 29.199x - 6877.8$	0.9357
Fondos, %m	$y = 0.0479x^2 - 46.327x + 11217$	0.9999		

Con el objetivo de comprobar los resultados del DTC de la mezcla se procesó el GOP a P = 1 atm, t = 2 minutos y a temperaturas de reacción entre 458 y 494°C. Los resultados mostraron que la producción de nafta,

fondo es nula, que la cantidad de gas producida se mantiene en 0.25%<sub>m</sub>, que la producción de coque fue imperceptible a las condiciones de planta piloto y que los rendimientos de kerosene, ACPM y gasóleo son iguales a los que contenía el GOP cargado a la unidad. Adicionalmente, no se observaron cambios en las propiedades fisicoquímicas de la mezcla Kerosene, ACPM y gasóleo (anexo C). Con esto se comprobó que el GOP no se craquea a las condiciones estudiadas y por lo tanto debe ser enviado a hidrotratamiento y posteriormente a las unidades de ruptura catalítica para obtener productos de mayor valor agregado.

Si se quisiera convertir el GOP se requería la instalación de un horno de reacción adicional operado a una mayor severidad por temperatura.

**Figura 3. 18.** Efecto de la temperatura de reacción sobre los rendimientos de productos del GOP. Condiciones: 1 atm y 2 minutos.

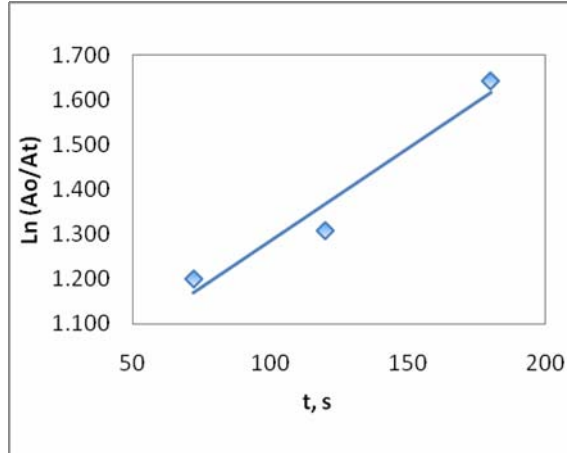


### 3.4 CINÉTICA DE LA CONVERSIÓN TÉRMICA.

Se realizó un estudio cinético preliminar del proceso DTC del DMO-C4, mediante el cálculo de las constantes de reacción y la energía de activación. Como se describió en el capítulo 1, para los procesos de conversión térmica, se asume que la cinética de reacción es de primer orden, para lo cual se debe cumplir que al graficar el logaritmo natural de

la relación carga/fondo DTC contra tiempo de residencia se obtenga una línea recta (ecuación 8).

**Figura 3. 19.** Reacción de primer orden para DMO-C4.



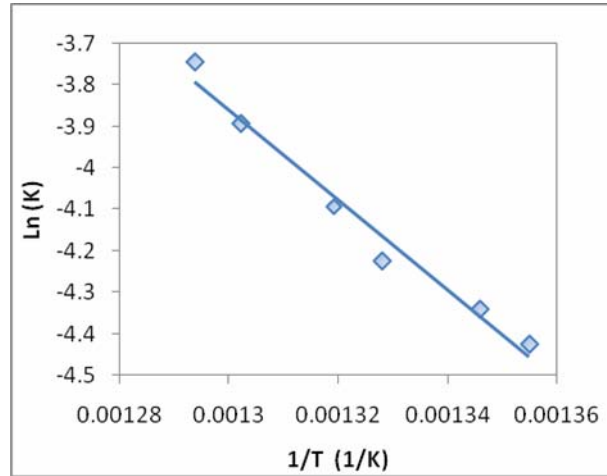
Como se observa en la Figura 3. 19, la cinética de la reacción, para el DMO-C4 es de primer orden. Por lo tanto, para calcular la constante de reacción, se aplica la ecuación 8. Los resultados obtenidos son:

**Tabla 3. 12.** Constantes de reacción.

T, °C	t, s	K, sg-1
485	72	0.017
485	120	0.011
485	180	0.009
465	72	0.012
470	72	0.013
480	72	0.015
490	72	0.017
495	72	0.020
500	72	0.024

Con base en la ecuación de Arrhenius (ecuación 9) se calcula la energía de activación ( $E_a = 90.1$  KJ/mol).

**Figura 3. 20.** Gráfica de Arrhenius



### 3.5 COMPARACIÓN ENTRE LOS RENDIMIENTOS DEL ESQUEMA ACTUAL Y EL PROPUESTO.

A continuación se comparan la producción de destilados del esquema actual de fondos (Figura 3. 21) con la producción calculada para el esquema propuesto (Figura 3.22). Para los cálculos de la planta de hidrotratamiento y FCC se usaron los rendimientos típicos de cada unidad comercial.

**Figura 3. 21.** Esquema actual de fondos en GCB.

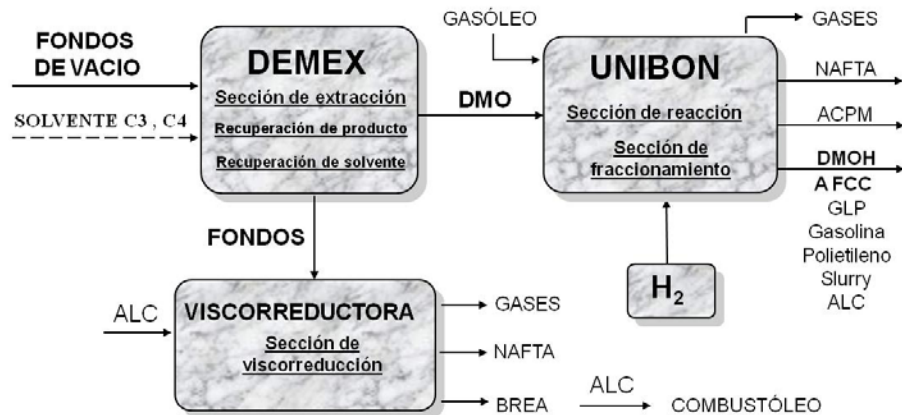
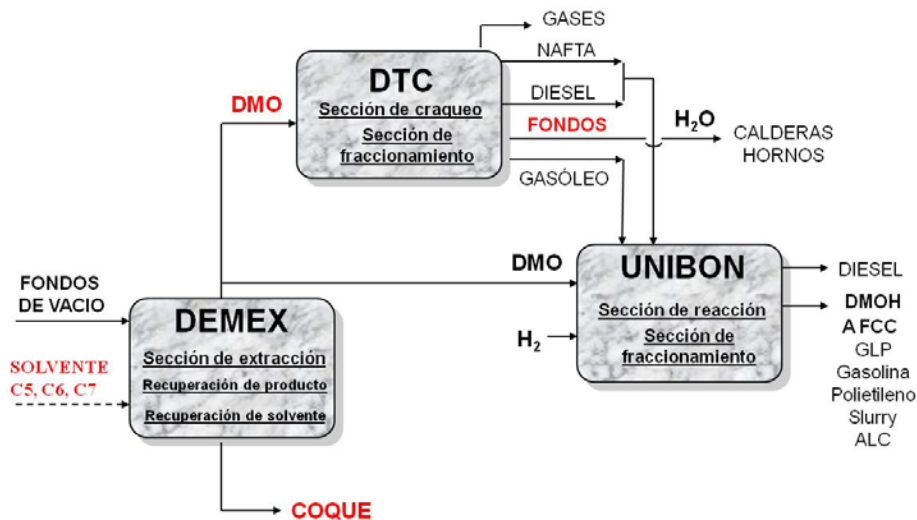


Figura 3. 22. Esquema propuesto.



La comparación se realizó considerando dos casos. En el primer caso se toma como carga a los dos esquemas sólo fondo de vacío (40 KBPD) y en el segundo se toma la misma carga de fondo de vacío, pero se considera la adición de 14 KBPD de gasóleo a la unidad de FCC en el esquema actual y la adición de 16 KBPD de nafta que debería hacerse a la unidad de FCC en el esquema propuesto. El objetivo de adicionar estos destilados es completar la carga a la unidad de FCC (35 KBPD).

En el caso 1 se observa que:

- En el esquema propuesto, la producción de gases se reduce 0.7% y la de nafta se incrementa en 0.3%.
- La producción de ALC y slurry son casi iguales para los dos esquemas.
- Con el esquema propuesto se incrementa 10 veces la producción de ACPM pasando de 0.4 a 4 KBPD.
- En el esquema propuesto no se produce fondo para la preparación de combustóleo. Con esto se liberan 3.9 KBPD de ALC y 2.1 KBPD de nafta utilizados en su preparación.

