

**ESTUDIO DE LA CONVERSIÓN TÉRMICA DE GASOLEOS VÍRGENES Y  
PROVENIENTES DE LA UNIDAD DE VISCORREDUCCIÓN A ESCALA  
PILOTO**

**MAGDA CAROLINA ÁLVAREZ MARTÍNEZ  
KATHERINE MARIA OROZCO QUINTERO**

**UNIVERSIDAD INDUSTRIAL DE SANTANDER  
FACULTAD DE INGENIERÍAS FISICOQUÍMICAS  
ESCUELA DE INGENIERÍA QUÍMICA  
Bucaramanga  
2004**

**ESTUDIO DE LA CONVERSIÓN TÉRMICA DE GASOLEOS VÍRGENES Y  
PROVENIENTES DE LA UNIDAD DE VISCORREDUCCIÓN A ESCALA  
PILOTO**

**MAGDA CAROLINA ÁLVAREZ MARTÍNEZ  
KATHERINE MARIA OROZCO QUINTERO**

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

**Director - UIS**

**Crisóstomo Barajas Ferreira**

**Ingeniero Químico, M.Sc.**

**Codirectores - ICP**

**Jesús Alirio Carrillo Guarín**

**Ingeniero Químico, Ph.D**

**Uriel Navarro Uribe**

**Químico, Ph.D**

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

**2004**

## RESUMEN

### TITULO\*

**ESTUDIO DE LA CONVERSIÓN TÉRMICA DE GASÓLEOS VÍRGENES Y PROVENIENTES DE LA UNIDAD DE VISCORREDUCCIÓN A ESCALA PILOTO.**

### AUTORES

Álvarez Martínez, Magda Carolina. Orozco Quintero, Katherine Maria. \*\*

### PALABRAS CLAVES

Gasóleos, Conversión térmica ó Viscorreducción, Severidad máxima permisible, Tecnologías DTC (“Distillation thermal conversion” y “Deep thermal conversión”).

### DESCRIPCION

El programa Maestro de expansión de la refinería de Cartagena, de ECOPETROL S.A. está dirigido hacia su modernización y ampliación, con el propósito de satisfacer las rigurosas especificaciones de calidad que regirán a partir del 2005 para los productos refinados en el contexto mundial, así como las estrictas medidas encaminadas a proteger el medio ambiente. Fue planeado teniendo en cuenta las proyecciones de la demanda interna de combustible para satisfacer a largo plazo las necesidades del país. Dentro del plan, se contempla la implementación de una unidad de conversión térmica de destilados (DTC), la cual se encargará del tratamiento del excedente de gasóleos estimado en 25770 barriles por día, que serán convertidos en gases, nafta, diesel y fondos, mejorando la conversión de productos medios.

Este es el primer estudio que se desarrolla en el país sobre el procesamiento térmico de gasóleos y se enmarca dentro del objetivo de definir la conversión por paso y la severidad máxima permisible del proceso, evaluando a nivel de planta piloto la craqueabilidad de tres mezclas diferentes de gasóleos, analizando los cambios en su composición química al someterlos al proceso de viscorreducción. Adicionalmente, se analiza la calidad de las fracciones obtenidas en el proceso DTC y su impacto en cada una de las corrientes empleadas para preparar productos comerciales.

---

\* Proyecto de grado

\*\* Facultad de Ingenierías Físico-Químicas, Escuela de Ingeniería Química, Crisóstomo Barajas Ferreira

## ABSTRACT

### TITLE\*

THERMAL CONVERSION STUDY OF VIRGIN GAS OILS AND GAS OILS OBTAINED FROM THE VISBREAKING UNIT AT PILOT SCALE.

### AUTHORS

Álvarez Martínez, Magda Carolina. Orozco Quintero, Katherine Maria.\*\*

### KEY WORDS

Gas oils, visbreaking or thermal conversion, permissible maximum severity, technologies DTC (“Distillation thermal conversion” y “Deep thermal conversion”).

### DESCRIPTION

The expansion Masterful program of the Cartagena refinery of ECOPETROL S.A. is directed towards its modernization and extension, in order to satisfy the rigorous quality specifications that will prevail until 2005 in the world-wide context to refined products, as well as the strict directed measures to protect the environment. It was glided considering the fuel oil internal demand projections in order to satisfy the future necessities of the country. Within the plan, it is contemplated the implementation of a distilled thermal conversion unit (DTC), which is meant to treat the excessive of gas oils considered in 25000 barrels per day, that will be transformed to gases, gasoline, diesel engine and bottoms, improving the middle product conversion.

This it is the first study that has been developed about the thermal gas oil processing in the country and it is framed within the objective to define the conversion by step and permissible maximum severity of the process evaluating the cracking of three different gas oils mixtures at pilot level analyzing the changes in its chemical composition when they are submit to visbreaking process. On the other hand, its analyzed the quality of the fractions obtained in DTC process and its impact over each one of the used currents to prepare commercial products.

---

\* Degree project

\*\* Facultad de Ingenierías Físico-Químicas, Escuela de Ingeniería Química, Crisóstomo Barajas Ferreira

## TABLA DE CONTENIDO

	<b>Pág.</b>
<b>INTRODUCCIÓN</b>	<b>1</b>
<b>1. FUNDAMENTACIÓN TEÓRICA</b>	<b>3</b>
1.1. GASÓLEOS	3
1.1.1 Caracterización física	3
1.1.2 Composición química	4
1.2 PROCESOS DE RUPTURA TÉRMICA	6
1.2.1 Química de los procesos de ruptura térmica	6
1.2.2 Cinética de las reacciones de ruptura térmica	9
1.2.3 Severidad del proceso térmico	11
1.2.4 Parámetros de severidad	12
1.2.5 Determinación de la severidad máxima permisible	12
1.3 TECNOLOGÍAS DEL CRACKING TÉRMICO	15
1.3.1 Viscorreducción	15
1.3.2 Tecnologías DTC (“Distillation thermal conversión”, “Deep thermal conversión”)	18
1.3.3 Implementación de las tecnologías DTC en Colombia	19
<b>2. MÉTODOS Y CÁLCULOS EXPERIMENTALES</b>	<b>22</b>
2.1 DESCRIPCIÓN Y OPERACIÓN DE LA PLANTA PILOTO	22
2.1.1 Condiciones de operación	24
2.1.2 Calibración de la bomba	24
2.1.3 Balance de materia	25
2.2 CARACTERIZACIÓN DE FRACCIONES DEL PETRÓLEO	26
2.2.1 Densidad y gravedad específica	26

2.2.2	Viscosidad	27
2.2.3	Color ASTM	27
2.2.4	Destilación simulada	28
2.2.5	Destilación de fracciones pesadas	28
2.2.6	Contenido de azufre	28
2.2.7	Metales	29
2.2.8	Contenido de ceras	29
2.2.9	Residuo de carbón Conradson (CCR)	29
2.2.10	Insolubles en n-C <sub>5</sub> o n-C <sub>7</sub>	30
2.2.11	Número de bromo	30
2.2.12	Índice de cetano	30
2.2.13	Índice de refracción	31
2.2.14	Factor KUOP	31
2.2.15	Análisis de microactividad (MAT)	32
2.2.16	Espectroscopía de masas	33
2.2.17	Cromatografía de columna (SAR, SARA)	33
2.2.18	Cromatografía de gases	34
2.2.19	Calculo de propiedades del reciclo	34
2.2.20	Factor de viscosidad de mezcla V <sub>50</sub>	35
2.2.21	“Calculated carbon aromaticity index” (CCAI)	35
2.2.22	Poder de peptización Po <sub>(g)</sub>	35
<b>3.</b>	<b>METODOLOGÍA EXPERIMENTAL</b>	<b>36</b>
3.1	CARGAS DE ESTUDIO	36
3.1.1	Definición de las cargas	36
3.1.2	Muestreo de cargas	37
3.2	PREPARACIÓN DE MEZCLAS	38
3.2.1	Condiciones de mezclado	38
3.2.2	Fraccionamiento	39
3.3	OBTENCIÓN DE GASÓLEOS DE RECICLO	39

3.4	CORRIDAS EN PLANTA PILOTO	40
3.4.1	Definición de las condiciones de operación	40
3.4.2	Estudio de la severidad por temperatura	41
<b>4.</b>	<b>RESULTADOS</b>	<b>44</b>
4.1	CARACTERIZACIÓN Y EVALUACIÓN DE CARGAS	44
4.1.1	Caracterización	44
4.1.2	Evaluación de los gasóleos	45
4.2	CORRIDAS EN PLANTA PILOTO	48
4.2.1	Repetibilidad en planta piloto	48
4.2.2	Definición de las condiciones de operación	49
4.2.3	Estudio de la severidad por temperatura	51
4.3	EVALUACIÓN DE PRODUCTOS	57
4.3.1	Gases	58
4.3.2	Naftas	59
4.3.3	Diesel	61
4.3.4	Gasóleos de recicló	64
4.3.5	Fondos	67
4.3.6	Distribución de azufre en los productos	69
<b>5.</b>	<b>CONCLUSIONES</b>	<b>70</b>
<b>6.</b>	<b>RECOMENDACIONES</b>	<b>72</b>
	<b>ANEXOS</b>	<b>73</b>
	<b>BIBLIOGRAFÍA</b>	<b>88</b>

## LISTA DE TABLAS

	<b>Pág.</b>
Tabla 1. Metales en gasóleos craqueados	4
Tabla 2. Distribución por compuesto de un gasóleo pesado (crudo Webster)	5
Tabla 3. Valores prueba $P_{value}$	14
Tabla 4. Valores prueba mérito	15
Tabla 5. Distribución de productos	19
Tabla 6. Cortes y distribución de productos	21
Tabla 7. Servicios industriales	23
Tabla 8. Condiciones promedios de operación	24
Tabla 9. Clasificación destilados medios según factor KUOP	32
Tabla 10. Condiciones de operación MAT	33
Tabla 11. Composición mezclas $M_2$ y $M_3$	37
Tabla 12. Caracterización cargas de trabajo	44
Tabla 13. Dietas de crudo	45
Tabla 14. Composición química de cargas	46
Tabla 15. Propiedades de gasóleos de recicló	46
Tabla 16. Análisis MAT	47
Tabla 17. Corridas de repetibilidad	48
Tabla 18. Balance normalizado de severidad por temperatura	49
Tabla 19. Balance normalizado	51
Tabla 20. Cromatografía de gases en moles	58
Tabla 21. Caracterización naftas	60
Tabla 22. Composición química de las fracciones de diesel, %m	61
Tabla 23. Caracterización diesel liviano	62
Tabla 24. Caracterización diesel pesado	63

Tabla 25. Composición química de los gasóleos de recicló, %m	64
Tabla 26. Caracterización gasóleos de recicló	67
Tabla 27. Estabilidad de fondos	68
Tabla 28. Estabilidad mezcla de fondos DTC-Viscorreductora	69
Tabla 29. Pruebas y métodos de caracterización	79
Tabla 30. Caracterización naftas obtenidas a partir de M <sub>2</sub>	79
Tabla 31. Caracterización naftas obtenidas a partir de M <sub>3</sub>	80
Tabla 32. Caracterización naftas obtenidas a partir de M <sub>4</sub>	80
Tabla 33. Caracterización diesel obtenido a partir de M <sub>2</sub>	80
Tabla 34. Caracterización diesel obtenido a partir de M <sub>3</sub>	81
Tabla 35. Caracterización diesel obtenido a partir de M <sub>4</sub>	82
Tabla 36. Caracterización diesel obtenido a partir de M <sub>2</sub>	82
Tabla 37. Caracterización diesel obtenido a partir de M <sub>3</sub>	83
Tabla 38. Caracterización diesel obtenido a partir de M <sub>4</sub>	84
Tabla 39. Caracterización gasóleos de recicló de M <sub>2</sub>	84
Tabla 40. Caracterización gasóleos de recicló de M <sub>3</sub>	85
Tabla 41. Caracterización gasóleos de recicló de M <sub>4</sub>	86
Tabla 42. Nafta de viscorreductora D-2	87
Tabla 43. Arotar-URC de Cartagena	88

## LISTA DE FIGURAS

	<b>Pág.</b>
Figura 1. Estabilidad vs. Variable Estudiada	13
Figura 2. Viscorreducción en serpentín	16
Figura 3. Viscorreducción en "soaker"	17
Figura 4. Esquema Complejo DTC – VISCORREDUCCIÓN	20
Figura 5. Calibración de la bomba Carga M <sub>2</sub> (40°C)	25
Figura 6. Diagrama Metodología Experimental	36
Figura 7. Mezclado de Cargas M <sub>2</sub> y M <sub>3</sub>	38
Figura 8. Mezclado Cargas M <sub>0</sub> , M <sub>1</sub> y M <sub>4</sub>	38
Figura 9. Determinación de condiciones de operación	41
Figura 10. Determinación temperaturas de trabajo	41
Figura 11a. Montaje destilación atm.	42
Figura 11b. Fases livianas	42
Figura 12. Estudio de severidad por temperatura	43
Figura 13. Rendimientos corridas exploratorias (t =21.3 s)	50
Figura 14. Rendimientos de la carga M <sub>2</sub>	53
Figura 15. Rendimientos de la carga M <sub>3</sub>	54
Figura 16. Rendimientos de la carga M <sub>4</sub>	55
Figura 17a. Selectividad a diesel	56
Figura 17b. Selectividad fracciones 375°C-	56
Figura 18a. Estudio cinético	57
Figura 18b. Energías de activación	57
Figura 19. Propiedades de aromaticidad gasóleos de recicló	66
Figura 20. Distribución de azufre en los productos, carga M <sub>4</sub>	69
Figura 21. Calibración de la bomba Carga M <sub>2</sub> (40°C)	77
Figura 22. Calibración de la bomba Carga M <sub>2</sub> (40°C)	77

## LISTA DE ANEXOS

	<b>Pág.</b>
Anexo A. Planta piloto de Viscorreducción	73
Anexo B. Calibración de la bomba	77
Anexo C. Nomograma factor KUOP	78
Anexo D. Caracterización de productos	
Anexo E. Caracterización productos de comparación	

## INTRODUCCIÓN

El programa Maestro de expansión de la refinería de Cartagena, de ECOPETROL S.A. está dirigido hacia su modernización y ampliación, con el propósito de satisfacer las rigurosas especificaciones de calidad que regirán a partir del 2005 para los productos refinados en el contexto mundial, así como las estrictas medidas encaminadas a proteger el medio ambiente. Fue planeado teniendo en cuenta las proyecciones de la demanda interna de combustible para satisfacer a largo plazo las necesidades del país.

Dentro del plan, se contempla la implementación de una unidad de conversión térmica de destilados – DTC, la cual se encargará del tratamiento del excedente de gasóleos estimado en 25770 toneladas métricas por día, que serán convertidos en gases, “LPG”, nafta, diesel y fondos, mejorando la conversión de productos medios.

Este es el primer estudio que se desarrolla sobre el procesamiento térmico de gasóleos y se enmarca dentro del objetivo de definir la conversión por paso y la severidad máxima permisible del proceso, evaluando a nivel de planta piloto la craqueabilidad de tres mezclas diferentes de gasóleos analizando los cambios en su composición química al someterlos al proceso de viscorreducción. Adicionalmente, se analiza la calidad de las fracciones obtenidas en el proceso DTC y se evalúa su impacto en cada una de las corrientes empleadas para preparar productos comerciales.

El libro se divide en los siguientes capítulos con su respectivo contenido general: Primer capítulo, expone el fundamento teórico y los principios químicos bases de la investigación. Segundo capítulo, en este se describe la planta piloto de viscorreducción y sus condiciones de operación, también se

recopila cada uno de los métodos de caracterización y cálculos realizados durante el desarrollo de este trabajo. En el tercer capítulo se presenta la metodología experimental planteada para alcanzar los objetivos de este estudio. Cuarto capítulo, en este se publican los resultados y el análisis de estos.

## 1. FUNDAMENTACION TEORICA

### 1.1 GASÓLEOS

Los gasóleos son hidrocarburos destilados del petróleo obtenidos en la refinería como corrientes intermedias, se clasifican en gasóleos vírgenes y gasóleos de viscorreducción. Los gasóleos vírgenes están conformados por gasóleos atmosféricos y de vacío, los cuales se obtienen, respectivamente en las unidades de destilación atmosférica y de vacío, cuyas cargas son; el crudo y el residuo atmosférico ("long residue"), respectivamente. Los gasóleos de viscorreducción por su parte son aquellas corrientes originadas en el proceso de conversión térmica viscorreducción.

**1.1.1 Caracterización Física** <sup>[1-3]</sup>. En condiciones normales de las unidades de destilación, los gasóleos poseen intervalos de ebullición entre 300°C y 510°C, clasificándose según su rango de destilación en: gasóleos atmosféricos (GOA 340-371°C), gasóleos livianos de vacío (LGO 371-426°C), gasóleos medianos de vacío (MGO 426-482°C) y gasóleos pesados de vacío (HGO 482-538°C).

Las normas vigentes, clasifican a los gasóleos como combustibles de clase C; es decir, con un punto de inflamación comprendido entre 55°C y 100°C, por lo que pueden manejarse sin riesgo de explosión o incendio siempre que permanezcan a menor temperatura que la de inflamación; su poder calorífico presenta un valor promedio de 45,78 kJ/kg que refleja la cantidad de energía térmica potencialmente contenida en él. La densidad promedio de estas fracciones es 850 kg/m<sup>3</sup>, con un rango de viscosidad entre 60-70 cSt a 40°C, su energía de activación reportada <sup>[4]</sup> es 275000 kJ/kmol.