- El ALC puede ser hidrotratado para producir más ACPM.
- La eliminación del combustóleo libera el combustoleoducto para importar crudos a la Gerencia de Barrancabermeja (GCB).
- El fondo DTC emulsionado con agua puede ser utilizado como combustible para las calderas, liberando el gas natural utilizado en ellas. Por otra parte, este fondo puede ser sometido a otro proceso de craqueo térmico como Delayed Coking, con lo cual se incrementaría la producción de destilados en 50%v. Adicionalmente, la sustitución del fondo VR por el fondo del DTC también reducirá el tamaño de la unidad de Delayed Coking. Con esto se economizarían 36000 KU\$ en el montaje de la tecnología.

**Tabla 3. 13.** Comparación rendimientos de ACPM-caso 1.

Producto	Unidad	Actual	Propuesto
Gases	KBPD	6.1	5.4
Nafta	KBPD	10.1	10.4
ACPM	KBPD	0.4	4.0
ALC	KBPD	3.9	3.7
Slurry	KBPD	1.6	1.5
Coque	KBPD	0	5.6
Fondos DTC	KBPD	0	10.4
Fondo VR	KBPD	19.1	-
<b>Total</b>	KBPD	40.1	40.1

En el caso 2 se observa que:

- La adición de nafta en FCC en el esquema propuesto incrementa la producción de gases. Esto es favorable por que se incrementa la producción de etileno, propileno y la carga a las unidades de alquilación.
- En el esquema actual la producción de nafta aumenta por la adición de gasóleo a la unidad de FCC. Esto no es favorable, debido a que se busca reducir la cantidad de gasolina e incrementar la producción de ACPM.

- A pesar de que la producción de ALC en el esquema actual se duplica con la adición de gasóleo a la unidad FCC, todo el ALC es utilizado en la producción de combustóleo, debido a que se requieren 6 KBPD para 19.1 KBPD de fondo VR (aproximadamente el 30%v del fondo VR).
- La producción de ACPM, coque, fondo DTC y fondo VR permanece igual a la del caso 1.
- En el esquema propuesto la producción de slurry se reduce en 0.6%*m*. Sin embargo, es mayor que la obtenida en el caso 1.

**Tabla 3. 14.** Comparación rendimientos de ACPM-caso 2.

Producto	Unidad	Actual	Propuesto
Gases	KBPD	9.7	20.8
Nafta	KBPD	15.8	10.4
ACPM	KBPD	0.4	4.0
ALC	KBPD	6.7	3.7
Slurry	KBPD	2.7	2.1
Coque	KBPD	0	5.6
Fondos DTC	KBPD	0	10.4
Fondo VR	KBPD	19.1	-
<b>Total</b>	KBPD	54	57

En general, el esquema actual de fondos favorece la producción de gasolina y combustóleo, mientras que el esquema propuesto favorece la producción de ACPM y GLP.

### **3.6 CALIDAD DEL ACPM PRODUCTO DEL DTC DEL DMO-C6.**

Como se observa en la tabla 3.13, el ACPM producido en la unidad DTC a partir del DMO-C6 no cumple con las especificaciones de calidad establecidas para este producto. Este comportamiento se observa en los ACPM's obtenidos en procesos térmicos, por esta razón el ACPM es enviado a unidades de tratamiento con hidrógeno.

Teniendo en cuenta los resultados obtenidos en planta piloto con el hidrotratamiento de algunos ACPMs obtenidos en otros tratamientos

térmicos como Delayed Coking o viscorreducción se puede prever que se presentarán mejoras en la calidad tales como: el índice de Cetano se incrementará en 4 ó 5 puntos, el porcentaje de remoción de azufre estará entre 80 y 90% y la estabilidad térmica se incrementará en aproximadamente 20%. De esta forma, el ACPM cumpliría con las especificaciones de calidad.

**Tabla 3. 15.** Principales propiedades del ACPM producto del DMO-C6.

Análisis	Unidades	Especificaciones ACPM corriente (Resolución 1180)	ACPM DMO-C6
Azufre	%peso	Máx. 0.1% a 0.4%	1.311
Densidad	g/ml	-	0.8862
Gravedad API	°API	-	28.1
Índice de Cetano	Cetanos	Min. 42 - 45	35
Estabilidad Térmica	% Refractancia	Min. 75	78

### 3.7 ADECUACIÓN DE LAS UNIDADES COMERCIALES.

Debido a que los resultados de las corridas de planta piloto mostraron que con el esquema propuesto se incrementa la producción de ACPM, que podría cumplir las especificaciones de calidad después del hidrot ratamiento, se realiza un análisis preliminar de los equipos de cada unidad comercial para conocer sus limitaciones.

#### 3.7.1 Unidad comercial DEMEX.

Según el análisis de los equipos, no habría limitaciones en la unidad DEMEX por el incremento en la producción de DMO, debido a que esta cantidad se encuentra entre los límites de procesamiento.

El problema que se presenta actualmente es la formación de espuma en la torre T-2501 por la presencia de gasóleo en el fondo de vacío carga a

DEMEX. Sin embargo, la refinería está controlando esto con el incremento del punto inicial de ebullición de la carga a 510°C+.

### **3.7.2 Unidad comercial viscorreductora.**

El análisis se realizó al horno H-2801. Debido a que el flujo de carga se mantiene, la variable que se tuvo en cuenta fue la temperatura de reacción. El horno puede alcanzar una temperatura máxima de 495°C, por lo tanto no presenta limitaciones para alcanzar la temperatura de reacción fijada para el procesamiento de DMO-C6 (483°C). La reacción se presentaría en el soaker el cual sería un equipo adicional.

#### **4. CONCLUSIONES**

Para el esquema propuesto el solvente ha utilizar en el proceso de desasfaltado debe ser el solvente rico en hexanos a temperatura de extracción de 155°C y relación solvente /carga de 6.5 v/v; las condiciones de DTC para el DMO-C6 deben ser 483°C, 2 minutos y 1 atm. Bajo estas condiciones la producción de ACPM se incrementa de 0.4 a 4 KBPD y no se produce fondo para la preparación de combustóleo. Con esto se liberan 3.9 KBPD de ALC y 2.1 KBPD de nafta utilizados en su preparación.

## 5. RECOMENDACIONES

- Realizar corridas en las unidades de hidrotreatmento y de craqueo catalítico con los productos obtenidos en el proceso DTC, con el fin de determinar las condiciones operacionales de cada una.
- Encontrar las condiciones de DTC bajo las cuales se craquea el gasóleo de reciclo.
- Determinar el impacto de la recirculación del fondo del DTC al proceso.

## ANEXOS

### ANEXO A. DESCRIPCIÓN DE LAS PRUEBAS DE CARACTERIZACIÓN.

- Densidad, Gravedad API (ASTM D-4052). La densidad es una propiedad física que permite de una manera fácil y rápida caracterizar en forma preliminar un crudo ya que indica la calidad del mismo. Se define como la relación entre los gramos-masa de un cierto volumen de combustible líquido generalmente a 15°C.

La gravedad específica (SpGr) es la relación de la densidad de la muestra con respecto a la densidad del agua destilada a 4°C; en los crudos oscila entre 0,8 y 1.

La gravedad API, se determina por hidrómetros y se relacionan con la densidad por medio de la siguiente expresión:

$$API = \frac{141.5}{Densidad} - 131.5 \quad [A1]$$

- Viscosidad (ASTM D-445). Es la propiedad reológica más importante en nuestro estudio, pues determina la facilidad de manipulación y procesamiento de las cargas.

La *viscosidad dinámica o absoluta* ( $\mu$ ), es la relación entre la fuerza de corte aplicada y la velocidad de corte de un líquido, por lo que constituye una medida de la resistencia a fluir o a la deformación de un líquido; su unidad es el poise (Pa. s) o centipoise (cP) y es igual a la viscosidad

cinemática multiplicada por la gravedad específica a la misma temperatura.

La *viscosidad cinemática* ( $\nu$ ), es la resistencia a fluir de un fluido por efecto de la gravedad; su unidad es el stoke, pero en la industria del petróleo generalmente se utiliza el centistoke (cSt). La viscosidad varía considerablemente con la temperatura, mientras que las variaciones de presión por el contrario, no tienen influencia. La viscosidad cinemática, es igual a la viscosidad dinámica sobre la gravedad específica a la misma temperatura:

$$\nu = \frac{\mu}{\rho} \quad \text{[A2]}$$

- Destilación Simulada (ASTM D-5480 y D-5307). La destilación simulada (DS) 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.

Para realizar éste análisis, se utiliza una columna empacada de cromatografía de gases (no polar) en conjunto con un detector de ionización de llama. La máxima temperatura registrada por este método es aproximadamente 540°C. Los resultados permiten obtener una curva que relaciona el porcentaje destilado en función de la temperatura.

- Residuo de Carbón micro (ASTM D-189). 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 masa (%m) de material carbonoso no volátil después de quemar la carga.

El CCR es una propiedad que se puede correlacionar con la viscosidad, con el contenido de asfáltenos y de azufre entre otros. No solo los

residuos de destilación forman coque, sino también los destilados de alto punto de ebullición. Los residuos de carbón son aditivos, es decir la suma del residuo de carbón de todos los cortes, es equivalente al contenido de la muestra original. Éste método se aplica a las fracciones relativamente no volátiles del petróleo.

- Insolubles en n-C7 ó n-C5 (ASTM D-3279/ ASTM D-4055). Corresponden teóricamente al porcentaje en peso de asfáltenos insolubles en n-heptano ó en n-pentano. La prueba consiste en mezclar la muestra con el solvente y filtrarla a través de fibra de vidrio. El material insoluble es lavado, secado y pesado.

Los asfáltenos 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.

- Adsorción cromatografía (PIONA, SARA). Las fracciones pesadas del petróleo, mediante una separación por cromatografía de columna, pueden separarse en cuatro fracciones distintas: saturados, aromáticos, resinas y asfáltenos. En éste método un adsorbente es empacado en una columna o en un lecho en el cual se separa el componente deseado, posteriormente el adsorbente es removido por medio de un solvente específico.

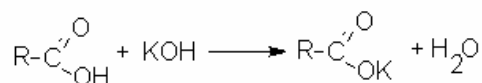
El análisis PIONA (parafinas, isoparafinas, olefinas, naftenos y aromáticos), se aplica para caracterizar naftas y sigue la norma ASTM D-6623.

- Contenido de azufre (ASTM D-124, D-155 y D-4294). El azufre es el heteroátomo más abundante en los crudos, seguido por el nitrógeno, oxígeno y metales. El contenido de azufre en crudos livianos e intermedios varía entre 0,1-3% y para crudos pesados entre el 5-6%. En

los procesos de craqueo térmico y catalítico, el azufre presente en los hidrocarburos parafínicos y nafténicos se rompe para producir H<sub>2</sub>S y el azufre de tipo aromático presente en las cargas no craquea y se deposita en los diferentes productos.

- Contenido de Metales (IFP M9422). Los metales pesados como el hierro, vanadio, níquel y cobre están presentes en cantidades pequeñas en el crudo concentrándose principalmente en los fondos. La presencia de éstos metales limita la vida útil de los catalizadores de las unidades de FCC y su selectividad, además, son precursores de coque y promotores de la corrosión en equipos y líneas.

- 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 (KOH), necesarios para neutralizar un gramo de la muestra. La reacción que se presenta es:



- Penetración (ASTM D-5). Es una medida de la consistencia de materiales bituminosos como los fondos de vacío y los de desasfaltado. Las muestras cuya consistencia sea blanda presentan altos valores de penetración mientras que los valores de penetración más bajos indican una alta complejidad estructural.

- Contenido de nitrógeno. El nitrógeno total (UOP 384) presente en las fracciones del petróleo puede clasificarse como nitrógeno básico (UOP 269) y neutro. El nitrógeno básico es una veneno temporal de los sitios activos del catalizador de FCC y representa aproximadamente el 30% del nitrógeno total.

- Índice de cetano. Es una medida de la calidad de ignición de un combustible e influye en las emisiones de humo. El índice de cetano se incrementa a medida que aumenta la longitud de la cadena de sus componentes y disminuye con el aumento en el contenido de aromáticos. Su determinación esta especificada en la norma ASTM D-613.
  
- Aromaticidad. Los aromáticos son moléculas del combustible que contienen al menos un anillo de benceno. Los aromáticos afectan la combustión y la formación de material particulado.
  
- Número de bromo (ASTM D1159-98). Esta relacionada con la cantidad de compuestos reactivos al bromo, sin identificar los componentes. El método proporciona una medición del carácter oleofínico de la muestra. El número de bromo se aplica a fracciones del petróleo libres de hidrocarburos livianos.
  
- Cromatografía de gases. Con éste método se determina la composición química de los gases de refinería. Consiste en separar físicamente los compuestos representativos de la muestra y compararlos con una muestra de referencia cuya composición es conocida.

## ANEXO B. CARACTERIZACIÓN DE PRODUCTOS DEMEX

**Tabla B. 1.** Caracterización del DMO. Corrida con C<sub>4</sub>.

<b>Corrida No</b>		<b>42</b>
<b>Relación S/C, v/v</b>		<b>6.5</b>
<b>T.rectificación, °C</b>		<b>115</b>
<b>ANÁLISIS</b>	<b>UNIDADES</b>	
GRAVEDAD API	° API	14.4
DENSIDAD @ 15°C	gr/ml	0.9693
RESIDUO CARBON MICRO	% peso	7
AZUFRE	% peso	1.525
NIQUEL	ppm	14.94
VANADIO	ppm	12.00
VISCOSIDAD A 80°C	poises	482
VISCOSIDAD A 100 °C	poises	165
NITRÓGENO BÁSICO EN H.C	%peso	0.116
NITRÓGENO TOTAL EN A.L	ppm	4088
<b>Análisis SAR</b>		
S	% peso	25.8
A	% peso	61.2
R	% peso	13
<b>Aromáticos</b>		
Monoaromaticos	% peso	4.74
Diaromaticos	% peso	3.68
Triaromaticos	% peso	3.7
Tetraaromaticos	% peso	2.82
Pentaaromaticos	% peso	1.32
Hexaaromaticos	% peso	0.7
Hepta+aromaticos	% peso	1.24
<b>DESTILACION SIMULADA</b>		
PIE*	°C	254.9
10%	°C	501.5
20%	°C	541.3
30%	°C	572.1
40%	°C	600.4
50%	°C	631.9
60%	°C	670.3
70%	°C	715.5
% RECUPERADO	%V	70.9

\*PIE: Punto inicial de ebullición

**Tabla B. 2.** Caracterización del fondo DEMEX. Corrida con C<sub>4</sub>.

<b>Corrida No</b>		<b>42</b>
<b>Relación S/C, v/v</b>		<b>6.5</b>
<b>T.rectificación, °C</b>		<b>115</b>
<b>ANALISIS</b>	<b>UNIDAD</b>	
GRAVEDAD API	° API	0.3
DENSIDAD @15°C	gr/ml	1.0729
RESIDUO CARBON MICRO	% peso	31.09
AZUFRE	% peso	2.63
CALCIO	ppm	107.93
NIQUEL	ppm	245.21
VANADIO	ppm	537.13
INSOLUBLES n-C5	% peso	43.3
INSOLUBLES n-C7	% peso	27.51
NITRÓGENO BÁSICO	%peso	0.263
<b>DESTILACION SIMULADA</b>		
PIE	°C	426.3
5%	°C	533.1
10%	°C	578
15%	°C	613.2
20%	°C	643.9
25%	°C	668.5
30%	°C	687.8
35%	°C	701.4
40%	°C	712.9
% RECUPERADO	%V	43.2