Los gasóleos craqueados presentan una alta inestabilidad química debido a la presencia de concentraciones apreciables de olefinas, las cuales tienden a polimerizarse y oxidarse fácilmente.

Los hidrocarburos con heteroátomos como: azufre, nitrógeno, vanadio, níquel, hierro y oxígeno tienden a concentrarse en las fracciones más pesadas con punto de ebullición > 510°C. Dependiendo del tipo de crudo, los gasóleos vírgenes tienen un contenido de S entre 0,1 y 2,5 %m, mientras que en los craqueados puede oscilar entre 1,0-1,5 %m, el incremento observado, es debido a la descomposición térmica de las macromoléculas que contienen este compuesto. La tabla 1 presenta las concentraciones típicas de contaminantes metálicos para los gasóleos de viscorreducción.

**Tabla 1.** Metales en gasóleos craqueados

Caracterización	GOA	LGO	HGO
Hierro, ppm	<0,8	<0,1	<0,1
Níquel, ppm	<0,7	<0,4	<0,5
Vanadio ppm	<0,8	<0,4	<0,5

Fuente: Procesamiento del fondo del barril ICP, 1999

**1.1.2 Composición química.** [2,4-6] Las fracciones de gasóleos están generalmente compuestas por hidrocarburos de C<sub>15</sub>-C<sub>40</sub> y en casos extremos C<sub>20</sub>-C<sub>50</sub>. La composición química y molecular detallada de estos productos es difícil de establecer, por lo que se han agrupado en las siguientes familias de hidrocarburos:

1. n-Parafinas en un intervalo de C<sub>22</sub>-C<sub>40</sub> y una gran variedad de parafinas ramificadas.
2. Cicloparafinas mono, di y policicloparafinas condensadas.
3. Aromáticos, mono, di, tri, tetra y poliaromáticos.
4. Aromáticos azufrados, tipo tiofenos, benzotiofenos, dibenzotiofenos.

Los compuestos aromáticos y cicloparafínicos presentan cadenas laterales, siendo generalmente más pequeñas las de las cicloparafinas. Algunos autores, han establecido una relación directa entre el número de carbonos de

las cadenas parafínicas laterales principales y el índice de viscosidad (VI), de tal manera que a mayor número de carbonos mayor es el VI, por ejemplo, una alquilcicloparafina con VI alrededor de 100 posee una cadena lateral de 20 o más carbonos (Sachanen 1960).

Las policicloparafinas y los poliaromáticos presentes en estas fracciones son responsables de los altos puntos de ebullición. Las cicloparafinas encontradas en mayor proporción poseen de uno a dos anillos, sin embargo, se han identificado compuestos hasta de diez anillos (Adams & Richardson, 1953). Los compuestos aromáticos predominantes son derivados del fenantreno (Martin & Semkin 1953) que están en mayor proporción que los derivados del antraceno. Se han encontrado también hidrocarburos aromáticos tipo nafteno-aromáticos, y compuestos bifenílicos (Adams & Richardson, 1953).

**Tabla 2.** Distribución por compuestos de un gasóleo pesado (Crudo Webster)

% Volumen	Intervalo de ebullición °C				
	204,5-260,0	260,0-315,5	315,5-371,0	371,0-426,5	426,5-482,0
Aromáticos	17,0	22,5	26,0	32,0	35,0
Parafinas	8,0	7,5	1,5	0,5	-
Monocicloparafinas	42,5	36,5	31,0	17,5	7,0
Bicicloparafinas	29,5	26,5	30,5	30,0	19,0
Tricicloparafinas	3,0	7,0	9,5	13,5	25,5
Tetracicloparafinas	-	-	1,0	5,0	8,5
Pentacicloparafinas	-	-	-	1,5	7,0
Hexacicloparafinas	-	-	-	-	2,0
Tamaño de cadena por molécula					
Aromáticos	4	4	6	7	10
Monocicloparafinas	7	10	14	20	28
Bicicloparafinas	3	6	9	15	23
Tricicloparafinas	-	3	6	12	20
Tetracicloparafinas	-	-	3	9	17
Pentacicloparafinas	-	-	-	5	16
Hexacicloparafinas	-	-	-	-	9

Fuente: The chemistry of petroleum hydrocarbons; Sachanen 1960

Los gasóleos pesados tratados con H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> o con sílica gel y constituidos en mayor proporción por cicloparafinas, no muestran excitación óptica y

presentan índice de refracción alrededor de 1,4400 para LGO, 1,4500 para MGO y 1,4700 para HGO. La distribución de cicloparafinas y el tamaño de las cadenas laterales por molécula aromática y cicloparafínica en una fracción de gasóleos pesados del crudo Webster fueron estudiados por Lipkin, Martin y Hoffecker <sup>[6]</sup> (Tabla 2). Se observa que el número de anillos de las cicloparafinas y los aromáticos aumenta gradualmente con el incremento del rango de ebullición de las fracciones.

## **1.2 PROCESOS DE RUPTURA TÉRMICA**

Son aquellos, donde se descomponen, reordenan o combinan moléculas de hidrocarburo por aplicación de calor en ausencia de catalizador. Tienen como objetivo la descomposición térmica bajo presión de grandes moléculas de hidrocarburo para formar moléculas más pequeñas.

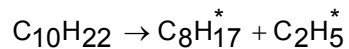
**1.2.1 Química de los procesos de ruptura térmica <sup>[7-9]</sup>.** Para describir la química de éstos procesos, es necesario hacer una breve descripción de las cargas. Los hidrocarburos presentes en éstas se agrupan en cuatro grandes componentes: saturados, aromáticos, resinas y asfaltenos. Los saturados, y una parte de los aromáticos y las resinas son solubles en hidrocarburos parafínicos livianos (n-heptano) y como tal reciben el nombre de maltenos. La parte insoluble en este solvente, pero soluble en tolueno corresponden a los asfaltenos. En una forma simplificada se puede asumir que la carga a estos procesos consta de dos clases de componentes: asfaltenos y maltenos.

Los asfaltenos son macromoléculas de hidrocarburos aromáticos condensados, con un peso molecular por encima de 1000 uma. Por estar constituido principalmente de hidrocarburos aromáticos son muy difíciles de craquear. Por otro lado, debido a las mismas condiciones y características

del cracking térmico, pueden polimerizarse, formando precursores de coque y finalmente coque.

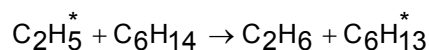
Los maltenos, están constituidos por parafinas, olefinas (después del craqueo), naftenos, aromáticos y compuestos con heteroátomos en su estructura. Debido a la complejidad de la mezcla, es difícil predecir exactamente el mecanismo y la concentración de carga que se craquea. Las reacciones pueden clasificarse en dos grupos [7]:

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

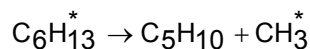


Estos radicales son especies altamente reactivas con un período de vida muy corto y no se encuentran en los productos, según su tamaño y las condiciones de operación, pueden presentar las siguientes reacciones:

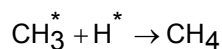
∞ Reacción con otros hidrocarburos. Los radicales más pequeños ( $H^*$ ,  $CH_3^*$ ,  $C_2H_5^*$ ) son más estables y pueden atrapar átomos de hidrogeno de otros hidrocarburos para formar un hidrocarburo saturado y un nuevo radical



∞ Descomposición en olefinas y radicales más pequeños



☞ Combinación con otros radicales para terminar la reacción en cadena



**b. Secundarias:** Son principalmente reacciones de polimerización y condensación y otras reacciones como ciclización, dealquilación e isomerización que ocurren en menor proporción.

Para estudiar estas reacciones es necesario tener en cuenta los siguientes principios <sup>[10]</sup>:

- ☞ La estabilidad térmica disminuye cuando aumenta el peso molecular de los hidrocarburos.
- ☞ Las moléculas simétricas son más estables que sus isómeros en cadena abierta.
- ☞ Cualquier enlace simple adyacente a un enlace doble es más estable que en otra posición.
- ☞ El enlace C – C es más estable que el enlace C – H para moléculas cortas.
- ☞ El enlace C – H de un carbono terciario es más débil que el de un carbono secundario, y este a su vez más débil que el correspondiente a un carbono primario.

Basados en las relaciones termodinámicas, las siguientes son las reacciones más probables para los diferentes tipos de hidrocarburos presentes en las cargas <sup>[4]</sup>:

☞ *Parafinas.* Son hidrocarburos saturados lineales con cadenas ramificadas. En una reacción primaria, la temperatura rompe el enlace carbono-carbono (C-C) y se forma una olefina y una parafina de menor peso molecular que el de la parafina original. La formación de coque se

atribuye a las reacciones secundarias con participación de las olefinas formadas.

- ☞ *Olefinas.* Son hidrocarburos lineales o cíclicos que tienen en su estructura uno o más dobles enlaces. Son más inestables y reactivas que las parafinas, según su peso molecular a las condiciones de reacción se pueden polimerizar, ciclizar, deshidrogenar, generar compuestos aromáticos y en algunas condiciones pueden llegar a producir coque.
- ☞ *Naftenos.* Son hidrocarburos cíclicos. Su estabilidad térmica está entre las parafinas y los aromáticos. Predominan los anillos de 5 y 6 átomos de carbono con cadenas alquílicas que se rompen principalmente por el carbono  $\alpha$ - $\beta$  al anillo con producción de olefinas, dejando unido al anillo radicales alquílicos pequeños (metilo o etilo). Este anillo puede romperse por la acción de temperaturas más altas, dando olefinas y diolefinas. Igualmente, se pueden condensar y deshidrogenar, formando algunos núcleos aromáticos.
- ☞ *Aromáticos.* Son todos aquellos hidrocarburos que en su estructura tienen por lo menos un anillo bencénico. Los aromáticos simples son estables a temperaturas bajas, pero hacia los 500°C se presentan las reacciones de deshidrogenación, seguidas de condensación intermolecular conducentes a núcleos cada vez más complejos hasta llegar al coque y el carbón. Las cadenas alquílicas en los núcleos aromáticos se comportan como parafinas.
- ☞ *Heteroátomos.* Son compuestos que contienen S, O, N, propios de los crudos, los cuales les confieren diferentes propiedades. Se encuentran presentes en los productos craqueados.

**1.2.2 Cinética de las reacciones de ruptura térmica** <sup>[7, 12]</sup>. A pesar de la compleja estructura de las fracciones residuales y del gran número de posibles reacciones, la conversión de residuos a productos de menor punto

de ebullición se puede simular razonablemente con un modelo simple de reacción de primer orden, según la siguiente ecuación [2, 11]:

$$\frac{dx}{dt} = k * (1 - x) \quad (1)$$

donde:  $x = \Sigma$ rendimientos de gas, nafta, diesel.

$t =$  Tiempo (s)

$k =$  constante de la velocidad de reacción ( $s^{-1}$ )

Integrándola se obtiene una expresión de la constante de velocidad de reacción en función del tiempo y la concentración:

$$k = \frac{1}{t} \ln \frac{1}{(1-x)} \quad (2)$$

A su vez, la influencia de la temperatura en la constante de velocidad de reacción puede describirse mediante la ecuación de Arrhenius:

$$k = k_0 * \exp\left(\frac{-E_a}{RT}\right) \quad (3)$$

donde:  $k =$  Constante de la velocidad de reacción ( $s^{-1}$ )

$k_0 =$  Factor de frecuencia ( $s^{-1}$ )

$E_a =$  Energía de activación (kJ/kmol)

$R =$  Constante de la Ley de los gases (8,314 kJ/kmol\*K)

$T =$  Temperatura (K)

El tiempo y la temperatura son variables extensivas e inversamente proporcionales, ya que si la temperatura aumenta, el cracking aumenta, lo cual genera un tiempo de residencia más corto.

**1.2.3 Severidad del proceso térmico** <sup>[4,7,11,12]</sup>. La combinación del tiempo de residencia y la temperatura de reacción definen la severidad del proceso, término usualmente cualitativo referente al grado de conversión obtenida en la descomposición térmica de la carga. La temperatura actúa sobre la velocidad de reacción de descomposición o de combinación de moléculas, las cuales precisan un cierto tiempo de residencia para su realización. En general, la temperatura tiene un mayor efecto sobre la severidad, pero el tiempo de residencia permite una reacción más selectiva y un craqueo homogéneo. El tiempo de residencia<sup>1</sup> se determina por:

$$t = \frac{v}{Q_1 + Q_2} \quad (4)$$

donde: t: tiempo de reacción, s

Q<sub>1</sub>: Flujo volumétrico del hidrocarburo en fase líquida, ml/s

Q<sub>2</sub>: Flujo volumétrico del hidrocarburo en fase gaseosa, ml/s

v: Volumen del reactor, ml

La presión del proceso no tiene un efecto en la reacción de cracking, pero tiene influencia sobre el tiempo de residencia. A medida que la presión disminuye se favorece la vaporización de los productos y se reduce el tiempo de residencia al aumentar la velocidad por el cambio de volumen específico.

Según R. Krishna y Y.K. Kuchhal, la severidad se puede expresar en función de la temperatura y el tiempo de reacción así:

$$s = t * \exp(-E_a/RT) \quad (5)$$

---

<sup>1</sup> Procesamiento del fondo del barril, ECOPETROL-ICP; 1999

El aumento de la severidad en la reacción produce fondos inestables, existiendo un límite de severidad máxima a partir del cual se presenta precipitación de asfáltenos.

**1.2.4 Parámetros de severidad** [4, 10, 13]. La severidad es caracterizada por la conversión y relación de reciclo; la conversión indica el alcance de la reacción que ha tenido lugar y se define como el porcentaje en peso de la carga convertida en productos más livianos y de menor peso molecular; se puede cuantificar a partir de la destilación simulada de la carga y de los productos.

El reciclo de una fracción del producto del reactor en el rango de ebullición cercano al de la fracción deseada mejora la calidad relativa del producto deseado, es decir aumenta la selectividad del proceso. Es importante resaltar que las fracciones pesadas del producto no deben ser recicladas, pues debido a presencia de coque y/o precursores de éste, pueden ser inestables.

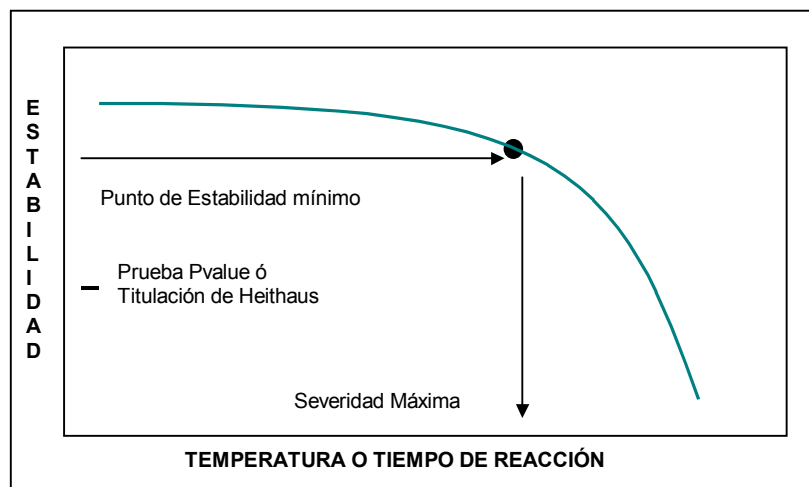
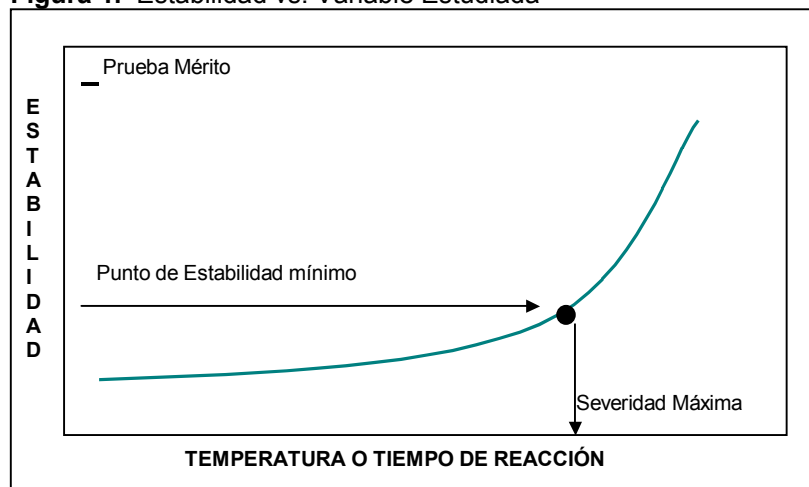
**1.2.5 Determinación de la severidad máxima permisible.** La severidad máxima permisible o condiciones límites de operación se determinan por medio de pruebas a nivel piloto en las cuales se estudian dos casos [9,14]:

☞ *Severidad máxima permisible por tiempo de reacción:* Estas pruebas se realizan a temperatura de reacción constante y variaciones en el tiempo de residencia de cada carga con intervalos de tiempo previamente establecidos.

☞ *Severidad máxima permisible por Temperatura:* Estas pruebas son desarrolladas a tiempo de residencia constante, y variando en cada corrida, la temperatura de reacción.