**Tabla B. 3.** Caracterización del DMO. Corridas con C<sub>5</sub>.

CORRIDA No		77	80	83	63	71	75	85	88	91
Relación S/C, v/v		5.5	5.5	5.5	6.5	6.5	6.5	10	10	10
T. rectificación, °C		140	150	160	140	150	160	140	150	160
Rendimiento DMO, % m		74	73	71	75	73	72	77	74	71
<b>ANALISIS</b>	<b>UNIDAD</b>									
DENSIDAD @15°C	gr/ml	0.99	0.99	0.984	0.987	0.9845	0.9816	0.9873	0.9828	0.9815
GRAVEDAD API	° API	11.70	11.90	12.2	11.8	12.1	12.6	11.7	12.4	12.6
RESIDUO CARBON MICRO	% peso	12.24	11.66	11.14	12.16	11.62	11.07	11.89	11.02	10.38
AZUFRE	% peso	1.6070	1.5840	1.561	1.604	1.576	1.556	1.585	1.566	1.548
NIQUEL	ppm	37.12	35.49	34.85	35.07	34.78	34.02	34.25	33.23	32.36
VANADIO	ppm	46.59	46.30	44.4	47.79	46.09	44.28	46.83	45.41	43
NITRÓGENO BÁSICO	ppm	0.16	0.16	0.155	0.155	0.161	0.159	0.16	0.159	0.162
NITRÓGENO TOTAL	%peso	5902.00	5600.00	5606	5975	5803	6393	5806	5390	5396
VISCOSIDAD A 80°C	poises	1520.00	1350.00	1170	1790	1330	1080	1550	1300	1040
VISCOSIDAD A 100°C	poises	445.00	390.00	325	468	407	345	410	360	315
<b>Análisis SARA</b>										
S	% peso	15.8	21.4	16	16.1	17	17.3	16	17.3	17.3
A	% peso	61.8	57.8	65	60.9	60.9	63.2	64.3	65.1	62.1
R	% peso	22.4	20.8	19	23	22.1	19.5	19.7	17.6	20.6
<b>Aromáticos</b>										
Monoaromaticos	% peso	4.75	4.76	4.52	4.53	4.51	4.46	4.49	4.50	4.52
Diaromaticos	% peso	3.59	3.62	3.47	3.45	3.48	3.44	3.45	3.46	3.47
Triaromaticos	% peso	4.26	4.25	4.05	4.12	4.13	4.01	4.07	4.13	4.16
Tetraaromaticos	% peso	4.66	4.6	4.49	4.51	4.5	4.41	4.61	4.45	4.43
Pentaaromaticos	% peso	2.36	2.32	2.21	2.28	2.23	2.13	2.29	2.16	2.12
Hexaaromaticos	% peso	1.02	0.97	0.95	0.98	0.95	0.91	0.99	0.93	0.90
Hepta+aromaticos	% peso	2.69	2.52	2.32	2.57	2.42	2.15	2.48	2.22	2.09

**Tabla B. 4.** Destilación simulada del DMO. Corridas con C<sub>5</sub>.

CORRIDA No	77	80	83	63	71	75	85	88	91
<b>DESTILACION SIMULADA, °C</b>									
PIE	293.2	292.9	295.6	294.5	282.9	276.8	304.6	298.3	297.5
5%	462.2	460.2	472.1	473.3	467.4	465.4	472.3	466.3	463.3
10%	503.2	501.9	509.7	510.7	505.8	505.7	509.3	505.9	503.1
15%	527.4	526.2	533.9	534.5	529.3	530.6	533.1	530.1	526.9
20%	546	544.8	552.3	553.1	547.5	549.3	551.2	548.6	545.1
25%	562	560.8	568.2	568.8	563.4	565.7	567	564.4	560.7
30%	575.4	574.2	581.8	582.6	576.6	579.5	580.2	577.8	574.1
35%	588	586.8	595.1	595.9	589.4	593	593.3	590.7	586.4
40%	600.3	598.9	608.6	609.6	601.8	606.3	606.2	603.2	598.4
45%	613.1	611.7	622.8	623.7	614.7	620.3	619.6	616.1	610.8
50%	626.4	624.9	637.2	638.3	628.2	634.7	633.4	629.6	623.7
55%	640.2	638.6	653.4	654.4	642.4	651	648.3	643.4	637
60%	655	653.5	672.4	673.5	657.6	669.6	664.9	658.2	651.7
65%	672.6	671.1	693.4	693.6	676.5	690.8	684.5	676.2	668.7
70%	690.9	689.8	713.9	712.2	695.4	710.9	702.7	694.5	688.5
75%	706.8	706.8			713.6		719.8	712.4	707.8
RECUPERADO, %V	79.1	78.8	71.5	72.2	76.8	72.2	75.1	77.2	77.8

**Tabla B. 5.** Caracterización del Fondo DEMEX. Corridas con C<sub>5</sub>.

<b>CORRIDA No</b>		<b>77</b>	<b>80</b>	<b>83</b>	<b>63</b>	<b>71</b>	<b>75</b>	<b>85</b>	<b>88</b>	<b>91</b>
<b>Relación S/C, v/v</b>		<b>5.5</b>	<b>5.5</b>	<b>5.5</b>	<b>6.5</b>	<b>6.5</b>	<b>6.5</b>	<b>10</b>	<b>10</b>	<b>10</b>
<b>T.rectificación, °C</b>		<b>140</b>	<b>150</b>	<b>160</b>	<b>140</b>	<b>150</b>	<b>160</b>	<b>140</b>	<b>150</b>	<b>160</b>
<b>Rendimiento, %m</b>		<b>26</b>	<b>27</b>	<b>29</b>	<b>25</b>	<b>27</b>	<b>28</b>	<b>23</b>	<b>26</b>	<b>29</b>
<b>ANALISIS</b>	<b>UNIDAD</b>									
RESIDUO CARBON MICRO	% peso	43.84	44.75	39.82	43.51	44.37	44.87	42.45	46.81	45.48
AZUFRE	% peso	2.47	2.47	2.5	2.5	2.71	2.55	2.49	2.38	2.39
CALOR DE COMBUSTION	MJ/kg	39.318	38.62	40.7	39.5	39.22	40.49	39.44	39.83	39.52
CENIZAS		0.23	0.26	0.2	0.4	0.30	0.30	0.30	0.32	0.22
NIQUEL	ppm	346.49	342.22	343.96	364.88	342.42	305.8	378.96	375.6	363.4
VANADIO	ppm	645.52	609.54	619.67	656.82	641.75	342.6	690.17	678.3	647.4
INSOLUBLES n-C5	% peso	66.85	66.45	65.89	68.66	66.75	74.55	83.01	85.07	82.94
INSOLUBLES n-C7	% peso	45.93	47.82	43.48	53.26	48.66	51.19	69.57	71.64	58.27
NITRÓGENO BÁSICO	ppm	0.32	0.33	0.304	0.321	0.337	0.310	0.307	0.283	0.300
<b>Análisis SARA</b>										
S	% peso	2.1	2	2.5	2	1.2	1.6	1.9	1.2	1.4
A	% peso	19.4	17.9	21.8	18.1	22.1	23.7	16.7	16.2	23.2
R	% peso	26	26.4	30.9	23	27.2	28.9	29.2	32.4	29.4
A	% peso	52.5	53.7	44.8	56.9	48.9	45.8	52.2	50.2	46.0
<b>DESTILACION SIMULADA</b>										
PIE		354	340.4	424.9	368.7	379.8	336.1	453.5	374	395.8
5%	°C	535.5	545.1	546.4	538.4	545.6	542.2	577.7	559.9	557.4
10%	°C	586.1	595.3	594.9	589.5	597.1	594.1	635.6	614.3	608.4
15%	°C	625.2	633.8	634	628.1	637.5	635	683.1	658.6	647.9
20%	°C	662	670.3	670.9	663.7	674.7	673.5	711.4	693.3	680.1
25%	°C	695.6	700.1	700.8	694.4	703	703.5	-	712.2	701
30%	°C	717.1	719.4	-	714	-	-	-	-	714.9
RECUPERADO	%v	30.8	30.2	29.9	32	29.7	29.3	22.1	27.5	31.8

**Tabla B. 6.** Caracterización del DMO. Corridas con C<sub>6</sub>.

CORRIDA No		34	32	33	28	40	41	46	52	56
Relación S/C, v/v		5.5	5.5	5.5	6.5	6.5	6.5	10	10	10
T.rectificación, °C		155	160	165	155	160	165	155	160	165
Rendimiento, %m		85	85	83	85	85	83	89	87	83
<b>ANALISIS</b>	<b>UNIDAD</b>									
DENSIDAD @15°C	gr/ml	0.9946	0.994	0.9914	0.9913	0.9942	0.9891	0.9917	0.9909	0.9915
GRAVEDAD API	° API	10.7	10.8	11.1	11	10.7	11.5	11.1	11.2	11.1
RESIDUO CARBON MICRO	% peso	15.6	15.1	14.94	15	14.85	14.73	14.29	14.16	14.05
AZUFRE	% peso	1.663	1.645	1.625	1.61	1.593	1.583	1.568	1.543	1.527
CALCIO	ppm	87.54	83.5	81.66	80.1	78.24	65.2	72.11	65.91	62.9
NIQUEL	ppm	82.28	82.5	78.24	80	80.56	76.55	74.21	74.63	72.46
VANADIO	ppm	113.4	111.3	110.4	109	107	106.7	102.4	97.1	98
NITRÓGENO BÁSICO	ppm	0.191	0.189	0.191	0.19	0.182	0.184	0.182	0.18	0.179
NITRÓGENO TOTAL	%peso	6034	6123	6024	6025	6026	5820	6269	6009	5738
VISCOSIDAD A 80°C	poises	2620	2550	1980	2113	2250	1910	2120	1980	1960
VISCOSIDAD A 100°C	poises	825	822	765	755	673	526	620	583	573
<b>Análisis SARA</b>										
S	% peso	14.1	13.7	14.3	14.1	14.6	16	16.4	14.6	16.3
A	% peso	58.8	57.9	60.1	59.3	58.7	55.6	59.5	58.3	59.9
R	% peso	27.1	28.4	25.6	25.5	26.7	28.4	24.1	27.1	23.8
<b>Aromáticos</b>										
Monoaromaticos	% peso	4.69	4.47	4.54	4.5	4.91	4.4	4.37	4.37	4.4
Diaromaticos	% peso	3.56	3.37	3.46	3.42	3.77	3.33	3.39	3.33	3.37
Triaromaticos	% peso	4.24	4.07	4.14	4.1	4.41	3.76	4.09	4	3.97
Tetraaromaticos	% peso	4.94	4.96	5.04	5.3	5.53	4.75	4.77	4.8	4.91
Pentaaromaticos	% peso	2.68	2.69	2.7	2.65	2.96	2.54	2.54	2.53	2.57
Hexaaromaticos	% peso	1.21	1.25	1.22	1.27	1.34	1.12	1.17	1.12	1.13
Hepta+aromaticos	% peso	3.57	3.58	3.5	3.6	3.82	3.27	3.21	3.15	3.17
<b>DESTILACION SIMULADA</b>										
PIE		336.1	330.9	319.4	302.7	356.6	357.5	287.9	297.6	294.1
5%	°C	473.8	475.4	470.9	478.5	477	477.7	471.5	472.9	471.3
10%	°C	513	513.7	510.7	516.8	514.3	514.4	511.3	512.3	511.2
20%	°C	557.8	557.8	555.6	559.7	558	557.5	556.2	557.3	556.5
30%	°C	588.8	588.6	586.3	590.3	588.7	587.5	587.4	588.8	587.9
40%	°C	618.1	617.7	614.8	619.4	617.9	615.5	616.9	618.8	617.8
50%	°C	650.5	649.8	646.1	650.5	650.4	645.9	649.7	651.6	650.7
60%	°C	690.7	689.4	684.3	686.9	692	681.9	691	692.3	692
RECUPERADO	%v	68	68.3	69.7	70.6	66.8	71.4	67.5	67.3	67.1

**Tabla B. 7** Caracterización del Fondo DEMEX. Corridas con C<sub>6</sub>.

Corrida No		34	32	33	28	40	41	46	52	56
Relación S/C, v/v		5.5	5.5	5.5	6.5	6.5	6.5	10	10	10
T.rectificación, °C		155	160	165	155	160	165	155	160	165
Rendimiento, %m		15	15	17	15	15	17	11	13	17
<b>ANALISIS</b>	<b>UNIDAD</b>									
RESIDUO CARBON MICRO	% peso	49.5	48.78	47.82	48	49.07	49.29	46.87	50.46	50.48
AZUFRE	% peso	2.53	2.54	2.6	2.6	2.58	2.49	2.44	2.41	2.50
CALOR DE COMBUSTION	MJ/kg	37.6	39.367	37.3	37.6	36.80	38.19	40.07	39.69	38.03
CENIZAS		0.32	0.46	0.3	0.3	0.21	0.34	0.48	0.50	0.46
CALCIO	ppm	415.7	403.03	425.4	430.1	439.2	452.6	395.5	417.8	419.9
NIQUEL	ppm	432.2	424.27	428.19	433	433.5	432.6	426.9	414	405
VANADIO	ppm	793.4	788.41	788.7	791	821.9	813.2	750	743.7	733
INSOLUBLES n-C5	% peso	72.6	69.67	67.19	69.3	71.03	72.1	74.13	77.08	78.19
INSOLUBLES n-C7	% peso	63.8	62.65	59.84	61.7	64.60	64.9	68.13	70.36	70.67
NITRÓGENO BÁSICO	ppm	0.35	0.36	0.351	0.35	0.351	0.351	0.361	0.353	0.352
<b>Análisis SARA</b>										
S	% peso	1.7	2	2.4	2.3	1.9	1.7	2	1.3	1.4
A	% peso	12	11.8	11.9	12.1	13	12.9	12.5	11	9.7
R	% peso	20.2	17	19.7	18.9	13.9	16.8	17.1	19.9	19
A	% peso	66.1	69.2	66	70	70.7	68.6	67.8	67.8	69.9
<b>DESTILACION SIMULADA</b>										
PIE		451.5	435.3	440.9	430.2	424.3	439.3	413.6	420.2	449.3
5%	°C	567	561	560.3	560.6	560.4	574.5	561.5	564.6	591.7
10%	°C	620.6	615.3	612.7	616.2	617.1	637.3	624	626.2	657.7
15%	°C	668.7	665	657.5	658.2	665.7	689.6	679.9	678.2	703.8
20%	°C	707.3	707.3	699.3	700.3	702.8	717.5	716.1	709.3	
RECUPERADO	%v	22.5	22.4	24.2	22.6	23.9	20.7	20.8	22.6	18.2

**Tabla B. 8.** Caracterización del DMO. Corridas con ste DEMEX + n-C<sub>7</sub>.

Corrida No.		185	183	184
Relación S/C, v/v		6.5	6.5	6.5
T.rectificación, °C		120	120	120
% n-C7 en el ste DEMEX		31	36	46
<b>ANALISIS</b>	<b>UNIDAD</b>			
GRAVEDAD API	° API	16.8	16.1	16.3
DENSIDAD @ 15°C	gr/ml	0.9538	0.9582	0.9567
RESIDUO CARBON MICRO	% peso	10.76	11.86	13.96
AZUFRE	% peso	1.605	1.619	1.645
CALCIO	ppm	41.46	33.68	61.31
NIQUEL	ppm	42.53	51.12	61.38
VANADIO	ppm	72.78	85.74	109.6
NITRÓGENO BÁSICO	ppm	0.165	0.158	0.174
NITRÓGENO TOTAL	%peso	4599	5532	5655
VISCOSIDAD A 80°C	cP	174	389	424
VISCOSIDAD A 100°C	cP	87	93	93
<b>Análisis SAR</b>				
S	% peso	14.8	16.8	15.1
A	% peso	64.4	64.8	66.5
R	% peso	20.8	18.4	18.4
<b>Aromáticos</b>				
Monoaromaticos	% peso	4.9	5.16	4.4
Diaromaticos	% peso	3.79	3.87	3.34
Triaromaticos	% peso	4.18	4.34	3.76
Tetraaromaticos	% peso	5	4.81	4.86
Pentaaromaticos	% peso	2.55	2.42	2.65
Hexaaromaticos	% peso	1.11	1.04	1.18
Hepta+aromaticos	% peso	2.93	2.71	3.58
<b>DESTILACION SIMULADA</b>				
PIE	°C	162.4	162.4	162.4
5%	°C	162.5	162.6	162.5
10%	°C	162.6	162.7	162.6
20%	°C	295.2	463.1	162.9
30%	°C	519.4	533.5	510.4
40%	°C	563	569.7	560.2
50%	°C	594.7	598.7	594.2
60%	°C	626.1	628.6	627.5
70%	°C	660.8	661.7	664.8
80%	°C	703.3	702.1	706.9

% RECUPERADO	%v	84.4	84.9	83.5
--------------	----	------	------	------

**Tabla B. 9.** Caracterización del fondo DEMEX. Corridas con ste DEMEX + n-C<sub>7</sub>.

Corrida No.		185	183	184
Relación S/C, v/v		6.5	6.5	6.5
T.rectificación, °C		120	120	120
% n-C7 en el ste DEMEX		31	36	46
<b>ANALISIS</b>	<b>UNIDAD</b>			
RESIDUO CARBON MICRO	% peso	45.97	44.98	48.7
AZUFRE	% peso	2.89	2.9	2.9
CALOR DE COMBUSTION	MJ/kg	40.07	40.4	40.2
CENIZAS		0.41	0.4	0.6
SODIO	ppm	120.47	151.11	158.93
NIQUEL	ppm	367.92	358.07	324.8
VANADIO	ppm	830.48	714.5	765.08
VISCOSIDAD A 120°C	cP	No posible	No posible	No posible
VISCOSIDAD A 140°C	cP	No posible	No posible	No posible
NITRÓGENO BÁSICO	%peso	0.304	0.305	0.287
<b>DESTILACION SIMULADA</b>				
PIE	°C	162.5	162.4	162.4
5%	°C	479.4	162.7	162.7
10%	°C	575.9	551.2	515.7
15%	°C	625.3	606.2	586.5
20%	°C	668.1	651.1	634.8
25%	°C	701.2	690.5	679.8
30%	°C		714.3	710.3
RECUPERADO	%v	29.7	31.5	32.2