En cada uno de los casos se evalúa y se gráfica la conversión del proceso y la estabilidad de los fondos viscorreducidos en función de la variable estudiada (temperatura o tiempo de residencia), el punto de estabilidad mínima aceptable indica la severidad máxima permisible

**Figura 1.** Estabilidad vs. Variable Estudiada



En términos de estabilidad, los asfáltenos requieren una aromaticidad mínima para permanecer disueltos en el material; por otra parte, los maltenos deben

tener el poder de peptización mínimo requerido<sup>2</sup> por los asfaltenos para mantenerlos en solución. La estabilidad se define como la resistencia que presenta el producto a la floculación de asfaltenos y se traduce en ensuciamiento de superficies y líneas. Existen tres diferentes métodos para la determinación de la estabilidad:

$P_{value}$  [4,15-17]: Esta prueba se basa en la relación de la aromaticidad disponible de los maltenos  $P_o$  y la aromaticidad mínima requerida para mantener los asfaltenos en solución  $FR_{max}$ .

$$P_{value} = \frac{P_o}{FR_{max}} \quad (6)$$

**Tabla 3.** Valores Prueba  $P_{value}$

$P_{value}$	>	1	Estable
$P_{value}$	<	1	Inestable

El  $P_{value}$  se determina mediante una titulación con cetano (n-Hexadecano), en el analizador Optrode desarrollado por Shell.

*Prueba Mérito* [4,9]: Es un 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 con mezclas de o-xileno e isooctano, en concentración variable entre 0 a 100% con incrementos del 5% a 10%. El método consiste en tomar 2 g. del producto, adicionar solvente de la serie en orden creciente de la concentración de o-xileno, agitar lentamente y colocar una gota en el papel filtro. Se forman círculos concéntricos que se van difundiendo hasta quedar un solo círculo oscuro. El momento en que se

<sup>2</sup> Capacidad mínima de solvencia  $Po_{(g)}$

presenta esta transición, se considera que corresponde a la estabilidad del producto.

Este parámetro se calcula por medio de la siguiente expresión <sup>[4]</sup>:

$$\text{Merito} = \frac{\% \text{ vol xileno max}}{10} \quad (7)$$

Los límites de aceptación se encuentran para valores menores de 7, como se observa en la tabla 4:

**Tabla 4.** Valores prueba mérito

Estabilidad del residuo	Valor prueba
Estable	6-7
Límite de estabilidad	8
Inestable	>8

Fuente: Thermal cracking processes course; Cartagena 2002

*Titulación de Heithaus* <sup>[18]</sup>: Ésta prueba fue desarrollada por Western Research Institute. Consiste en una titulación del crudo con una solución de iso-octano-tolueno, se calculan los llamados parámetros de Heithaus: Pa (Peptizabilidad de asfaltenos), Po (Poder de solvencia de los maltenos) y P (Compatibilidad global del residuo). Se define un nuevo índice de coquización como Pa/Cmin, que representa el comienzo de la inestabilidad del crudo con valores superiores a la unidad, entendida como la precipitación de asfaltenos.

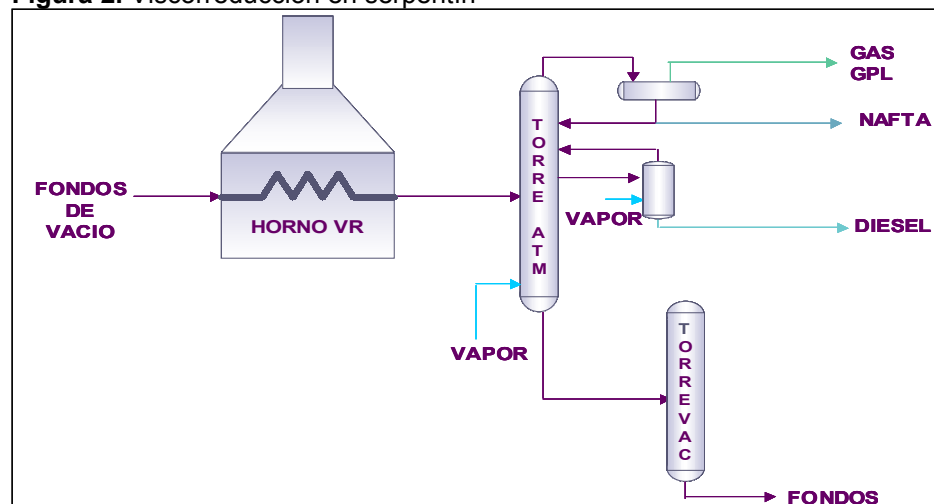
### 1.3 TECNOLOGÍAS DE CRACKING TÉRMICO

**1.3.1 Viscorreducción** <sup>[4,7,11, 19, 20]</sup>. Con el propósito de producir gasolina y combustibles valiosos, éste proceso de ruptura térmica fue introducido en las refinerías hace 80 años. Las primeras unidades fueron relativamente pequeñas y los procesos eran discontinuos e ineficientes. Sin embargo, en los años 20's y 30's tuvo lugar un incremento en la capacidad de éstas

plantas. No obstante, el cracking térmico perdió campo de acción rápidamente por causa del cracking catalítico (el cual produce gasolina de mayor octanaje). Sin embargo, el cracking térmico ha sido históricamente utilizado con el propósito de convertir crudo reducido y fondos de vacío a destilados medios (gasóleos), obteniendo un fondo y productos de menor viscosidad para la preparación de fuel oil (combustóleo).

La viscorreducción es un proceso de baja inversión de capital, se opera a condiciones límites para producir la mayor cantidad de destilados y reducir la cantidad de diluyente necesario en la preparación del combustóleo a partir de la brea viscorreducida. Se caracteriza por ser un proceso térmico moderadamente suave, en fase líquida donde se reduce la viscosidad de cargas pesadas.

**Figura 2.** Viscorreducción en serpentín

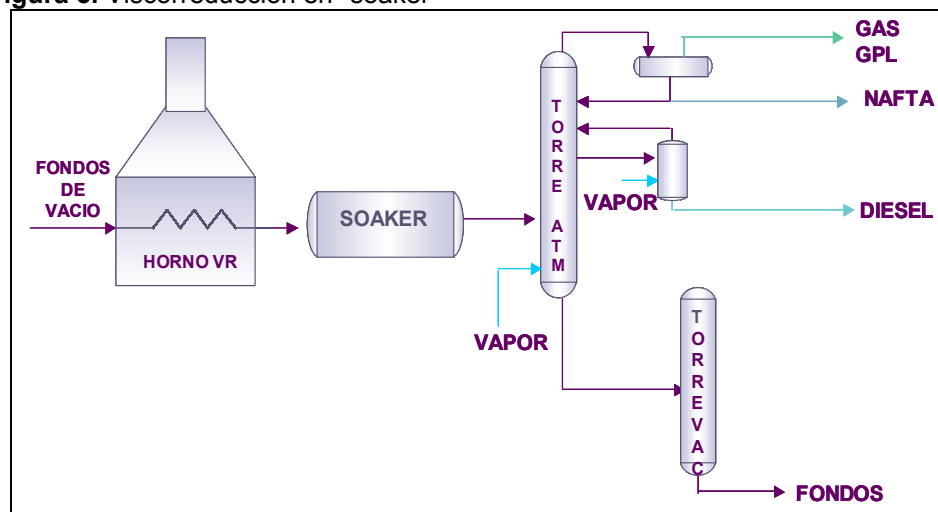


Las empresas petroleras Foster Wheler y UOP ofrecen la tecnología de viscorreducción en serpentín del horno (figura 2), donde la reacción se realiza en una zona especial de éste. Es un proceso de alta temperatura (455-510°C), presión entre 345-2068 KPa<sup>[2]</sup> y bajo tiempo de residencia, cuya

producción esta dirigida a fracciones con rangos de ebullición entre 150-482 °C.

La Shell y el Instituto Francés del Petróleo ofrecen la tecnología de viscorreducción en “soaker<sup>3</sup>” o cámara de reacción (figura 3) donde se combina baja temperatura y alto tiempo de residencia. En esta tecnología el alimento pasa por el horno donde es calentado a 480°C y 6895 KPa<sup>[2]</sup>, el efluente es llevado al “soaker” donde se realiza la reacción por un periodo de tiempo entre 5-15 min, debido a la reacción endotérmica la temperatura disminuya entre 15-25 °C <sup>[4]</sup>. El diseño del “soaker” esta orientado a incrementar el tiempo de contacto y reducir el retromezclado disminuyendo así las reacciones de segundo orden. El tiempo de residencia de los productos gaseosos en el “soaker” es 1/10 del tiempo requerido para productos líquidos, generándose una reducción en la severidad. El “soaker”, generalmente opera con temperaturas menores que la tecnología de serpentín<sup>[4]</sup> con una diferencia entre 30 y 40°C.

**Figura 3.** Viscorreducción en "soaker"



<sup>3</sup> Cámara de reacción

Independientemente de la tecnología, el efluente procesado debe “enfriarse” rápidamente para evitar que la reacción continúe, con el peligro de coquización y taponamiento de los instrumentos o equipos posteriores.

El efluente procesado una vez “enfriado” se envía a sección de destilación para la recuperación de los productos obtenidos (gases livianos, nafta, gasóleos y pesados).

**1.3.2 Tecnologías DTC (“Distillation thermal conversion” y “Deep thermal conversión”)** <sup>[4]</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 Shell Global Solution Company. 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) <sup>4</sup>, 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) <sup>4</sup> y la presión de operación (1013 KPa) <sup>4</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 fracción es llevada a una torre de destilación al vacío donde se recuperan destilados cerosos (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 <sup>[4]</sup>:

**Tabla 5.** 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 liquido, el cual es utilizado como combustible o para producir productos especiales para petroquímica por medio de la gasificación; por el contrario el fondo obtenido en la tecnología “Distillation Thermal Conversion” es estable y es utilizado en la producción de combustóleo.

**1.3.3 Implementación de las tecnologías DTC en Colombia** <sup>[21]</sup>. El Plan Maestro de expansión de la refinería de Cartagena, de ECOPETROL S.A. está dirigido hacia su modernización y ampliación, cuyo objetivo es aumentar su capacidad de procesamiento actual de 11.924,05 m<sup>3</sup>/d a 22.258,22 m<sup>3</sup>/d en el 2005. A pesar del éxito económico de la refinería de Cartagena, los siguientes factores han obligado a ECOPETROL a proceder:

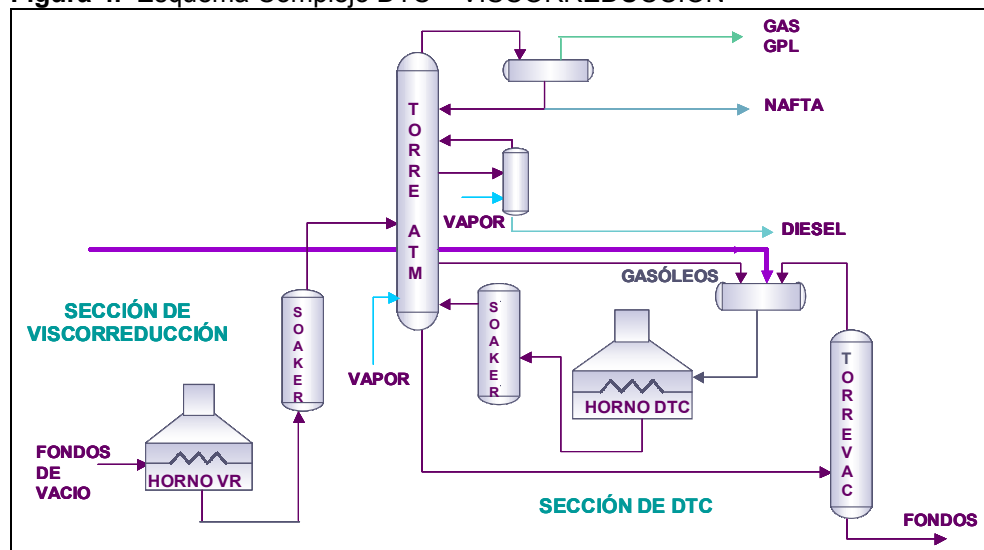
---

<sup>4</sup> Condiciones de operación propuestas por el Instituto Francés del Petróleo

- La necesidad de satisfacer las rigurosas especificaciones ambientales que regirán en el ámbito mundial a partir del 2005 para los productos refinados.
- Las proyecciones de la demanda interna de combustible que exige ampliar la capacidad de refinación para satisfacer a largo plazo las necesidades del país.
- Las oportunidades de mercado que tiene la refinería de Cartagena para vender los excedentes de productos refinados.

El Plan contempla <sup>[22]</sup> la implementación de una unidad de conversión térmica de destilados – DTC, para tratar el excedente de gasóleos estimado en 2476,1 Tm/d de gasóleos vírgenes y viscorreducidos, de los cuales, 1462 Tm/d son gasóleos vírgenes repartidos así: 758 de gasóleos atmosféricos (GOA), 175 de gasóleos livianos de vacío (LGO) y 529 Tm/d de gasóleos pesados de vacío (HGO), los 1014,1 Tm/d excedentes son gasóleos de viscorreducción, distribuidos así: 422,93 de gasóleos atmosféricos, 90,83 de gasóleos livianos de vacío y 500,33 Tm/d de gasóleos pesados de vacío.

**Figura 4.** Esquema Complejo DTC – VISCORREDUCCIÓN



El complejo DTC - viscorreducción compartirán la sección de fraccionamiento atmosférico y de vacío (Fig. 4), cuyos productos serán: gases, nafta, diesel y fondos, sus cortes, y los rendimientos esperados se relacionan en la tabla 6. Los gasóleos de reciclaje separados en las fraccionadoras del complejo se recircularán para ser cargados en la unidad DTC.

**Tabla 6.** Cortes y distribución de productos

<b>FRACCIÓN</b>	<b>CORTES °C</b>	<b>RENDIMIENTOS %m</b>
Gases	< 80	3,81
Nafta	80 – 170	7,84
Diesel	170 – 375	32,04
Gasóleo de reciclaje	375 – 482	56,32 <sup>5</sup>
Fondo	> 482	

Fuente: Pliegos de mérito; Ecopetrol 2002, Pliegos de licitación de Axxens

---

<sup>5</sup> Rendimiento esperado para la fracción 375°C+

## 2. MÉTODOS Y CALCULOS EXPERIMENTALES

Este capítulo contiene la descripción de cada uno de los procedimientos y métodos seguidos en el desarrollo de este estudio.

### 2.1 DESCRIPCIÓN Y OPERACIÓN DE LA PLANTA PILOTO <sup>[24]</sup>

Este trabajo se desarrolla en la planta piloto de viscorreducción<sup>6</sup> del Instituto Colombiano del Petróleo (ICP), conformada por las siguientes secciones:

- ☞ **Sección de carga y recirculación.** En esta sección se prepara la carga, que consiste básicamente en gasóleos vírgenes y de viscorreducción. Esta carga, previamente pesada es sometida a recirculación entre el embudo D-0701 y el tambor de carga D-0702 por medio de la bomba P-0701 para su homogenización a 30 °C.
- ☞ **Sección de reacción.** La carga homogeneizada es transferida del tambor D-0702 al horno H-0701 entrando en forma paralela a las paredes hasta el fondo del mismo, para precalentarla antes de entrar al reactor R-0701 de tipo tubular en acero inoxidable 304, con diámetro interno de 0,02964 m, calentado por medio del horno H-0701, que consta de tres zonas de calentamiento con sus respectivas resistencias eléctricas. Los productos obtenidos en el reactor salen por la parte superior del horno. El recorrido de la carga en el reactor y la velocidad de flujo es proporcionada por la bomba P-0701, permite trabajar diferentes tiempos de residencia en el reactor. La presión de operación se logra por la restricción en flujo manipulado con una válvula de aguja ubicada en la línea de salida del reactor.
- ☞ **Sección de separación de productos.** La sección de separación tiene como finalidad establecer las condiciones óptimas en temperatura para la

separación de los productos de la reacción de craqueo térmico mediante calentamiento y/o enfriamiento, medición y recolección de muestras. Los productos de reacción pasan a través del separador D-0703, el cual posee internamente un serpentín alimentado con vapor sobrecalentado en el horno H-0702, que proporciona el calentamiento necesario para la separación por vaporización instantánea de los productos. La corriente liviana (gases y naftas) pasa al condensador C-0701, provisto de un sistema de enfriamiento con alcohol tipo Chiller que asegura su condensación en el tambor D-0705. La fase pesada (diesel, gasóleos y breas) se acumula dentro del separador hasta el final de la corrida y es recogida en el tambor D-0704. Los gases producidos durante la reacción pasan a través del medidor Ritter (FQI-0701) y conducidos al tanque de neutralización con soda D-0707.

∞ **Circuito de calentamiento con vapor.** La planta posee 3 líneas de vapor que se toman de la línea general de 0,013 m a 150 °C y 0,75 MPa. Una de estas líneas va directamente a la válvula del fondo del separador de pesados (brea) y luego pasa a la línea de gases y naftas que van al condensador; la otra se utiliza para el calentamiento de la línea de salida del tambor de carga hasta entrar a la bomba. La tercera línea es sobrecalentada en el horno H-0702 para pasar luego al serpentín del separador de naftas y fondos D-0702

La planta cuenta con los siguientes servicios industriales:

**Tabla 7.** Servicios industriales

SERVICIO	CONDICIONES DE OPERACIÓN		
	Temperatura (°C)	Presión (MPa)	Potencia (v)
VAPOR	150	0,75-0,86	
NITROGENO		0,69	
AIRE		0,66-0,75	
ENERGIA ELECTRICA			220-110

<sup>6</sup> Ver diagrama de flujo y fotos de las diferentes secciones en el anexo A.