**Tabla B. 10.** Caracterización del DMO. Corrida con n-C<sub>7</sub>.

<b>Corrida No.</b>		<b>182</b>
<b>Relación S/C, v/v</b>		<b>6.5</b>
<b>T.rectificación, °C</b>		<b>120</b>
<b>ANALISIS</b>	<b>UNIDADES</b>	
API	° API	11.3
DENSIDAD @15°C	gr/ml	0.9903
RESIDUO CARBON MICRO	% peso	16.54
AZUFRE	% peso	1.801
CALCIO	ppm	97.44
NIQUEL	ppm	89.22
VANADIO	ppm	161.9
NITRÓGENO BÁSICO	ppm	0.195
NITRÓGENO TOTAL	%peso	5801
VISCOSIDAD A 80°C	poises	1840
VISCOSIDAD A 100°C	poises	324
<b>Análisis SAR</b>		
S	% peso	12.9
A	% peso	56
R	% peso	31.1
<b>Aromáticos</b>		
Monoaromaticos	% peso	5.07
Diaromaticos	% peso	3.87
Triaromaticos	% peso	4.4
Tetraaromaticos	% peso	5.26
Pentaaromaticos	% peso	2.96
Hexaaromaticos	% peso	1.33
Hepta+aromaticos	% peso	4.37
<b>DESTILACION SIMULADA</b>		
PIE	°C	162.5
5%	°C	162.7
10%	°C	229.4
15%	°C	479.3
20%	°C	520.1
25%	°C	545.6
30%	°C	566
40%	°C	599.3
50%	°C	633.1
60%	°C	672.1
70%	°C	711.9

## ANEXO C. CARACTERIZACIÓN DE PRODUCTOS DTC

Tabla C. 1. Caracterización de los productos del DMO-C6.

		NAFTA	KEROSENE	ACPM	GASÓLEO	FONDO
API	°API	54.7	40	28.1	17.7	4.1
DENSIDAD@15°C	g/mL	0.7595	0.8249	0.8862	0.9475	1.0423
RESIDUO CARBON MICRO	% Peso	-	-	-	-	29.78
AZUFRE	% Peso	-	0.774	1.311	1.497	1.83
CORROSION LAMINA DE COBRE		-	1a	1a	1a	-
TIEMPO DE ENVEJECIMIENTO	Minutos	-	180	180	-	-
PORCENTAJE DE REFLECTANCIA	% Reflectancia	-	27	78	-	-
INSOLUBLES EN n-C7	% Peso	-	-	-	-	16.17
INSOLUBLES EN n-PENTANO	% Peso	-	-	-	-	22.98
NITROGENO BASICO	% Peso	-	-	-	-	0.214
NUMERO DE ACIDO	mg KOH/g	0.336	-	-	-	
PENETRACION A 25°C	mm/10	-	-	-	-	1.2
VISCOSIDAD A 80°C	Cp	-	-	-	-	197000
VISCOSIDAD A 100°C	Cp	-	-	-	-	18000
<b>ANALISIS PIANO</b>						
PARAFINAS	% Peso	20.174	-	-	-	-
I-PARAFINAS	% Peso	28.869	-	-	-	-
AROMATICOS	% Peso	13.662	-	-	-	-
NAFTENOS	% Peso	16.054	-	-	-	-
OLEFINAS	% Peso	19.103	-	-	-	-
<b>ANALISIS SAR</b>						
S	% Peso	-	-	-	45.3	12.2
A	% Peso	-	-	-	49.9	46.4
R	% Peso	-	-	-	4.8	25.3
A	% Peso	-	-	-	-	13.9
<b>DESTILACION SIMULADA</b>						
IBP	°C	33	84.9	175.3	299.1	175.8
5 %	°C	59.4	159.3	225.3	348.6	500.1
10 %	°C	67.4	168.8	240.7	367.8	519.7
15 %	°C	72.4	175.3	251.3	381.5	535.1
20 %	°C	88	182.1	262.3	393.5	548.6
25 %	°C	99	187.9	270.3	404.3	561.6
30 %	°C	112.5	193.6	280.3	413.9	573.7
35 %	°C	121.5	197.4	288.2	422.5	585.8
40 %	°C	127.3	202.3	296.4	430.7	598.8
45 %	°C	136.5	208.1	302.5	438.7	612.6
50 %	°C	141.9	213.4	309.3	446.6	627.8
55 %	°C	148.4	217.6	316.2	454.1	644.4
60 %	°C	153.2	223	322.7	461.5	662.4
65 %	°C	160.5	228.7	329.6	468.9	683.9
70 %	°C	166	233.8	336.3	476.5	703.4
75 %	°C	172.5	240.6	343.5	484.8	-
80 %	°C	177.7	249.5	352.6	494.4	-
85 %	°C	186.8	258.2	362.5	504.5	-
90 %	°C	197.6	271	375.4	518.6	-
95 %	°C	219.6	295.9	395.5	543.7	-
FBP	°C	286.8	361.5	455.9	676.1	-

% RECUPERADO	%v	94.7	100	100	100	74.3
--------------	----	------	-----	-----	-----	------

**Tabla C. 2.** Caracterización fisicoquímica de la mezcla kerosene, ACPM y gasóleo de las corridas con GOP.

ANALISIS	UNIDADES	C-446	C-447	C-451	C-452
API	g/mL	18.6	19.1	19	19.1
DENSIDAD@15°C	°API	0.9419	0.9393	0.9398	0.939
RESIDUO CARBÓN MICRO	% Peso	0.49	0.56	0.48	0.4
<b>Análisis SAR</b>					
S	% Peso	48.2	47.9	48.8	48.4
A	% Peso	42.9	44.2	45	43.4
R	% Peso	4.9	5	4.4	5.2
<b>Aromáticos</b>					
Monoaromaticos	% Peso	5.19	5.16	5.17	5.3
Diaromaticos	% Peso	4.68	4.3	4.53	4.45
Triaromaticos	% Peso	5.82	5.75	5.69	5.84
Tetraaromaticos	% Peso	2.67	2.67	2.58	2.67
Pentaaromaticos	% Peso	0.91	0.84	0.79	0.84
Hexaaromaticos	% Peso	0.34	0.32	0.31	0.32
Hepta+aromaticos	% Peso	0.4	0.3	0.26	0.29
<b>Destilación simulada</b>					
IBP	°C	217.6	230.5	230.4	227.8
5 %	°C	292.7	294.8	293	293.7
10 %	°C	318.3	320.1	318.7	319
15 %	°C	338	339.4	338.6	338.6
20 %	°C	353.9	354.6	354.5	354.2
25 %	°C	366.9	367.2	367.8	367.1
30 %	°C	378.9	378.9	380	379
35 %	°C	390.1	389.9	391.4	390.1
40 %	°C	400.2	399.8	401.6	400.2
45 %	°C	409.5	409	411	409.5
50 %	°C	417.5	416.8	419	417.5
55 %	°C	424.7	424	426.5	424.8
60 %	°C	432	431	434.5	432.2
65 %	°C	440.9	439.8	443.6	441.2
70 %	°C	450	448.9	452.8	450.4
75 %	°C	458.7	457.6	461.8	459.3
80 %	°C	468	467	471.5	469
85 %	°C	478.4	477.4	482.7	479.9
90 %	°C	492.2	491.2	498.4	495.5
95 %	°C	517.7	516.6	533.5	533.6
FBP	°C	666.8	646	662.2	676.4
% RECUPERADO	%v	100	100	100	100

## REFERENCIAS

- [1] BRAVO, O. "La refinación no está al margen". En: Revista Carta Petrolera. ECOPETROL S.A. Septiembre-Octubre, 2005.
- [2] CARRILLO, J.A Y PANTOJA, E.F. "Estudio de Optimización de Procesamiento de Fondos del Barril estableciendo las condiciones ideales de operación para diferentes variables de proceso". ICP-ECOPETROL. P. 34-37. (1999).
- [3] HOUDE E Y MCGRATH M. "Residue Upgrading". En: PTQ, Q2 (Abril, Mayo, Junio, 2006); p. 81-87.
- [4] CARRILLO, J.A Y CORREDOR L.M. "Análisis Operacional del Proceso de Desasfaltado". En: Ingeniería Química, 424, 98 (2005).
- [5] HOTIER, G, CORMERALS, F and MAGNIN, C. "A New Approach to Supercritical Solvent Recovery in Deasphalting". Symposium on Advances in Resid Upgrading. Denver, Abril 5-10, 1987. p. 496-501.
- [6] RHOE, A. HAMILTON, G.L Y SUCIU, G.D. "Residue solvent refining a new process performs deasphalting of heavy residues in crude distillation unit equipment". National Petroleum Refiners Association, annual meeting NPRA, Marzo 23-25. 1986. p. 1-43.
- [7] CHUNG, K, XU, Z, SUN, X y colaboradores. "Selective Asphaltene Removal from Heavy Oil". En: PTQ, Q4, 2006. p. 99-105.
- [8] SPRAGUE, S.B. "How solvent selection affects extraction performance". National Petroleum Refiners Association, annual meeting NPRA, Marzo 23-25. 1986. p. 1-15.