**2.1.1 Condiciones de operación.** La planta piloto esta estandarizada para procesar fondos de vacío y fondos del proceso de extracción Demex, caracterizadas por ser cargas muy pesadas y más propensas a craquearse térmicamente, comparados con los diferentes gasóleos utilizados en éste estudio, por esta razón fue necesario realizar un análisis de la planta y definir sus condiciones de operación. Generalmente, la planta es operada a presión atmosférica; debido a la gran cantidad de livianos presentes en las cargas se calculó la presión de operación por medio del paquete de simulación HYSYS “oil enviromet” tomando como criterio de selección que la reacción se lleve a cabo en un 70% en fase líquida. Las condiciones de la sección de separación de productos son las establecidas para la planta. En la tabla 8 se relacionan las condiciones de operación de la planta piloto

**Tabla 8.** Condiciones promedias de operación

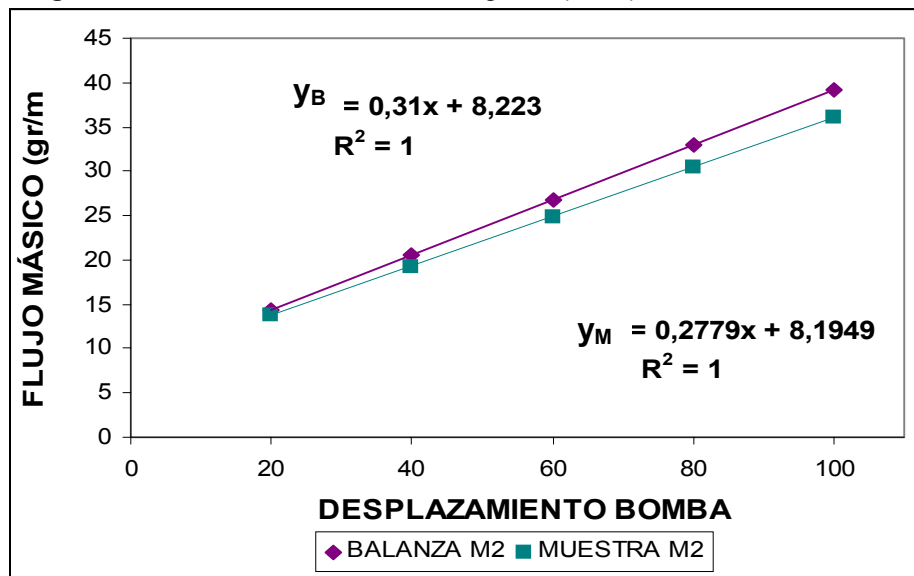
VARIABLE	CONDICIONES
Temperatura del embudo de carga D-0701	30 °C
Temperatura del tambor de carga D-0702	30 °C
Temperatura del separador D-0703	200°C
Temperatura del condensador E-0701	3°C
Presión reactor R-0701	0,8 MPa

**2.1.2 Calibración de la bomba.** Para estandarizar la operación, es necesario calibrar la bomba de desplazamiento positivo P-0701 con cada una de las cargas de éste estudio. El procedimiento de calibración de la bomba consiste en:

- a. Pesar un recipiente para la recepción de muestra.
- b. Cargar el tambor D-0702 y pesar la cantidad de muestra adicionada por medio de la balanza W-0701.
- c. Fijar un desplazamiento de la bomba.
- d. Recoger la cantidad de carga bombeada en un intervalo de tiempo establecido a través de la válvula de purga y pesarla.

e. Registrar el consumo de carga por medio de la diferencia de peso. Estos procedimientos se realizan para establecer la curva de calibración de la bomba (mínimo cuatro puntos) para cada tipo de carga (Anexo B), con los datos de caudal obtenidos por la balanza y por las muestras se realizan dos gráficos en función del desplazamiento.

**Figura 5.** Calibración de la bomba carga M<sub>2</sub> (40°C)



donde:  $y_B$ : Correlación caudal por balanza

$y_M$ : Correlación caudal por muestra

**2.1.3 Balance de materia.** Para realizar el balance de materia de una corrida es necesario conocer:

Peso neto de la carga procesada.

Peso del producto líquido: Fase pesada y fase liviana de reacción, obtenido pesando los tambores D-0704 y D-0705 antes y después de cada corrida. Por medio del análisis de destilación simulada de cada fase, se realiza el balance de masa por componentes.

☞ Peso del gas producido. El volumen de gas producido se obtiene de la lectura del medidor Ritter y mediante su composición química determinada por cromatografía de gases se calcula su densidad.

☞ Peso de coque producido. Calculado por el incremento de peso del reactor.

Con los datos obtenidos para cada fracción se calcula su respectivo rendimiento y la conversión del proceso así:

$$\% \text{ Rendimiento}_i = \frac{\text{Peso fracción}_i}{\text{Peso carga}} * 100 \quad (8)$$

$$\text{Conversión} = \frac{\text{Gasóleos} - \left( \sum \text{gases, nafta, diesel, fondos} \right)}{\text{Gasóleos}} * 100 \quad (9)$$

## 2.2 CARACTERIZACIÓN DE FRACCIONES DEL PETRÓLEO

La caracterización de las cargas de estudio y las diferentes fracciones obtenidas, se realiza por los métodos en esta sección explicados; las pruebas se realizan en los laboratorios de caracterización de crudos, cromatografía y espectroscopía del ICP.

**2.2.1 Densidad y gravedad específica.** La densidad y la gravedad específica son dos propiedades que permiten la caracterización preliminar de las fracciones del petróleo. La densidad es definida como la relación entre la masa de un cierto volumen de combustible líquido, a una determinada temperatura, que generalmente es de 15°C. La gravedad específica es la relación de la densidad del combustible con respecto a la densidad del agua destilada a 4°C. La densidad ( $\rho$ ) se determina en un densímetro digital PAARDMA 48, con norma ASTM D-4052. La densidad y la gravedad API (°API) se relacionan por la siguiente expresión:

$$API = \frac{141.5}{\rho} - 131.5 \quad (10)$$

La densidad esta influenciada por la composición química del crudo o sus fracciones pero una correlación cuantitativa es difícil de obtener, sin embargo, se ha podido establecer que un incremento en los compuestos aromáticos aumenta la densidad y un incremento en los hidrocarburos saturados la disminuye, esto ha permitido realizar algunas correlaciones de ésta propiedad con otras propiedades fisicoquímicas.

**2.2.2 Viscosidad.** Se define como la resistencia a fluir. Es la propiedad que define la mayor o menor facilidad que presentan los combustibles para fluir venciendo el rozamiento interno de su masa y las paredes de los conductos. Se define también, como la mayor o menor facilidad para el bombeo y pulverización del combustible para su combustión. La viscosidad varía de manera notable con la temperatura, las variaciones de presión por el contrario no tienen influencia.

La temperatura para la medida y el reporte de la viscosidad no esta claramente definida; la norma ISO 8217 sólo reconoce la temperatura de 50°C, sin embargo, una medida de viscosidad a 50°C puede ser inexacta, especialmente para crudos muy viscosos o cerosos, para este propósito 80°C es una buena alternativa. Norma ASTM D-445

**2.2.3 Color ASTM D-1500.** Éste método abarca la determinación visual del color de una amplia variedad de productos de petróleo, como los aceites lubricantes, el diesel y las ceras. Es usado principalmente para el control de la producción de dichas fracciones y a su vez es una cualidad importante en los productos porque en algunos casos puede usarse para indicar el grado de refinamiento. Cuando el intervalo de color de un producto particular es

conocido, sus variaciones pueden indicar una contaminación con algún otro producto, oxidación o degradación del producto por efectos térmicos, exposición a la luz, almacenamiento, etc.

Se deposita una muestra líquida en una celda y usando una fuente de luz estándar se compara con discos de vidrio de color definidos por numeración entre 0,5 – 0,8; cuando los colores coinciden se reporta.

**2.2.4 Destilación simulada.** 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 (Butler, 1979). Para este estudio, se aplican los siguientes métodos ASTM D2887 extendida, D2887 alta temperatura, D5480 modificado. Estos métodos utilizan 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.

**2.2.5 Destilación de fracciones pesadas.** Éste método es usado para la determinación de las características de destilación de fracciones del petróleo que pueden descomponerse al ser destiladas a presión atmosférica. Estas propiedades se utilizan para el diseño de equipos de destilación, para preparar mezclas de estas fracciones y para determinar la susceptibilidad de las fracciones como carga para procesos de refinación. El método es estandarizado por la norma ASTM D-1160 y se lleva a cabo en un equipo de destilación al vacío a presiones entre 0,13 – 6,7 kPa.

**2.2.6 Contenido de azufre.** El contenido de azufre es de gran influencia sobre las fracciones del petróleo. En los procesos de craqueo térmico y catalítico el azufre presente en los hidrocarburos parafínicos y naftenicos 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.

El contenido de azufre se determina en el equipo Horiba norma ASTM D4294-02, mediante la exposición por rayos x de la muestra, la excitación resultante comparada con una muestra patrón proporciona la concentración.

**2.2.7 Metales.** Los metales pesados como el hierro, vanadio, níquel y cobre son responsables del envenenamiento de catalizadores, precursores de coque y promotores de la corrosión en equipos y líneas; su determinación se realiza por la norma ASTM D5863.

**2.2.8 Contenido de ceras.** El desparafinado con solvente es una cristalización, el cual involucra la remoción de ceras naturales de fracciones del petróleo, usando los solventes adecuados a bajas temperaturas. Éste proceso consta de dos etapas, las cuales son cristalización y filtración - separación de la cera y el aceite obtenidos. El solvente es una mezcla de dos componentes: el tolueno, que actúa como un solvente para el aceite asegurando la solubilidad completa de éste a la temperatura de filtración. La función del metil-etil-cetona (MEC) es no permitir la disolución de la cera para asegurar su eficiente precipitación.

Él método se realiza de acuerdo al procedimiento empleado en la planta piloto de desparafinado del ICP, simulando el proceso industrial del Complejo Industrial de Barrancabermeja.

**2.2.9 Residuo de carbón Conradson (CCR).** 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. Norma ASTM D4530-03. El CCR es una propiedad que se puede correlacionar con la viscosidad, contenido de asfaltenos, azufre o como indicador de la tendencia de formar coque de las fracciones.

**2.2.10 Insolubles en n-C<sub>5</sub> o n-C<sub>7</sub>.** Estos métodos determinan el porcentaje en peso de asfáltenos insolubles en n-heptano (ASTM D-3279) o n-pentano (ASTM D-4055). 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. El método es aplicable a: gasóleos, fondos y crudos que tengan corte 343°C<sup>+</sup>. La prueba consiste en mezclar la muestra con n-heptano y filtrarla a través de fibra de vidrio. El material insoluble es lavado, secado y pesado.

**2.2.11 Número de bromo.** Esta propiedad esta relacionada con la cantidad de compuestos reactivos al bromo, sin identificar los componentes. El método, entre otros, proporciona una medición del carácter olefínico de la muestra. Éste método es aplicable a fracciones de petróleo libre de hidrocarburos livianos, tales como; el i-butano y que el 90% de sus puntos de ebullición estén por debajo de 327°C, es decir, fracciones de gasolina, kerosene y los gasóleos livianos. El número de bromo (Br) es reportado como los gramos de Br que reaccionaron en 100 gramos de muestra, este método esta estandarizado por la norma ASTM D-1159-98

**2.2.12 Índice de cetano** En el diesel, es una propiedad importante que mide la calidad de ignición del combustible, se incrementa a medida que aumenta la longitud de la cadena de sus componentes y disminuye con el aumento del contenido de aromáticos; se calcula según la norma ASTM D976-91 a partir de las siguientes ecuaciones:

$$\text{Índice de cetano} = -420.34 + 0.016G^2 + 0.192G \log M + 65.01(\log M)^2 - 0.0001809M^2 \quad (11)$$

$$\text{Índice de cetano} = 454.74 - 1641.416D + 774.74D^2 - 0.554B + 97.803(\log B)^2 \quad (12)$$

donde: G = gravedad API, determinada por D1298

M = Temperatura media de ebullición °F, determinada por ASTM D-86 y corregida a presión estándar barométrica.

D = Densidad a 15°C, determinada por D1298

B = Temperatura media de ebullición °C, determinada por ASTM D-86 y corregida a presión estándar barométrica

**2.2.13 Índice de Refracción.** Cuando la luz se mueve a través de un medio para pasar a otro sufre un cambio de velocidad y, si el ángulo de incidencia no es de 90°, sufre también un cambio de dirección. Para una entrecara, un ángulo, una temperatura, una longitud de onda de luz particular, la cantidad de desviación o refracción dependerá de la composición del líquido. Si la muestra es transparente el método consiste en medir la refracción de la luz transmitida a través de la entrecara vidrio - muestra. Si la muestra es opaca, lo que se mide es la reflectancia cercana al ángulo crítico de la entrecara vidrio - muestra.

La medición se realiza en un refractómetro Mettler Tolen RE40 de alta resolución donde la temperatura puede ser controlada, el índice debe ser reportado con 4 cifras decimales especificando la temperatura de medición, tal como lo indica la norma ASTM D1218-02

**2.2.14 Factor KUOP** <sup>[6]</sup>. Éste factor mide indirectamente el tipo de hidrocarburo que predomina en un crudo y/o fracción. Es una función de la destilación y de la densidad del hidrocarburo y esta definido por:

$$K = \frac{\sqrt[3]{t_{mav}}}{SG} \quad (13)$$

donde: t<sub>mav</sub>: temperatura media volumétrica real de ebullición

SG: gravedad específica a 60 °F

El carácter de diferentes fracciones del petróleo puede ser determinado por éste factor, en la tabla 9 se muestran los valores correspondientes para los destilados medios.

**Tabla 9.** Clasificación de destilados medios según Factor K UOP

Base de crudo o fracción	Factor de caracterización
Parafínica	Mayor de 12,2
Parafínica intermedia	11,4 – 12,1
Nafténica intermedia	11,4 – 12,1
Nafténica	Menor de 11,4

Fuente: Curso termodinámica del petróleo

La temperatura media volumétrica real de ebullición se puede calcular por medio del Método UOP que se describe de la siguiente manera:

- a. Calcular la pendiente  $\Delta t_v$  a partir datos de destilación simulada

$$S = \frac{t_{90} - t_{10}}{90\% - 10\%} \quad (14)$$

- b. Calcular la temperatura media  $VABP = \frac{T_{10} + T_{30} + T_{50} + T_{70} + T_{90}}{5}$
- c. Calcular la corrección a la temperatura media volumétrica a partir del nomograma del anexo C
- d. Calcular la temperatura media volumétrica real.

$$CABP = VABP + CORRECCIÓN \quad (15)$$

**2.2.15 ANÁLISIS DE MICROACTIVIDAD (MAT).** La unidad de micro actividad MAT permite determinar la actividad, selectividad y estabilidad de los catalizadores de FCC, para lo cual se utiliza una carga estándar. Sin embargo, en el presente estudio éste análisis se utilizó para definir un parámetro de calidad de las cargas, de acuerdo con su potencial para producir productos valiosos en cracking catalítico, en este caso se utiliza un catalizador estándar.

El análisis de craqueabilidad de cargas se realiza en la unidad MAT que consta de las siguientes secciones):

1. Inyección de carga
2. Reacción (Horno – Reactor)
3. Recolección de productos
4. Panel de control

Las condiciones de operación empleadas son: 515 °C de temperatura y 38s de tiempo de reacción, 15 min de tiempo de despojo y relación catalizador/carga de 5; se utilizó como catalizador estándar, el catalizador de equilibrio (ECAT) de la cracking de la refinería de Cartagena, cuyas propiedades principales se reportan en la tabla 10

**Tabla 10.** Condiciones de operación MAT

AREA (m <sup>2</sup> /g)				APS	METALES		
T	Z	M	Z/M	um	Ni	V	Ni+V
170	99	71	1,4	78	922	1503	2425

Fuente: Bitácora equipo MAT laboratorio de Catálisis, ICP

**2.2.16 Espectroscopía de masas EMS** <sup>[5]</sup>. Por ésta técnica es posible obtener información detallada de los tipos de hidrocarburos presentes en fracciones de petróleo en familias así: parafinas, cicloparafinas (mono, di, tri, poli), aromáticos (mono, di, tri, tetra, poli), aromáticos azufrados y polares. La técnica esta basada en la ionización que sufren las moléculas al ser sometidas a un proceso fisicoquímico, el cual puede ser: impacto con electrones, bombardeo por átomos acelerados, ionización química o desorción por plasma entre otros.

**2.2.17 Cromatografía de columna (SARA, SAR)** <sup>[5]</sup>. La separación de compuestos individuales de una mezcla compleja puede realizarse por medio de la cromatografía. En este 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

especifico. El análisis SAR (saturados, aromáticos y resinas) y el SARA (saturados, aromáticos, resinas y asfáltenos) siguen las normas ASTM D-2007 / 2549 MOD.

**2.2.18 Cromatografía de gases.** Este método cubre la determinación de la composición química de gases de refinería. Consiste en separar físicamente los compuestos representativos de la muestra por cromatografía de gases y compararlos con una mezcla de referencia estándar de composición conocida, la composición es calculada por comparación del área bajo la curva del pico correspondiente para cada correspondiente y su valor específico en la muestra estándar. Dentro de sus aplicaciones encontramos el análisis PIANO, que cuantifica los compuestos parafínicos, isoparafínicos, aromáticos, nafténicos y olefinicos, aplicado exclusivamente a fracciones livianas.

**2.2.20 Cálculo de propiedades del reciclo.** Se realizó para inferir las propiedades del reciclo aplicando un balance de masa al proceso de mezclado de éste con las cargas de gasóleos vírgenes y de viscorreductora, fijando una base de calculo de 100 g.

$$\textit{Balance global} \quad M_2 + M_3 + R_0 = M_4 \quad (16)$$

$$\textit{Balance por componentes} \quad x_{R_0} = \frac{x_{M_4} M_4 - x_{M_2} M_2 - x_{M_3} M_3}{R_0} \quad (17)$$

donde: x: propiedad a calcular

$M_2, M_3, M_4$ : mezclas de trabajo definidas en la sección 3.1.1

Es importante aclarar que estas propiedades no corresponden exactamente al valor real, debido a la existencia de efectos adicionales al de la dilución en el proceso de mezclado, los cuales se ven aminorados cuando los

componentes de la mezcla poseen propiedades similares, como en este caso.

**2.2.21 Factor de viscosidad de mezcla  $V_{50}$ .** Número adimensional referente a la viscosidad, utilizado como una propiedad de mezcla lineal para la producción de combustóleo. Se calcula por medio de la siguiente expresión:

$$V_{50} = 19.2 + 33.5 \log(\log V_k + 0.85) + 118 \log((T + 273)/323) \quad (18)$$

donde:  $V_k$ : viscosidad cinemática, cSt

$T$ : temperatura de medición de la viscosidad, °C

**2.2.22 “Calculated carbon aromaticity index” (CCAI).** Es una propiedad que mide el carácter aromático de fracciones del petróleo.

$$CCAI = \rho - 4.2V_{50} \quad (19)$$

donde:  $\rho$ : densidad medida a 15 °C, kg/m<sup>3</sup>

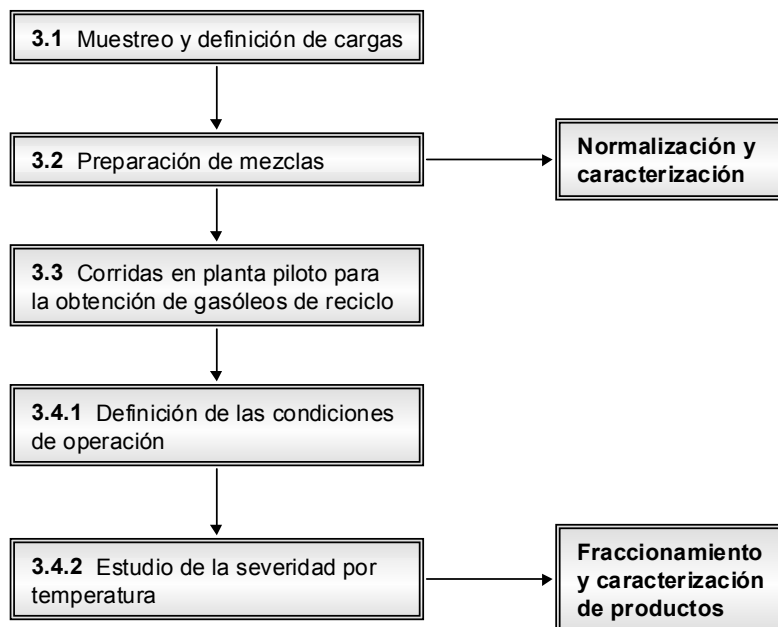
**2.2.23 Poder de peptización  $Po_{(g)}$ .** Es el poder de peptización o la aromaticidad disponible en los maltenos, se aplica a cortes con contenido de asfaltenos menor al 1%; en las fracciones craqueadas térmicamente existe una relación inversamente proporcional entre el  $Po_{(g)}$  y el CCAI

$$Po_{(g)} = 0.3787CCAI - 272.6 \quad (20)$$

### 3. METODOLOGIA EXPERIMENTAL

En la Figura 6 se puede observar la metodología planteada para desarrollar y alcanzar los objetivos del proyecto; ésta se desarrolló simultáneamente con la obtención de resultados y conclusiones en cada una de sus etapas.

**Figura 6.** Diagrama Metodología Experimental



#### 3.1 CARGAS DE ESTUDIO

**3.1.1 Definición de las Cargas.** Para el estudio de craqueabilidad de los gasóleos en la planta piloto de viscorreducción utilizaron como cargas originales, una mezcla de gasóleos vírgenes y una mezcla de gasóleos provenientes del proceso de viscorreducción; la interacción de estas cargas y el efecto de los gasóleos de recicló se analiza a partir de mezclas conformadas por las cargas originales y el recicló. A continuación se describen las cargas de estudio:

- ∅ **Mezcla M<sub>0</sub>**. Esta mezcla se prepara para obtener los gasóleos de reciclo (R<sub>0</sub>), a partir de la carga inicial a la unidad DTC, conformada por fracciones proporcionales de gasóleos vírgenes y gasóleos de viscorreductora en una relación 60/40.
- ∅ **Mezcla M<sub>1</sub>**. El estudio de conversión en función de la temperatura se desarrolló con la carga a la unidad DTC propuesta en los pliegos Mérito, los cuales contemplan una conversión máxima del 40% de gasóleos convertidos; la composición de la mezcla es 60 %m de gasóleos de reciclo y 40 %m de la mezcla M<sub>0</sub>
- ∅ **Mezcla de gasóleos vírgenes M<sub>2</sub> y Mezcla de Gasóleos de Viscorreductora M<sub>3</sub>**. El efecto de la composición química de los gasóleos sobre la severidad del proceso y la calidad de los productos se estudio a partir de estas mezclas. Sus composiciones se calcularon con base en la capacidad de la unidad DTC citada en la sección 2.5.3 y que se presentan en la tabla 11.

**Tabla 11.** Composición Mezclas M2 y M3

MEZCLAS	% en peso		
	GOA	LGO	HGO
M <sub>2</sub>	52	12	36
M <sub>3</sub>	42	9	41

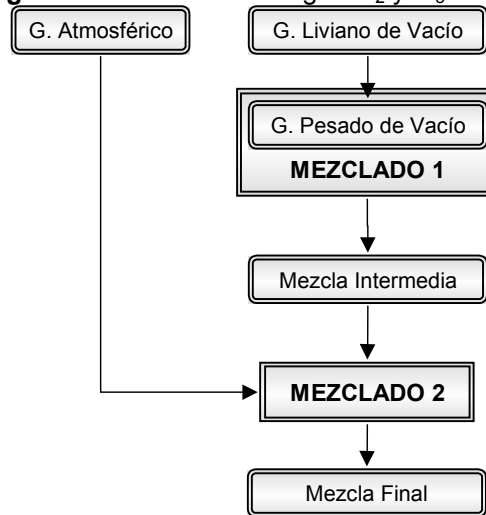
- ∅ **Mezcla M<sub>4</sub>**. Con esta mezcla se evaluaron las condiciones de operación del proceso, al ser ésta la carga real a la unidad comercial DTC; la cual está conformada proporcionalmente con las cargas M<sub>2</sub>, M<sub>3</sub> (79%) y el reciclo obtenido por el procesamiento de la carga M<sub>0</sub> (21%).

**3.1.2 Muestreo de cargas.** Los componentes individuales de las mezclas de gasóleos vírgenes y los gasóleos de viscorreductora, se tomaron respectivamente en la unidad de destilación de crudos (UDC-65) y de la planta de viscorreducción (VR-06) de la Gerencia Refinería de Cartagena (GRC).

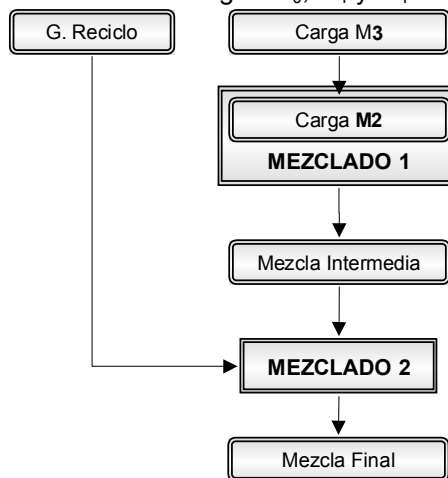
## 3.2 PREPARACIÓN DE MEZCLAS

**3.2.1 Condiciones de mezclado.** En las figuras 7 y 8 se muestra el procedimiento seguido en la preparación de las mezclas, teniendo en cuenta las condiciones citadas a continuación:

**Figura 7.** Mezclado de Cargas  $M_2$  y  $M_3$



**Figura 8.** Mezclado Cargas  $M_0$ ,  $M_1$  y  $M_4$



☞ **Temperatura.** La preparación de mezclas se realizó a temperatura ambiente (25°C) con base en los siguientes criterios:

1. En una caracterización previa al fraccionamiento de los gasóleos usados en éste estudio se registró un punto de fluidez de 21°C, determinando la temperatura mínima para realizar la agitación.

2. Temperatura altas pueden ocasionar pérdida de componentes volátiles o cambios en la estructura molecular de éstos al favorecer posibles reacciones de oxidación.

∞ **Orden de Mezclado.** En la preparación de mezclas con productos de viscosidad diferente, es importante el orden del mezclado, ya que existe mayor interacción y mejor homogeneización cuando el material de mayor viscosidad es adicionado al material de menor viscosidad<sup>[3]</sup>

∞ **Agitación y tiempo.** Se estableció una velocidad de agitación de 750 rpm utilizando un impulsor axial de tipo hélice con tres aspas inclinadas, durante media hora para garantizar un régimen turbulento de mezcla ( $Re > 15000$ ) con el propósito de asegurar la homogeneidad de las mezclas y estandarizar las condiciones de preparación.

**3.2.2 Fraccionamiento.** Este procedimiento se emplea para normalizar el rango de destilación de las cargas  $M_2$  y  $M_3$  entre 375-482°C AETB establecido para la unidad comercial de DTC. Esta destilación se realizó en las unidades de destilación atmosférica y de vacío del laboratorio de Caracterización y evaluación de crudos del ICP, mediante las normas ASTM D-2892 y ASTM D-5236, respectivamente.

### 3.3 OBTENCIÓN DE GASÓLEOS DE RECICLO

El procesamiento de los gasóleos de reciclaje constituye el primer paso en la preparación de las cargas  $M_1$  y  $M_4$ , su obtención involucra el craqueo térmico de la mezcla  $M_0$  y el fraccionamiento en la unidad de vacío de la fase pesada obtenida en el rango de destilación establecido para la carga; para tal fin se realizaron 7 corridas en la planta piloto de viscorreducción explorando

un rango de temperaturas entre 480-566°C con tiempo de reacción establecido en un segundo (1s) a presión atmosférica.

### **3.4 CORRIDAS EN PLANTA PILOTO DE VISCORREDUCCIÓN**

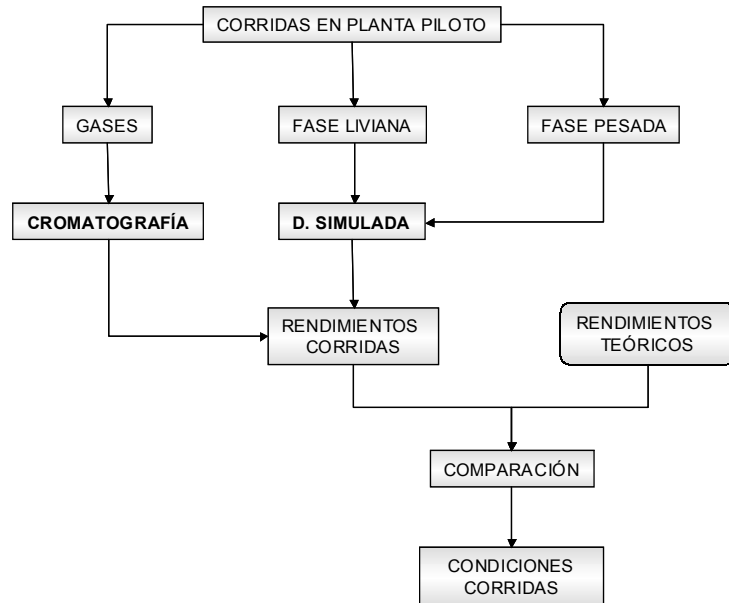
Estas corridas se realizaron con el objetivo de establecer la severidad máxima permisible de las cargas y evaluar la calidad de los diferentes productos obtenidos. Para lograr este objetivo se realizaron dos tipos de corridas en la planta piloto. En las primeras se definieron las condiciones de operación para el estudio de severidad en función de la temperatura que se desarrolló con en la segunda etapa del estudio.

**3.4.1 Definición de las condiciones de operación.** En esta etapa del estudio se realizaron 4 corridas en la planta piloto de viscorreducción del ICP con la carga  $M_1$ .

La exploración se inició en 480°C, temperatura estándar del proceso de viscorreducción <sup>[7]</sup>, como tiempo de reacción se buscaba el máximo tiempo controlable por la bomba el cual se estableció en esta etapa, buscando así el mayor acercamiento posible a las condiciones teóricas de la tecnología, citadas en los pliegos de Mérito <sup>[22]</sup>; las condiciones de operación de los tres puntos restantes se establecieron a partir de los rendimientos teóricos, tal y como se expone en la figura 9.

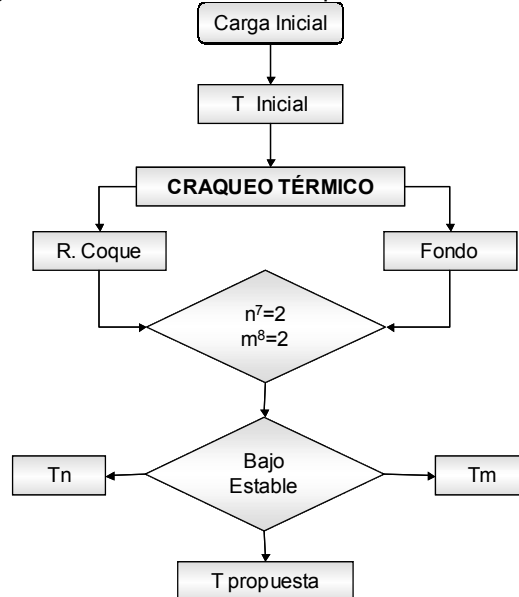
El balance de masa y la cuantificación de la conversión se realizó por medio de la destilación simulada D2887 extendida para la fase liviana; D2887 alta temperatura para la fase pesada y los gases se analizaron por cromatografía.

**Figura 9.** Determinación de condiciones de operación



**3.4.2 Estudio de la severidad por temperatura.** Una vez definidas las condiciones de operación, se exploraron cuatro temperaturas para cada carga, según la metodología de la figura 10.

**Figura 10.** Determinación temperaturas de trabajo



<sup>7</sup> n: Contador designado en el esquema para fondos estables  
<sup>8</sup> m: Contador designado en el esquema para fondos inestable

El objetivo fue obtener dos puntos con bajo rendimiento de coque y fondos estables y dos puntos con fondos inestables lo que permitió obtener una completa información del proceso.

Los productos obtenidos se trataron como se describe a continuación:

**Gases.** En cada corrida se recogieron los gases producidos en una bolsa plástica provista de una válvula que sirve para regular y asegurar así, que el llenado fuera llevado a cabo durante toda la corrida, asegurando una muestra representativa.

**Fase liviana.** Se pesó y transfirió a un recipiente de vidrio ámbar para su conservación, posteriormente se fraccionó en un montaje de destilación atmosférica en el laboratorio de PNC de plantas piloto del ICP, para separar las fracciones PIE-170°C y 170-375°C.

**Figura 11a.** Montaje destilación atm.



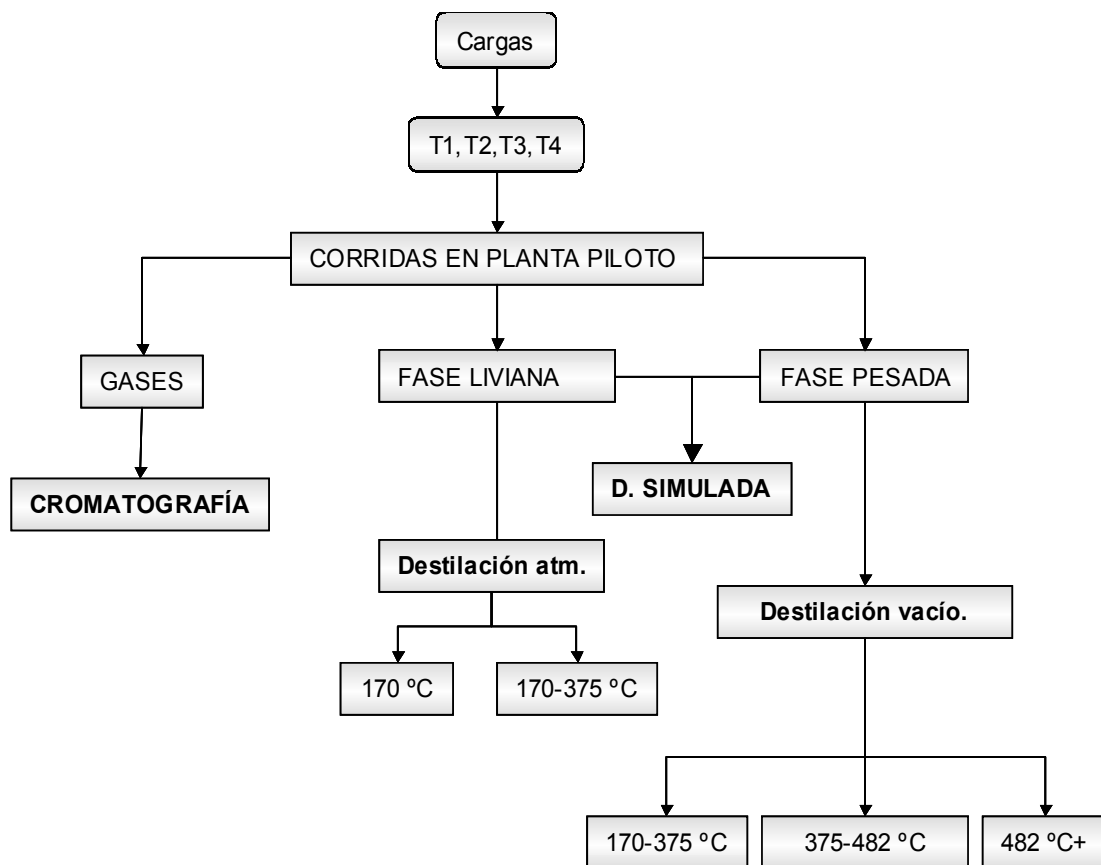
**Figura 11b.** Fases livianas



**Fase pesada.** El fondo recolectado en el D-0704 se fraccionó en la unidad de destilación al vacío D1160 del laboratorio de caracterización de crudos del ICP para separar las fracciones PIE-375°C, 375-482°C y 482°C<sup>+</sup>.