- [9] SANCHEZ, M. "Desmetalización de los residuos del petróleo (proceso DEMEX)". En: Revista del Instituto Mexicano del Petróleo. P. 36-46. Enero (1974).
- [10] NORTHUP A.H., and SLOAN H.D., 1996. "Advances in Solvent Deasphalting Technology". En: NPRA, Marzo, San Antonio, Texas, p.1-18.
- [11] SIMON, I. A., and KULBIR S. B. "Influence of Temperature and Solvent on the Precipitation of Asphaltthenes". En: Fuel Science and technology. 1990. 8(6), p 593-615.
- [12] McKETTA, John. Encyclopedia of Chemical Processing and Design. Vol.10. 1979. p. 5-17.
- [13] DI CARLO, S; JANIS, P. "Tendency of Petroleum Residues to be processed in Visbreaking: A Prediction Model". En: SYMPOSIUM ON PETROLEUM CHEMISTRY (210TH: 1995: Chicago). Memories American Chemical Society. Chicago :1995; p. 173 .
- [14] SPEIGHT, J. "Petroleum Chemistry and Refining". Washington: Taylor & Francis, 1998. 27-30 p.
- [15] DIVISION DE PROCESOS Y PRODUCTOS NO CATALITICOS-PNC. "Evaluación de Crudos Pesados – Optimización del Procesamiento de Fondos en GCB: DEMEX, viscorreducción y UNIBON". Bucaramanga, 2002.}
- [16] BODUSZYNSKI, M., et al., "Composition of Heavy Petroleums". 2. "Molecular Characterization". En: Energy & Fuels, Vol. 2, No. 5, 1988. p. 597-611.
- [17] SEMINARIO DE AXENS. Unidad Viscorreductora: Modernización con Soaker. Memorias del Seminario. ECOPETROL. Refinería de Cartagena. Julio 2002.

[18] SHELL GLOBAL SOLUTIONS. "Thermal cracking processes". THERMAL CRACKING PROCESSES COURSE (1°: 2002: Cartagena) Memories Shell learning: 2002.

[19] ÁLVAREZ, M Y OROZCO, K. "Estudio de la conversión térmica de gasóleos vírgenes y Provenientes de la Unidad Viscosreductora a Escala Piloto". Tesis de grado. Escuela de Ingeniería Química. Universidad Industrial de Santander. Bucaramanga. Marzo, 2004.

[20] GARZÓN, G., "Determinación de la orientación del consumo de hidrógeno en la reacción de viscosreducción de fondos de vacío, asistida por generación de hidrógeno *in situ*". Tesis de Maestría. Escuela de Ingeniería Química, Universidad Industrial de Santander. Bucaramanga, 2001.

[21] BERMUDEZ, S., y TAMARA DE LA OSSA, M., "Evaluación Aditivos no Comerciales en la Reducción de la Deposición de Coque en el Proceso de Viscosreducción". Tesis de Grado. Universidad Industrial de Santander. Departamento de Ingeniería Química. Bucaramanga, 1994. p. 22-23.

[22] CHAPARRO, M. "Avances tecnológicos en el mejoramiento de Crudos Pesados y de Residuos". Centro de investigación, promoción y desarrollo - ICP. 1991. p. 7-10.

[23] SAVAYA, Z., y *et al.* "Stability of Fuel Oils Produced by Visbreaking of Vacuum Residue". En: Fuel, Vol. 68, 1989.

[24] SCHABRON, J., PAULI, A., Y ROVANI, J., "Free Solvent Volume Correlation with Pyrolytic Coke Formation". En: PRE-PRINTS-SYMPOSIA, Vol 46, No 2, 2001. p. 99-103.

[25] CASTELLANOS, J, CANO, J Y BRIONES, V. "Fundamentos del Proceso de IMP de Reducción de Viscosidad". En: Revista del Instituto Mexicano del Petróleo, Vol.14, No 3, 1992. p. 68-83.

[26] CARRILLO J. Química y tecnología de la síntesis petroquímica. Bucaramanga, 1999. p. 40-47.

[27] SCHABRON, J., PAULI, A., Y ROVANI, J., "Non-pyrolytic Heat Induced Deposition from Heavy Oils". En: Fuel, Vol.80, 2001. p. 919-928.

[28] SCHABRON, J., "Residua Coke Formation Predictability Maps". En: Fuel, Vol.81, 2002. p.2227-2240.

[29] LEON, V., "Nuevos Enfoques sobre la Visión Molecular de un Crudo Pesado". En: Visión tecnológica, Vol.5, No 2, 1998. p. 131-138.

[30] SCHABRON, J., PAULI, A., Y ROVANI, J., "Coking Indexes using The Heithaus Titration and Asphaltene Solubility". En: PRE-PRINTS-SYMPOSIA, Vol 44, No 2, 1999. p. 187-193.

[31] JAIMES, E., y NUNCIRA, C., "Evaluación Cuantitativa de Algunos Aditivos Anticoque en el Proceso de Viscorreducción de Fondos DEMEX". Tesis de Grado. Universidad Industrial de Santander. Departamento de Ingeniería Química. Bucaramanga, 1993. p. 22-24.

[32] ZHANG, C., LEE, C., and et al. "Thermal and Catalitic Conversion of Asphaltenes". En: Fuel, Vol.80, 2001. p. 1131-1146.

[33] MURGICH, J. "Nanoscale structures of asphaltene molecule, asphaltene steric-colloid and asphaltene micelles & vesicles". February, 2002. p. 1-10.

[34] YAN, T. "Coke Formation in Visbreaking Process". Symposium on Advances in Resid Upgrading. American Chemical Society. Abril, 1987. p. 490-495.

[35] WIEHE, I., "Kinetics, Catalysis, and Reaction Engineering: A Phase-Separation Kinetic Model for Coke Formation". En: Ind. Eng. Chem., Vol 32, No 11,1993. p. 2447-2454.

[36] SANAIE, N., WATKINSON, and et al. "Effect of Minerals on Coke Precursor Formation". En: Fuel, Vol.80, 2001. p. 1111-1119.

[3] Colombian Patent. Carrillo, J.A. Liquid-Liquid batch Extraction pilot plant. Gaceta 448. Julio, 1997. p. 215

[37] PICÓN, H., Manual de Operación Planta Piloto de Coquización, Viscorreducción y Pirólisis. División de Procesos no Catalíticos, ICP. Abril 2001.

[38] CORREDOR, L. Manual de operación de la planta piloto de desasfaltado con solvente a alta presión-DEMEX. Bucaramanga: ICP. Abril, 2005.

[39] Mishenko, K.P, Ravdelia, A.A y Ponomarevoi, A.M. Trabajos prácticos de fisicoquímica. Leningrado, 1982. p. 10-13.

[40] CARRILLO, J.A. Liquid-Liquid Batch Extraction Pilot Plant. Patente Colombiana. Gaceta 448. July, 1997. p. 215.

## BIBLIOGRAFÍA

AKBAR, M., Process for the Continuous Thermal Cracking of Hydrocarbons Oils. United States Patent 4,247,387. Enero 27,1981.

ÁLVAREZ, M Y OROZCO, K. “Estudio de la conversión térmica de gasóleos vírgenes y Provenientes de la Unidad Viscosreductora a Escala Piloto”. Tesis de grado. Escuela de Ingeniería Química. Universidad Industrial de Santander. Bucaramanga. Marzo, 2004.

BARRE, L., Colloidal Structure of Heavy Crudes and Asphaltene Solutions. *Oil and Gas Science and Technology*. Vol. 52, N°2, 1997. p. 161-175.

BERMUDEZ, S., y TAMARA DE LA OSSA, M., Evaluación de Aditivos no Comerciales en la Reducción de la Deposición de Coque en el Proceso de Viscosreducción. Tesis de Grado. Universidad Industrial de Santander. Departamento de Ingeniería Química. Bucaramanga, 1994. p. 22-23.

BODUSZYNSKI, M., et al., “Composition of Heavy Petroleums”. 2. “Molecular Characterization”. En: *Energy & Fuels*, Vol. 2, No. 5, 1988. p. 597-611.