Las fracciones obtenidas son caracterizadas por los métodos relacionados en el anexo D, los cuales se describen en el capítulo 2. El esquema 12 muestra el procedimiento de esta etapa.

**Figura 12.** Estudio de Severidad por Temperatura



## 4. RESULTADOS

### 4.1 CARACTERIZACIÓN Y EVALUACIÓN DE LAS CARGAS

**4.1.1 Caracterización.** El conocimiento de las propiedades fisicoquímicas de las cargas constituye el primer paso en el desarrollo del presente estudio, lo que permite predecir el comportamiento de las diferentes mezclas en el proceso de viscorreducción.

**Tabla 12.** Caracterización cargas de trabajo

Prueba		M2	M3	M4	Prueba	M2	M3	M4	
Pruebas Estándar	Contenido de azufre, % m	0,752	1,231	0,939	SAR	Fracción	% m		
	Densidad a 15°C, g/ml	0,9146	0,9291	0,9197		Saturados	61,6	53,7	56,4
	Gravedad API	23,1	20,7	22,3		Aromáticos	35,7	41,4	39,3
	Insolubles en n-C7, % m	0,06	0,02	0,21		Resinas	2,7	4,9	4,3
	Número de bromo, g Br/100 g	3,8	10,6	8,0	Destilación simulada	% m	T (°C)		
	Contenido de ceras, % m	11,36	8,65	9,27		PIE	342,8	349,0	347,2
	Punto de fluidez, °C	40+	30	36		1	351,2	355,2	356,4
	Índice de refracción	1,4884	1,4993	1,4923		10	385,0	381,5	384,5
	Viscosidad a 40 °C, mm <sup>2</sup> /s	60,14	60,42	65,84		20	401,2	395,5	398,5
Metales	Sodio	4,360	7,099		30	413,5	407,0	410,2	
	Calcio	0,962	0,853		40	423,9	417,8	420,9	
	Vanadio	0,189	1,1		50	434,0	428,3	430,9	
	Níquel	0,752	0,06		60	444,3	439,4	441,5	
Calculado	Factor KUOP	11,8	11,6	11,8	70	455,2	451,0	452,3	
	V <sub>50</sub>	26,06	26,08	26,37	80	467,2	463,5	464,2	
	CCAI	805,1	819,6	808,9	90	483,1	479,6	480,1	
	P <sub>O(g)</sub>	32,3	37,8	33,7	PFE	527,7	526,3	524,8	

De acuerdo con el factor KUOP las cargas utilizadas se clasifican como parafínicas-intermedias (sección 2.2.14), este carácter es el resultado de la mayor contribución del crudo Caño Limón sobre la dieta de la refinería (tabla 13). En la caracterización fisicoquímica de las mezclas (tabla 12) se observó una diferencia del 24% en el contenido de ceras del gasóleo de viscorreductora con respecto al gasóleo virgen debido a la viscorreducción

sufrida por esta carga; del mismo el punto de fluidez está relacionado con el contenido de ceras.

Teniendo en cuenta que el crudo reducido y el fondo de vacío (carga a viscorreductora) del crudo Caño Limón presentan un contenido de ceras de 13,7 y 4,2% respectivamente se puede concluir que la viscorreducción del fondo, puede concentrar en la fracción de gasóleos cierto tipo de ceras, posiblemente de menor peso molecular.

**Tabla 13.** Dieta de crudos

Fecha \	Crudo	Caño Limón	Mezcla	ODC
Febrero 7/03		46,2	53,8	0,0
Mayo 18/03		54,2	6,6	39,2

Fuente: Refinería Cartagena

El análisis por tipo de hidrocarburo (SAR) permitió concluir que los gasóleos de la viscorreductora (Carga M<sub>3</sub>) presentan menor contenido de saturados y un incremento del 21% en la concentración de aromáticos y resinas respecto a la carga M<sub>2</sub>; éstos últimos hidrocarburos son los responsables de la enorme diferencia en el contenido de azufre y de vanadio de las cargas matrices. El mayor número de bromo de los gasóleos de la viscorreductora esta relacionado con la presencia de hidrocarburos insaturados tipo olefinas y el mayor contenido de aromáticos.

El análisis por espectroscopía de masas o MS (tabla 14) permitió corroborar la confiabilidad de los resultados del SAR de las cargas M<sub>2</sub> y M<sub>3</sub>, además proporciona una completa distribución de los tipos de hidrocarburos presentes en cada carga; sin embargo, para la carga M<sub>4</sub> se encontraron incongruencias en los resultados, posiblemente por la interferencia de los compuestos olefínicos presentes en ésta, por lo cual se recomienda realizar un análisis por resonancia magnética nuclear (NMR de <sup>1</sup>H y <sup>13</sup>C) y así verificar los resultados. Los hidrocarburos nafténicos constituyen entre el 67-

73% de los hidrocarburos saturados. Los gasóleos de viscorreductora presentan un incremento del 17% de los hidrocarburos aromáticos, representados principalmente por aromáticos polinucleares (más de tres anillos). El análisis de masas mostró una gran diferencia en el tipo de compuestos de azufre presentes en las cargas matrices.

**Tabla 14.** Composición química de cargas, %m

<b>Fracción</b>	<b>M<sub>2</sub></b>	<b>M<sub>3</sub></b>	<b>M<sub>4</sub></b>
<b>Hidrocarburos saturados</b>	<b>62,9</b>	<b>56,1</b>	<b>48,2</b>
Parafinas	20,8	15,1	12,3
Monocicloparafinas	16,7	19,9	14,9
Di, tri, tetracicloparafinas	25,4	21,0	21,1
<b>Aromáticos</b>	<b>35,5</b>	<b>41,6</b>	<b>49,4</b>
Monoaromáticos	11,9	11,8	7,7
Diaromáticos	11,5	12,6	23,7
Triaromáticos	6,7	9,8	10,6
Tetraromáticos	5,0	6,6	7,0
Pentaromáticos	0,3	0,9	0,5
<b>Aromáticos azufrados</b>	<b>1,6</b>	<b>2,4</b>	<b>2,3</b>
Benzotiofenos	0,6	0,9	0,8
Dibenzotiofenos	0,9	1,1	1,5
Naftobenzotiofenos	0,1	0,3	0,1
<b>Total aromáticos</b>	<b>37,1</b>	<b>43,9</b>	<b>51,8</b>

La caracterización de la carga M<sub>4</sub> (tabla 12) permitió obtener el aporte del gasóleo de reciclado (tabla 15) sobre aquellas propiedades que mezclan linealmente, observándose que el contenido de azufre presenta un valor intermedio entre las dos cargas matrices, un leve incremento en el contenido de resinas y aromáticos, y un aumento considerable en los asfaltenos (insolubles n-C<sub>7</sub>).

**Tabla 15.** Propiedades gasóleos de reciclado

<b>FRACCIÓN</b>	<b>% m</b>	<b>P. Mezcla</b>	<b>Valor</b>
Saturados	49,0	CCAI	801
Aromáticos	44,1	Po(g)	30,7
Resinas	6,9	V <sub>50</sub>	27,5
Insolubles n-C <sub>7</sub>	0,83		
Contenido de azufre (ppm)	0,926		

De acuerdo con estos resultados, se puede concluir que el craqueo térmico a muy altas severidades (temperaturas entre 500-560°C) concentra ligeramente hidrocarburos pesados (resinas y asfaltenos) en el gasóleo de reciclo, aspecto que junto al mecanismo de formación de coque, permitió predecir que los gasóleos de viscorreductora y el gasóleo de reciclo en la mezcla pueden presentar una mayor tendencia a la generación de éste producto.

Al analizar destilación simulada de las cargas, se encontró que aproximadamente el 85 %m corresponde a los destilados medios (corte 375-482°C), con un traslape de 5 %m de diesel pesado (corte 342-375°C) y del 10 %m del fondo 482°C<sup>+</sup>. Estos valores son considerados normales y le proporcionan confiabilidad al método de fraccionamiento utilizado en el laboratorio de crudos del ICP.

**4.1.2 Evaluación de los gasóleos.** Esta evaluación se realizó midiendo su craqueabilidad en la unidad MAT, con un catalizador de bajo contenido de metales contaminantes (Ni+V). Los resultados obtenidos (tabla 16) mostraron una baja influencia de la generación de hidrógeno, causada por la acción deshidrogenante de los metales presentes en el catalizador.

**Tabla 16.** Análisis MAT

Fracción	Gasóleo virgen	Gasóleo de viscorreductora
Hidrógeno	0,21 ± 0,00	0,24 ± 0,01
Gas seco	2,21 ± 0,17	2,46 ± 0,02
IC <sub>4</sub> +IC <sub>5</sub>	7,38 ± 0,94	4,88 ± 0,12
LPG	14,88 ± 1,19	11,78 ± 0,23
Gasolina	45,92 ± 1,00	38,73 ± 0,19
ALC	18,07 ± 0,70	20,33 ± 0,35
Slurry	13,54 ± 0,30	20,33 ± 0,87
Coque	5,39 ± 0,02	6,36 ± 0,08
Conversión	68,4 ± 0,40	58,8 ± 0,30

Según estos resultados, los gasóleos vírgenes presentan una mejor selectividad al cracking catalítico (mayor conversión) con mejores rendimientos de productos valiosos (LPG y gasolina) y menores rendimientos de productos pesados (ALC y Slurry) y coque, aspecto que está relacionado con la mayor concentración de hidrocarburos saturados y el menor contenido de aromáticos, como lo muestra la espectroscopía de masas (tabla 14). La mayor selectividad y craqueabilidad de los gasóleos vírgenes se corrobora en los mayores rendimientos de Isobutano e Isopentano. El incremento del 19% en la producción de coque del gasóleo de viscorreductora corrobora su composición química (mayor contenido de olefinas y asfáltenos), que generan coque mediante reacciones de deshidrogenación, transferencia de hidrógeno.

## 4.2 CORRIDAS EN PLANTA PILOTO DE VISCORREDUCCIÓN

**4.2.1 Repetibilidad de la planta piloto.** Se realizaron tres corridas procesando 1500 g de gasóleo pesado de vacío de UDC a 0,8 MPa con el fin de establecer la repetibilidad de la planta comparando el rendimiento de cada una de las fracciones obtenidas, los resultados se reportan en la tabla 17.

**Tabla 17.** Corridas de repetibilidad

T (°C)	t (s)	GASES	F. LIVIANA	F. PESADA	COQUE
460	25,4	1,7	15,7	82,5	0,1
460	25,4	1,8	15,3	82,8	0,1
460	25,4	1,8	15,2	83,0	0,1
Repetibilidad (%)		98,0	97,0	99,0	100
Coef. De variación		±0,05	±0,3	±0,5	±0

Como se puede observar, la planta piloto presenta un excelente repetibilidad entre los rendimientos de las diferentes fracciones (>97%) con una variabilidad para cada uno de sus resultados inferior al 1%, lo cual brinda confiabilidad en los resultados obtenidos en planta piloto y facilita su análisis.

**4.2.1 Definición de las condiciones de operación.** Se realizaron cuatro corridas a 0,8 MPa, procesando en cada una de ellas, alrededor de 804 g de la mezcla M<sub>1</sub>. La primera corrida (69) se realizó con tiempo de residencia de 26,9 s a 480 °C, y para las siguientes se modificó el tiempo a 21,3 s y la temperatura se vario entre 460 y 495 °C. En la tabla 18 se presentan los balances de masa y la conversión obtenida.

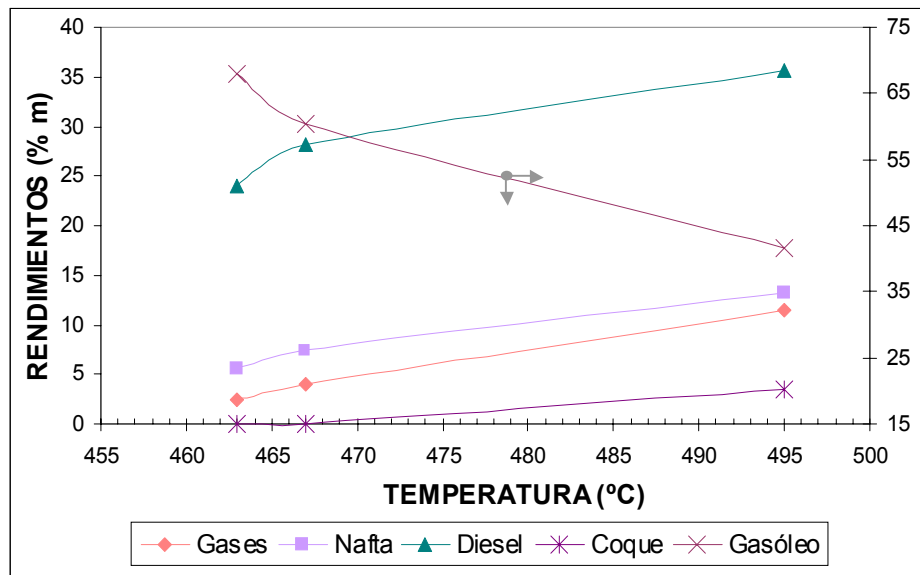
**Tabla 18.** Balance normalizado de severidad por temperatura

No.	T (°C)	t (s)	Rendimientos (%m)					% C	
			Gases <80 °C	Nafta 80-170 °C	Diesel 170-375 °C	Gasóleo 375-482 °C	Fondos >482 °C		Coque
72	460	21,3	2,51	5,56	23,93	67,87	0,13	0,00	32,13
71	470	21,3	3,98	7,48	28,23	60,52	-0,20	0,00	39,48
70	495	21,3	11,52	13,23	35,58	41,51	-5,37	3,53	58,49
69	485	26,9	10,55	12,67	43,86	34,37	-5,00	3,56	65,63

El signo negativo en el rendimiento de la fracción 482°C<sup>+</sup> indica el consumo de los fondos presentes en la carga. En las corridas 72 y 71, se observa muy baja conversión de fondos, con una ausencia total en la producción de coque. Un incremento de 25°C en la temperatura de reacción (corrida 70), produce un aumento drástico en la conversión de fondos. De acuerdo con los datos de la tabla 18, esta conversión se orienta principalmente hacia coque y gases. La diferencia entre el balance de conversión de gasóleo y el incremento en los rendimientos de los productos valiosos, entre la corrida 71 y 70, puede atribuirse al aporte del craqueo de los fondos a esas fracciones. El balance de esa diferencia y el coque producido, coincide basta bien con el consumo de fondos. Por otro lado, no se puede concluir que la reacción no forme fondos debido a que la estabilidad térmica de esta fracción es menor en comparación con la carga, lo que lleva a suponer que la velocidad de formación de éstos es menor que su velocidad de craqueo y por tal razón no es fácil cuantificar dichos rendimientos.

Al graficar los rendimientos (%m) de los productos de la reacción en función de la temperatura (figura 13), se concluye que el proceso es altamente selectivo a la formación de diesel (170-375°C) con una diferencia superior a 2 veces los rendimientos de las fracciones más livianas (<170°C). Adicionalmente, la carga se craquea moderadamente a temperaturas inferiores a 470°C, reflejado en la ausencia de formación de coque y las bajas conversiones obtenidas (tabla 18). A mayores temperaturas las tendencias de formación de los productos se incrementan.

**Figura 13.** Rendimientos corridas exploratorias (t =21,3 s)



En la tabla 18, se relacionan también los rendimientos obtenidos en la corrida 69. Al compararla con la corrida 70 se observa, que el aumento en el tiempo de reacción con una leve disminución de la temperatura de reacción, mantiene constante el consumo de fondos y la producción de coque, a pesar de un incremento del 7 %m en la conversión, la cual es selectiva completamente a incrementar los rendimientos de diesel.

Con base en los resultados obtenidos y los rendimientos teóricos, se estableció un intervalo de temperatura de reacción entre 450 y 470 °C para la

siguiente etapa experimental. De acuerdo con los tiempos de residencia y el incremento en la selectividad alcanzada, se fijó un valor intermedio de 25,4 s; el cual es el mayor tiempo logrado para un control confiable y reproducible de la bomba de carga.

**4.2.2 Estudio de la severidad por temperatura.** Se estudiaron en el mismo orden las cargas M<sub>2</sub>, M<sub>3</sub> y M<sub>4</sub>. Cada corrida tuvo una duración de 100 min, durante los cuales se procesaron 1500 g de carga operando a 0,8 MPa; el barrido de temperatura se realizó dentro del intervalo anteriormente mencionado, de acuerdo con la metodología descrita en la sección 3.4.2 (figura 10).

En el análisis de los resultados se hizo énfasis en el origen y producción de coque al ser esta una de las variables limitante de los procesos de viscorreducción.

**Tabla. 19.** Balance normalizado

N°	T (°C)	Rendimientos (% m)					Coque	%C
		Gases <80 °C	Nafta 80-170 °C	Diesel 170-375 °C	Gasóleo 375-482 °C	Fondos >482 °C		
<b>Carga M<sub>2</sub></b>								
75	450	4,02	6,35	20,64	67,14	1,77	0,08	32,86
76	460	4,25	8,06	27,95	63,70	-4,13	0,17	36,30
77	465	5,71	9,82	32,82	55,66	-4,26	0,25	44,34
74	470	10,72	15,80	46,14	29,60	-6,88	4,62	70,40
<b>Carga M<sub>3</sub></b>								
80	450	3,90	5,69	23,81	62,99	3,61	0,00	37,01
78	460	4,27	8,61	38,02	49,52	-1,59	1,17	50,48
81	465	6,81	12,65	40,99	38,78	-3,51	4,27	61,22
79	470	10,97	14,25	41,17	31,27	-3,02	5,37	68,73
<b>Carga M<sub>4</sub></b>								
84	450	4,99	5,77	21,22	67,37	0,41	0,24	32,63
82	460	4,55	7,42	27,91	60,99	-1,53	0,66	39,01
85	465	6,19	9,78	33,50	51,56	-1,53	0,50	48,44
83	470	11,06	12,86	43,00	31,38	-2,12	3,83	68,62

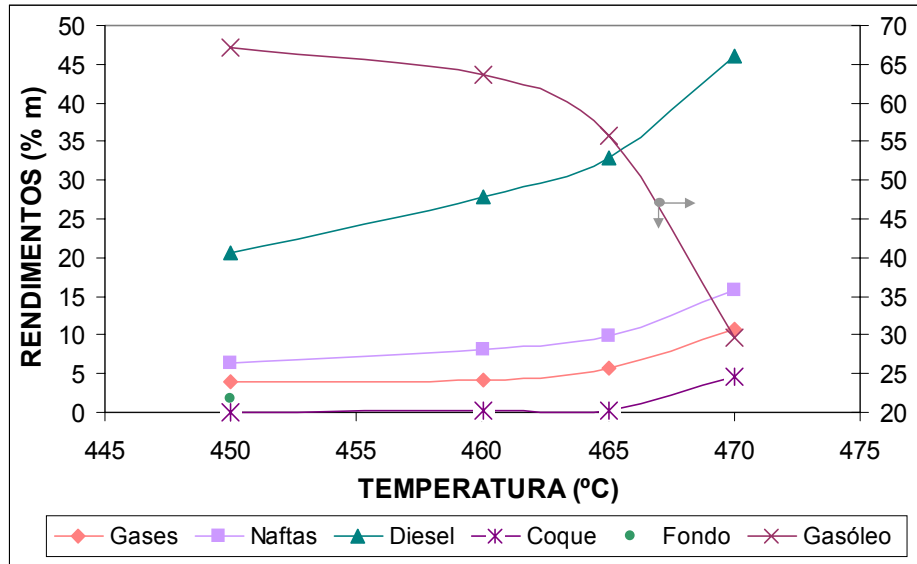
Los rendimientos de la carga M<sub>2</sub> (tabla 19) muestran que para temperaturas entre 460 y 465°C, el 95 %m de los fondos se craquean hacia fracciones más livianas y solamente el 5 %m es convertido a coque. Un aumento en la temperatura de reacción de 5°C (470°C) es suficiente para que el 65 %m de los fondos se oriente a la producción de coque y el 35 %m restante hacia productos más livianos, lo que explica el drástico aumento en los rendimientos de éste producto. En conclusión se observa que los hidrocarburos de la fracción (375-482°C) del gasóleo virgen no contribuyen a la producción de coque y el incremento obtenido de éste producto a temperaturas de 470°C es fundamentalmente originado por la conversión de los poliaromáticos presentes en la carga (análisis de MS).

A diferencia de los gasóleos vírgenes, los de viscorreductora (carga M<sub>3</sub>) muestran que los hidrocarburos presentes en la fracción de gasóleos (375-482°C) a temperaturas de reacción de 465 y 470 °C contribuyen entre el 13-40% a la producción de coque, y el aporte restante es debido a la conversión de los fondos, por esta razón, se obtienen mayores rendimientos de coque con respecto a las otras cargas. Por otro lado, se observa que a temperaturas bajas (460°C), el 32% de los fondos es orientado a la producción de fracciones livianas y el 68% restante es convertido a coque. La carga M<sub>4</sub> presenta un comportamiento similar a la carga M<sub>3</sub> con menores rendimientos de coque que puede atribuirse a la menor conversión de fondos. A 470 °C el 70% del coque formado es debido a la conversión total de los fondos y el 30% restante es contribuido por la fracción de gasóleos.

A las condiciones de mínima severidad (450°C) las cargas M<sub>2</sub>, M<sub>3</sub> y M<sub>4</sub> presentan una conversión de gasóleos hacia la fracción de fondos del 5, 9 y 0,5% respectivamente, lo que permite concluir que su velocidad de formación se ve favorecida a bajas temperaturas, ya que a estas condiciones no se ha alcanzado la energía necesaria para la ruptura térmica de ésta fracción.

En las figuras 14, 15 y 16, se presentan los rendimientos de productos obtenidos para cada carga en función de la temperatura de reacción.

**Figura 14.** Rendimientos de la carga M<sub>2</sub>.

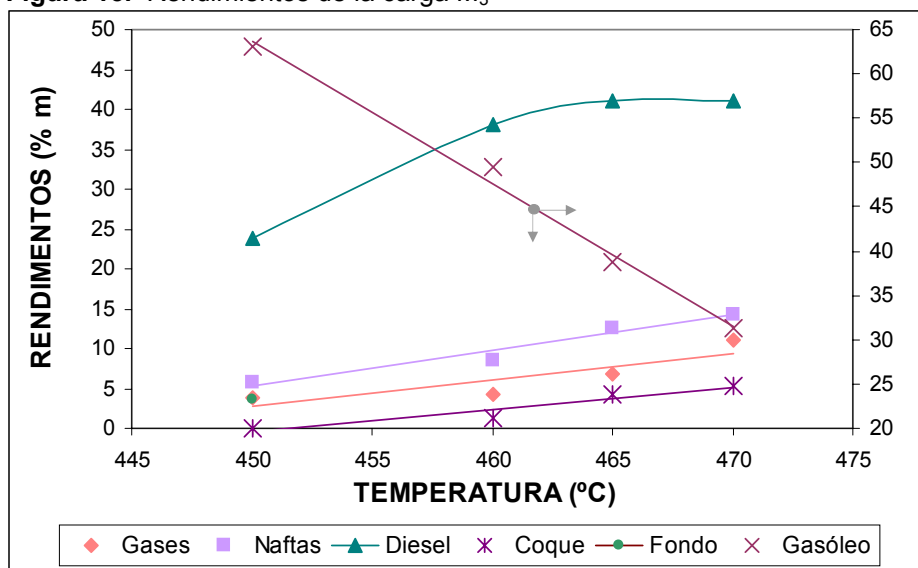


En la figura 14, se observa que a temperaturas por debajo de 460°C los rendimientos de gases y nafta no presentan variaciones significativas, además las conversiones obtenidas (<37%) indican que a estas condiciones la carga sufre una ruptura térmica suave orientada principalmente a la producción de diesel (62–74%). Una variación de 5°C en la temperatura de reacción (465°C), incrementa en 8%<sub>m</sub> la conversión a diferencia del 3%<sub>m</sub> observado entre 450-460°C, sin cambios significativos en el rendimiento coque. A estas condiciones, el 71% de los gasóleos convertidos son orientados a la producción de diesel y el 29% restante a gases y nafta. A 470°C se obtiene la mayor reducción (26 %<sub>m</sub>) de gasóleos con un incremento considerable en todos los productos valiosos y en la producción de coque.

La carga M<sub>3</sub> presenta una tendencia casi lineal y de pendiente pronunciada en la conversión de gasóleos (figura 15), lo que indica una alta sensibilidad

de la carga a los cambios de temperatura que puede atribuirse a la mayor reactividad de las corrientes craqueadas debido a la presencia de olefinas. Para temperaturas inferiores a 460°C la conversión de gasóleos es orientada principalmente a la producción de diesel (71-75 %), con un rendimiento promedio del 11 %m de gases y nafta. A 465°C se observa una reducción del 5 %m en la producción de de diesel (170-375°C) lo cual puede atribuirse al comienzo del craqueo de éste a fracciones más livianas.

**Figura 15.** Rendimientos de la carga M<sub>3</sub>

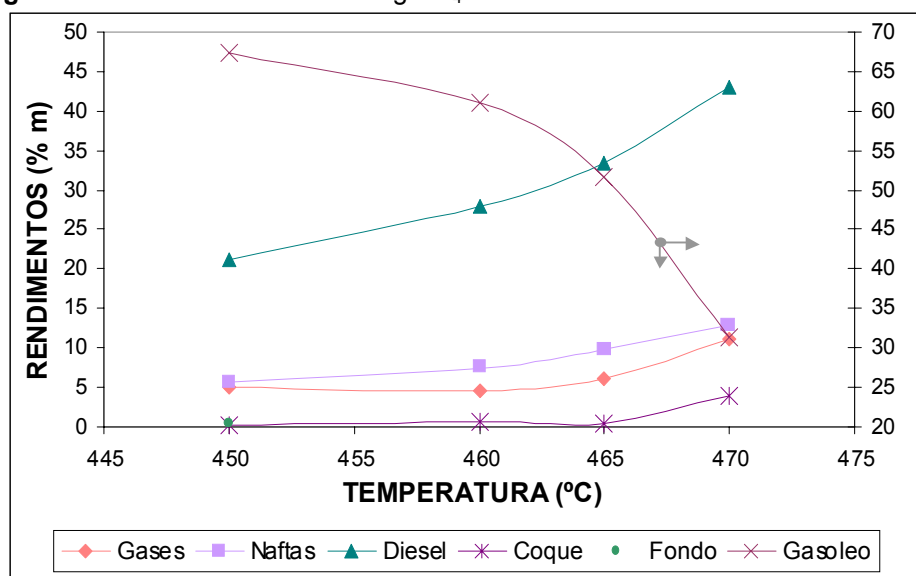


A 470°C el 98 % del incremento de la conversión es orientado a la producción de gases, nafta y coque y sólo el 2 % es convertido a diesel. Se puede concluir que ésta carga presenta una producción máxima de diesel (40 %m) a 465°C, con rendimientos superiores que las cargas M<sub>2</sub> y M<sub>4</sub>.

La figura 16 muestra que ésta carga se craquea moderadamente a temperaturas inferiores de 460°C, con una conversión máxima del 39%<sub>m</sub>. A 465°C el 59% del incremento en la conversión (9 %) se orienta a la producción de diesel y el 41 %<sub>m</sub> restante hacia gases y nafta. Un aumento en la temperatura de reacción de 5°C (470°C) produce una reducción del 20

%m en los rendimientos de los gasóleos de reciclado, aumentando en 8 %m la producción de gases y nafta, lo que indica que a estas condiciones la carga sufre una ruptura térmica severa; donde el 49% del incremento en la conversión se orienta a la formación de diesel y un 8% a la producción de coque. En términos generales las tendencias en los rendimientos de productos son similares a los de la carga M<sub>2</sub>.

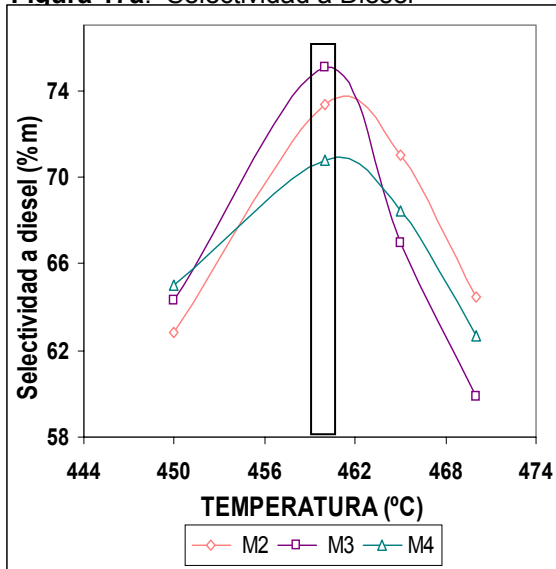
**Figura 16.** Rendimientos de la carga M<sub>4</sub>



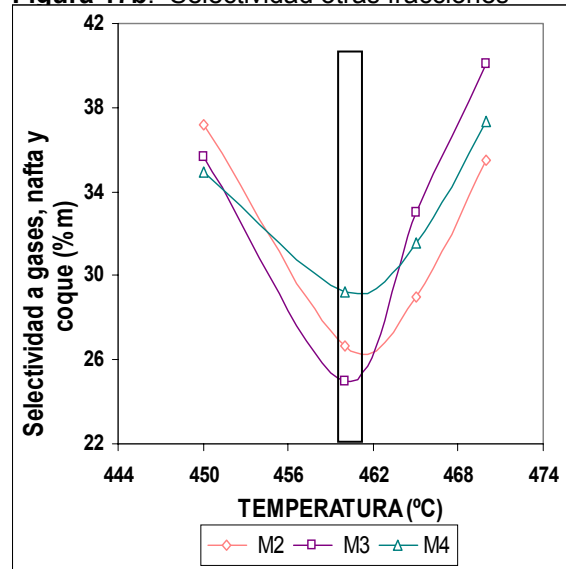
Teniendo en cuenta que el diesel es el producto más importante de éste proceso, es necesario cuantificar la selectividad de la reacción hacia ésta fracción en función de la temperatura. En la figura 17a, se puede observar que la carga M<sub>3</sub> alcanza un máximo (460°C) en la selectividad a una menor temperatura que la carga M<sub>2</sub>, a su vez, la carga M<sub>4</sub> presenta su máximo de selectividad en un valor intermedio de temperatura, lo cual concuerda con las tendencias de craqueo de cada carga. Una vez alcanzada la selectividad máxima los incrementos en temperatura la disminuyen considerablemente, ya que a estas condiciones el diesel producido craquea a fracciones más livianas y se favorecen las reacciones secundarias <sup>[7]</sup> (figura 17b), lo cual disminuye la eficiencia del proceso, al ser estos productos de menor valor, y

en el caso del coque limitar el tiempo de operación de la planta. Aunque la selectividad es favorecida a 460°C, las conversiones logradas son relativamente bajas para las cargas M<sub>2</sub> y M<sub>4</sub> comparadas con las obtenidas a 465°C en donde los rendimientos de coque se encuentran dentro de los límites aceptables y la disminución de la selectividad es del 2%.

**Figura 17a.** Selectividad a Diesel

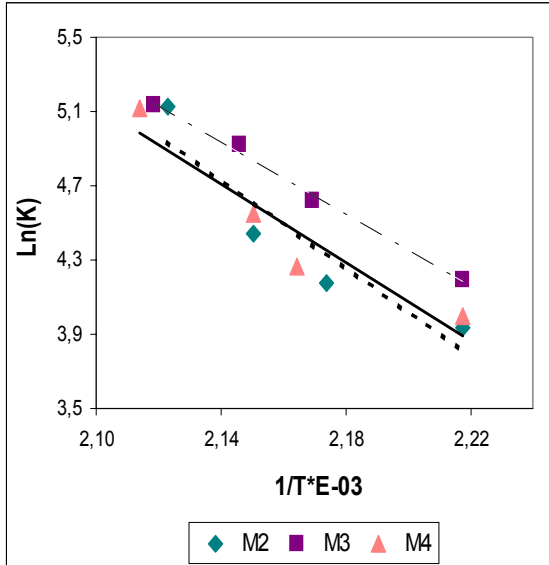


**Figura 17b.** Selectividad otras fracciones

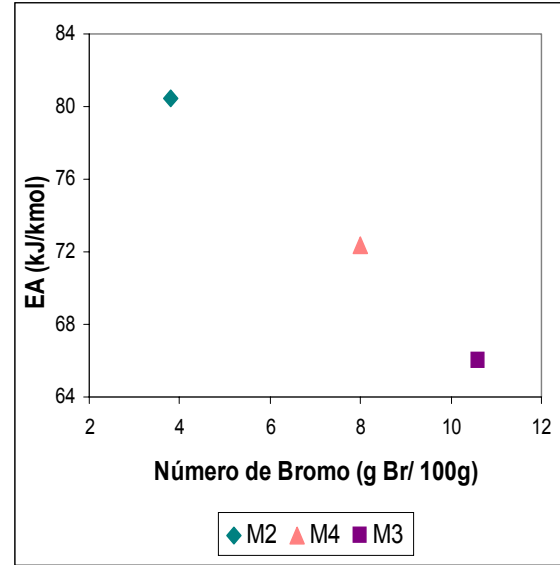


En la figura 18a. se muestra el estudio cinético del craqueo térmico de cada una de las cargas, considerando que el proceso puede representarse por un modelo simple de una reacción de primer orden. Las energías de activación de cada una de las cargas fueron calculadas con base en los rendimientos de productos obtenidos. Se observa que entre más olefínica y aromática es la carga (Número de Bromo) menor es su energía de activación (figura 18b), esto puede atribuirse a la mayor reactividad que presentan los hidrocarburos olefínicos y las reacciones de dealquilación de los aromáticos y las resinas<sup>[20]</sup> predominantes en los procesos de viscorreducción, especialmente a bajas temperaturas. Estos resultados explican la baja tendencia de craqueo de las cargas M<sub>2</sub> y M<sub>4</sub> a temperaturas inferiores a 460°C y su rápido incremento con la temperatura.