BRAVO, O. “La refinación no está al margen”. En: *Revista Carta Petrolera*. ECOPETROL S.A. Septiembre-Octubre, 2005.

CARRILLO, J., Y PANTOJA, F., Estudio de optimización de procesamientos de fondos del barril estableciendo las condiciones ideales de operación para diferentes variables del proceso. ICP-ECOPETROL. Bucaramanga: Sic editorial Ltda., 1999. p. 63-66.

CARRILLO J. Química y tecnología de la síntesis petroquímica. Bucaramanga, 1999. p. 40-47.

CARRILLO, J.A. Liquid-Liquid Batch Extraction Pilot Plant. Patente Colombiana. Gaceta 448. July, 1997. p. 215.

CARRILLO, J.A y CORREDOR L.M. “Análisis Operacional del Proceso de Desasfaltado”. En: *Ingeniería Química*, 424, 98 (2005).

CASTELLANOS, J, CANO, J Y BRIONES, V. Fundamentos del Proceso de IMP de Reducción de Viscosidad. *Revista del Instituto Mexicano del Petróleo*, Vol.14, No 3, 1992. p. 68-83.

CHAPARRO, M., Avances tecnológicos en el mejoramiento de Crudos Pesados y de Residuos. Centro de investigación, promoción y desarrollo ICP. 1991. p. 7-10.

CHUNG, K, XU, Z, SUN, X y colaboradores. "Selective Asphaltene Removal from Heavy Oil". En: PTQ, Q4, 2006. p. 99-105.

CORREDOR, L. Manual de operación de la planta piloto de desasfaltado con solvente a alta presión-DEMEX. Bucaramanga: ICP. Abril, 2005.

DI CARLO, S; JANIS, P. "Tendency of Petroleum Residues to be processed in Visbreaking: A Prediction Model". En: SYMPOSIUM ON PETROLEUM CHEMISTRY (210TH: 1995: Chicago). Memories American Chemical Society. Chicago :1995; p. 173

DIVISION DE PROCESOS Y PRODUCTOS NO CATALITICOS-PNC. Evaluación de Crudos Pesados – Optimización del Procesamiento de Fondos en GCB: DEMEX, viscorreducción y UNIBON. Bucaramanga, 2002.

DIVISION DE PROCESOS Y PRODUCTOS NO CATALITICOS-PNC. Optimización Operacional de la Planta Viscorreductora II-GCB. Bucaramanga, 2002.

DWIJEN, B., y *et al.*, Kinetic Studies of Coke Formation in Hydrocarbon Fractions of Heavy Crudes. *Revista Fuel*. Vol 65. 1986. p. 479-483.

GARZÓN, G., Determinación de la orientación del consumo de hidrógeno en la reacción de viscorreducción de fondos de vacío, asistida por generación de hidrógeno *in situ*. Tesis de Maestría. Escuela de Ingeniería Química, Universidad Industrial de Santander. Bucaramanga, 2001.

HOTIER, G, CORMERALS, F and MAGNIN, C. "A New Approach to Supercritical Solvent Recovery in Deasphalting". Symposium on Advances in Resid Upgrading. Denver, Abril 5-10, 1987. p. 496-501.

HOUDE E Y MCGRATH M. "Residue Upgrading". En: PTQ, Q2 (Abril, Mayo, Junio, 2006); p. 81-87.

JAIMES, E., y NUNCIRA, C., Evaluación Cuantitativa de Algunos Aditivos Anticoque en el Proceso de Viscorreducción de Fondos DEMEX. Tesis de Grado. Universidad Industrial de Santander. Departamento de Ingeniería Química. Bucaramanga, 1993. p. 22-24.

LE PAGE, J., Conversion of Residues and Heavy Oil at the Crossroads of thermal Cracking. *Oil Gas Science and Technology*, Vol. 41, No 1, 1986. p. 131-143.

Manual de Operación de la Unidad DEMEX. Barrancabermeja: ECOPETROL, Procesamiento de fondos, 1994. p.1-2.

McKETTA, John., Encyclopedia of Chemical Processing and Design. Vol. 10. 1979. p. 5,17.

MEDINA, M., Y CAMPOS, B., Sistema de Cálculo para la Estimación de Rendimientos y Propiedades de Productos en una Unidad Reductora de Viscosidad. *Revista del Instituto Mexicano del Petróleo*. Vol. 16, No 3. Julio, 1984.

MISHENKO, K.P, RAVDELIA, A.A Y PONOMAREVOI, A.M. Trabajos prácticos de fisicoquímica. Leningrado, 1982. p. 10-13.

MURGICH, J., Nanoscale structures of asphaltene molecule, asphaltene steric-colloid and asphaltene micelles & vesicles. February, 2002. p. 1-10.

NORTHUP A.H., and SLOAN H.D., 1996. "Advances in Solvent Deasphalting Technology". En: *NPRA*, Marzo, San Antonio, Texas, p.1-18.

PHILIPS, C., HAIDAR, N., AND POON, Y., Kinetic models for the thermal cracking of Athabasca bitumen, *Revista Fuel*, Vol 64, 1985. p. 678-691.

PICÓN, H., Manual de Operación Planta Piloto de Coquización, Viscorreducción y Pirólisis. División de Procesos no Catalíticos, ICP. Abril 2001.

REFINERÍA DE CARTAGENA-ECOPETROL. Visbreaker Severity Monitoring through Specific Analysis. Cartagena, 1994. p. 62-63.

RHOE, A. HAMILTON, G.L Y SUCIU, G.D. "Residue solvent refining a new process performs deasphalting of heavy residues in crude distillation unit equipment". National Petroleum Refiners Association, annual meeting *NPRA*, Marzo 23-25. 1986. p. 1-43.

ROJAS, E., y RUSSI, J. Estudio de la Adición de Corrientes Intermedias al Fondo de Vacío en el Proceso Demex. Tesis de Grado. Universidad Industrial de Santander. Departamento de Ingeniería Química. Bucaramanga. 2002. p. 5-6.

SANAIE, N., WATKINSON, and et al. "Effect of Minerals on Coke Precursor Formation". *Revista Fuel*, Vol.80, 2001. p. 1111-1119.

SANCHEZ, M. "Desmetalización de los residuos del petróleo (proceso DEMEX)". En: *Revista del Instituto Mexicano del Petróleo*. P. 36-46. Enero (1974).

SAVAYA, Z., y *et al.* "Stability of Fuel Oils Produced by Visbreaking of Vacuum Residue". *Revista Fuel*, Vol. 68, 1989.

SCHABRON, J., PAULI, A., Y ROVANI, J., Coking Indexes using The Heithaus Titration and Asphaltene Solubility. *PRE-PRINTS-SYMPOSIA*, Vol 44, No 2, 1999. p. 187-193.

\_\_\_\_\_. Non-pyrolytic Heat Induced Deposition from Heavy Oils. *Revista Fuel*, Vol.80, 2001. p. 919-928.

SEMINARIO DE AXENS. Unidad Viscorreductora: Modernización con Soaker. Memorias del Seminario. ECOPETROL. Refinería de Cartagena. Julio 2002.

SHELL. Thermal Cracking Processes Course. Refinería de Cartagena-Ecopetrol. Cartagena, 2002.

SIMON, I. A. and KULBIR S. B. "Influence of Temperature and Solvent on the Precipitation of Asphaltenes". *En: Fuel Science and technology*. 1990. 8(6), p 593-615.

SPRAGUE, S.B. "How solvent selection affects extraction performance". National Petroleum Refiners Association, annual meeting *NPRA*, Marzo 23-25. 1986. p. 1-15.

SPEIGHT, J. "Petroleum Chemistry and Refining". Washington: Taylor & Francis, 1998. 27-30 p.

TREVIÑO, A., Posibilidades técnicas para la conversión de fracciones pesadas de un crudo en fracciones ligeras. *Ingeniería Química*, Mayo, 1982. p. 65-82.

WIEHE, I. The Chemistry of Coke Formation from Petroleum: A Tutorial. Symposium on the Chemistry of Coking, Desirable and Undesirable. August, 1998. p. 612-615.

\_\_\_\_\_. Kinetics, Catalysis, and Reaction Engineering: A Phase-Separation Kinetic Model for Coke Formation. *Industrial Engineering Chemical Research*, Vol 32, No 11, 1993. p. 2447-2454.

YAN, T., Coke Formation in Visbreaking Process. Symposium on Advances in Resid Upgrading. *American Chemical Society*. Abril, 1987. p. 490-495.

ZHANG, C., LEE, C., and *et al.*, Thermal and Catalytic Conversion of Asphaltenes. *Revista Fuel*, Vol.80, 2001. p. 1131-1146.