**Figura 18a.** Estudio cinético



**Figura 18b.** Energías de Activación



### 4.3 EVALUACIÓN DE PRODUCTOS

En cada una de las corridas en la planta piloto, se obtuvieron las siguientes fracciones: una fracción gaseosa, una fase liviana y el efluente líquido del reactor. Como se mencionó, de la fase liviana se destiló la nafta (fracción PIE-175°C), quedando la fracción 175°C<sup>+</sup>; llamado diesel liviano. El efluente líquido se fraccionó por destilación al vacío en los productos PIE-375°C (diesel pesado), 375-482°C (gasóleo) y 482°C<sup>+</sup> (fondos). A pesar que el sistema de fraccionamiento utilizado en la fase liviana no permite obtener fracciones de corte estándar, a excepción de la carga M<sub>2</sub> no se observan grandes diferencias en el rango de destilación de los diferentes productos analizados por destilación simulada. Cada una de estas fracciones fueron caracterizadas y los resultados de todas las corridas se presentan en el anexo D. Para efectos del análisis de resultados a continuación se presenta la caracterización de los productos obtenidos en las corridas a temperatura de reacción de 450°C y 465°C.

**4.3.1 Gases.** A continuación se presenta un consolidado por hidrocarburos presentes en los gases y la fracción de nafta cuantificados a partir de la cromatografía de la fracción gaseosa y el análisis PIONA de la nafta, obtenidos en las corridas a mínima y máxima severidad para cada una de las cargas de estudio. En este análisis se incluyen los hidrocarburos C<sub>5</sub> (pentano, isopentano y pentenos) que aunque no pertenecen a la fracción gaseosa, permiten entender la tendencia de craqueo de los hidrocarburos C<sub>5</sub> y más pesados de la fracción de nafta y diesel en función de la temperatura.

**Tabla 20.** Cromatografía de gases en moles

COMPUESTO	M <sub>2</sub>		M <sub>3</sub>		M <sub>4</sub>	
	450°C	470°C	450°C	470°C	450°C	470°C
H <sub>2</sub>	0,046	0,028	0,049	0,053	0,039	0,179
CO <sub>2</sub>	0,002	0,005	0,004	0,004	0,004	0,006
CO	0,004	0,008	0,007	0,014	0,009	0,031
H <sub>2</sub> S	0,014	0,021	0,011	0,031	0,019	0,030
C <sub>1</sub>	0,49	1,45	0,50	1,63	0,77	2,16
C <sub>2</sub> + C <sub>2</sub> <sup>=</sup>	0,28	0,77	0,32	1,00	0,50	1,11
C <sub>3</sub> + C <sub>3</sub> <sup>=</sup>	0,34	0,85	0,30	0,82	0,45	0,86
C <sub>4</sub>	0,13	0,34	0,12	0,32	0,12	0,26
C <sub>4</sub> <sup>=</sup>	0,10	0,24	0,09	0,23	0,09	0,19
Peso Molecular	39,60	38,85	38,66	37,49	36,52	34,99
Hidrocarburos componentes de la nafta						
C <sub>5</sub> + C <sub>5</sub> <sup>=</sup>	0,13	0,28	0,08	0,24	0,07	0,17

De acuerdo con la composición presentada en la tabla 20, las cargas previamente craqueadas (M<sub>3</sub>, M<sub>4</sub>) presentan, al aumentar la temperatura de reacción, una marcada tendencia a la formación de hidrógeno debido principalmente a las reacciones ciclización. La viscorreducción (por aumento de temperatura) se orienta principalmente a la producción de metano, etano y etileno, que se refleja en la disminución del peso molecular y el aumento en la producción de H<sub>2</sub>S.

El incremento observado en la producción de C<sub>5</sub>, sugiere que el craqueo de la fracción de diesel, esta orientado a hidrocarburos C<sub>5</sub>-C<sub>12</sub> que constituyen la

fracción de nafta, lo cual explica el notable aumento en los rendimientos de ésta al aumentar la temperatura de reacción.

**4.3.2 Naftas.** En términos generales, el incremento de la temperatura de reacción, disminuye ligeramente el contenido de azufre de las naftas provenientes de los tres tipos de cargas. Para las cargas M<sub>3</sub> y M<sub>4</sub>, no se observan cambios significativos en la composición química, lo cual se refleja en el resto de las propiedades fisicoquímicas (tabla 21). Sin embargo, en la nafta proveniente de los gasóleos vírgenes (M<sub>2</sub>), se observa que un aumento de la severidad disminuye en 31,5% el contenido de olefinas que se refleja directamente en la disminución de los valores de RON<sup>9</sup> y MON<sup>10</sup>, y aumenta 2 veces la concentración de aromáticos lo cual explica el aumento del índice de refracción y la disminución de la °API. Un posible mecanismo de reacción, para éste resultado es que los hidrocarburos saturados presentes en la carga M<sub>2</sub> al ser sometidos a un aumento de severidad se descomponen mediante reacciones primarias en olefinas, las cuales por reacciones secundarias se craquean a la fracción de gases.

La diferencia más importante entre las naftas provenientes de las cargas M<sub>2</sub> y M<sub>3</sub> (a 465°C), radica en un aumento del 64% en el contenido de azufre y valores de RON más altos, relacionados con el incremento del 47% en la concentración de aromáticos, que se ve reflejado en el aumento del índice de refracción. Adicionalmente, se produce una disminución del 22% en el contenido de olefinas. Por otra parte, la nafta de M<sub>4</sub> presenta un ligero incremento en el valor de RON debido a la variación de hidrocarburos isoparafínicos y olefínicos. Es importante resaltar la leve disminución en el contenido de azufre en función de la temperatura, lo cual se debe a la posible

---

<sup>9</sup> RON: Numero de Octano medido a condiciones que simulan la conducción a baja velocidad

<sup>10</sup> MON: Numero de Octano medido a condiciones que simulan la conducción a alta velocidad

concentración de heteroátomos en los hidrocarburos aromáticos presentes en las fracciones más pesadas.

**Tabla 21.** Caracterización naftas

Prueba	M2		M3		M4	
	450°C	465°C	450°C	465°C	450°C	465°C
Gravedad específica a 15°C	0,7127	0,7361	0,7501	0,7472	0,7447	0,7443
Gravedad API, °API	67,0	60,7	57,1	57,9	58,5	58,6
Índice de refracción	1,4029	1,4138	1,4215	1,4191	1,4201	1,4185
Número de Bromo, gBr/100g	61	55	55	50	55	52
Contenido de azufre, %m	0,38	0,33	0,6	0,54	0,47	0,42
Destilación simulada						
%m	Temperatura (°C)					
PIE °C	0,6	27,8	31,1	11,1	9,0	9,5
5	36,5	53,4	58,5	45,6	45,6	45,2
10	40,7	64,9	70,9	69,7	69,2	69,2
20	62,7	77,5	96,3	91,1	91,6	90,7
30	70,0	95,5	110,7	103,1	104,6	102,8
40	82,3	102,7	123,5	119,4	120,4	118,9
50	94,5	116,2	134,5	130,2	133,0	129,0
60	99,8	126,5	146,6	143,9	145,2	142,8
70	112,1	140,5	159,6	154,3	158,8	153,1
80	122,4	153,5	174,1	170,3	173,7	168,0
90	138,8	173,4	194,1	188,8	194,2	185,1
95	152,5	190,2	211,7	206,6	212,9	201,7
PFE	231,3	265,4	276,4	273,9	277,9	268,1
PIANO						
Fracción	%m					
Parafinas	22,58	21,03	18,77	21,62	19,0	20,67
Isoparafinas	28,04	27,38	26,9	26,27	20,25	27,01
Aromáticos	2,68	7,77	11,7	11,43	10,99	10,68
Naftenos	14,55	18,23	17,29	17,08	17,13	17,89
Olefinas	29,24	20,03	16,17	15,69	16,59	16,57
No identificados	1,90	3,67	5,47	4,71	5,69	4,79
> C12	1,00	1,90	3,70	3,20	3,60	2,40
RON/MON por GC	67,7/59,4	65,5/56,5		66,4/56,4		66,9/57,1

Finalmente, la nafta proveniente de la mezcla de gasóleos (M<sub>4</sub>) comparada con la nafta de la viscorreductora de Cartagena (anexo E), presenta una composición química similar, con menor contenido de olefinas (27%) y un 10% más de hidrocarburos aromáticos que se refleja en la leve diferencia

existente en la gravedad API, adicional a la pequeña diferencia en el rango de destilación. La diferencia más importante entre éstas corrientes radica en el menor contenido de azufre (100%) de la nafta de M<sub>4</sub>, debido a sus cargas de origen.

**4.3.3 Diesel.** La composición química, por espectrometría de masas, de los dos tipos de diesel obtenidos en las corridas con temperatura de reacción de 465°C (tabla 22), permite las siguientes conclusiones: El diesel liviano de los gasóleos vírgenes presenta una reducción del 25% en el contenido de aromáticos, aspecto que se refleja en el menor índice de refracción, menor contenido de azufre y mayor índice de cetano. Es importante resaltar que la diferencia en el índice de cetano entre la carga M<sub>2</sub> y las otras cargas debe ser relativamente mayor, pues éste cálculo disminuye cuando la temperatura media de ebullición baja, debido al traslapo con el 25 %m de nafta.

**Tabla 22.** Composición química de las fracciones de diesel, %m

Fracción	Diesel liviano			Diesel pesado		
	M2	M3	M4	M2	M3	M4
<b>Hidrocarburos saturados</b>	<b>72,6</b>	<b>66,9</b>	<b>66,8</b>	<b>67,9</b>	<b>44,1</b>	<b>48,0</b>
Parafinas	23,3	25,2	20,2	24,1	13,8	12,8
Monocicloparafinas	35,0	27,7	32,4	27,8	14,4	15,2
Di, tri, tetracicloparafinas	14,3	13,9	14,2	16,1	15,8	20,0
<b>Aromáticos</b>	<b>25,6</b>	<b>30,9</b>	<b>30,9</b>	<b>27,0</b>	<b>50,5</b>	<b>47,9</b>
Monoaromáticos	21,3	27,0	26,8	14,2	21,6	22,6
Diaromáticos	3,5	3,8	3,9	10,5	21,5	20,6
Triaromáticos	0,5	0,1	0,1	1,9	5,6	3,9
Tetaromáticos	0,2	0,0	0,0	0,5	1,8	0,8
Pentaromáticos	0,0	0,0	0,0	0,0	0,1	0,0
<b>Aromáticos azufrados</b>	<b>1,9</b>	<b>2,2</b>	<b>2,4</b>	<b>5,1</b>	<b>5,4</b>	<b>4,1</b>
Benzotiofenos	1,1	2,1	1,3	1,9	3,1	2,8
Dibenzotiofenos	0,7	0,1	1,0	2,3	2,3	1,4
Naftobenzotiofenos	0,0	0,1	0,1	0,9	0,0	0,0
<b>Total aromáticos</b>	<b>27,4</b>	<b>33,1</b>	<b>33,2</b>	<b>32,1</b>	<b>55,9</b>	<b>52,0</b>

La tabla 24, muestra que el diesel pesado de la carga M<sub>2</sub>, presenta un 54% más de hidrocarburos parafínicos y una disminución del 74% en la concentración de aromáticos respecto a M<sub>3</sub>, lo que se refleja en el mayor

índice de cetano, menor índice de refracción, la mayor gravedad API y una disminución del 70% en el contenido de azufre. La diferencia encontrada en el color para estas dos clases de diesel se puede atribuir a los hidrocarburos olefínicos presentes y a la facilidad de oxidación de las corrientes con alto contenido de aromáticos y de azufre.

**Tabla 23.** Caracterización diesel liviano

Prueba	M <sub>2</sub>		M <sub>3</sub>		M <sub>4</sub>	
	450°C	465°C	450°C	465°C	450°C	465°C
Gravedad específica a 15°C	0,802	0,805	0,855	0,825	0,852	0,839
Gravedad API	45,0	44,3	34,0	40,1	34,5	37,2
Índice de refracción	1,4479	1,4452	1,4771	1,4698	1,4754	1,4673
Color ASTM	6,2	6,6	> 8	> 8	> 8	> 8
Contenido de azufre, %m	0,45	0,44	0,98	0,81	0,72	0,72
Número de bromo, gBr/100g	28	40	17	17	19	18
Índice de cetano	42,2	48,5	41,7	48,0	43,1	44,5
Destilación simulada						
% m	Temperatura °C					
PIE	89,0	88,9	161,6	151,7	161,7	151,4
5	117,2	122,4	184,6	175,4	186,1	175,7
10	127,3	139,3	196,7	187,4	197,2	189,1
20	145,3	165,2	211,8	201,5	214,7	203,7
30	160,5	183,0	222,5	214,9	226,5	217,4
40	175,0	198,1	235,2	224,5	237,7	228,3
50	189,7	215,1	248,2	236,1	253,8	238,3
60	206,4	228,5	263,2	248,6	270,6	253,9
70	225,4	243,9	287,1	262,7	297,0	269,7
80	249,8	265,8	329,3	286,3	348,8	293,6
90	288,6	310,9	400,6	351,2	403,4	349,8
95	339,7	386,8	438,9	409,3	435,2	402,9
PFE	501,9	496,6	511,6	503,3	500,6	490,0

En los tres tipos de diesel pesado, se observan tendencias más claras en sus propiedades fisicoquímicas, debido fundamentalmente a la homogeneidad en los cortes de destilación. Por otro lado, no se encuentran diferencias significativas en sus propiedades en función de la temperatura.

**Tabla 24.** Caracterización diesel pesado

Prueba	M <sub>2</sub>		M <sub>3</sub>		M <sub>4</sub>	
	450	465	450	465	450	465
Gravedad específica a 15°C	0,873	0,872	0,881	0,881	0,876	0,879
Gravedad API	30,7	30,7	29,1	29,1	30,1	29,5
Índice de refracción	1,4865	1,4867	1,4915	1,4928	1,4881	1,4905
Color ASTM	2,0	2,1	4,3	2,6	2,5	2,5
Contenido de azufre, %m	0,66	0,66	1,10	1,14	0,86	0,85
Número de bromo, gBr/100g	12	19	16	14	15	15
Índice de cetano	44,8	45,5	42,4	41,9	44,0	43,3
Destilación simulada						
% m	Temperatura °C					
PIE	177,4	177,8	174,5	171,0	175,3	188,9
5	215,1	216,3	212,4	212,3	213,3	221,2
10	230,3	231,6	228,7	229,2	229,1	236,0
20	253,4	254,5	252,8	252,9	252,9	257,0
30	271,7	272,0	271,6	270,8	271,3	275,4
40	289,4	289,0	289,5	287,7	289,1	292,0
50	305,9	304,0	306,3	302,4	305,5	306,1
60	322,9	318,7	323,6	316,7	322,4	320,7
70	342,0	334,6	344,2	331,1	342,5	337,1
80	362,8	355,0	366,9	348,7	365,3	357,1
90	386,6	379,7	388,0	372,6	388,0	380,9
95	403,1	396,2	403,0	388,4	403,2	397,0
PFE	446,2	439,9	447,0	431,0	448,4	441,7

De acuerdo con el Catálogo de Productos de ECOPETROL, el diesel corriente grado No. 4 (ACPM) debe tener un contenido de aromáticos del 35 %m máx, azufre total 0,45 %m máx, e índice de cetano 45 mín. Teniendo en cuenta éstas especificaciones y los resultados encontrados para los dos cortes de diesel de la carga M<sub>4</sub> (carga real a la unidad comercial DTC), se puede concluir que la mezcla compuesta por éstas corrientes no cumple con las especificaciones mencionadas. Aunque lo que se debe evaluar es el “pool” de diesel de la refinería conformado por las corrientes de la unidad de crudos y el complejo DTC-Viscorreducción, se puede predecir que el contenido de aromáticos y de azufre estaría muy cerca de la especificación, lo que permite concluir que se requeriría someter éstas corrientes al tratamiento con Hidrógeno, donde según la composición química del masas, el contenido de aromáticos azufrados, diaromáticos y más pesados es del 24

%m, cuya conversión equivaldría a una disminución de aproximadamente el 50% en el contenido de aromáticos totales de la corriente que iría al “pool”.

**4.3.4 Gasóleos de reciclo.** La composición química por espectrometría de masas para los gasóleos de reciclo de las corridas con temperatura de reacción de 465°C se presentan en la tabla 25.

**Tabla 25.** Composición química de gasóleos de reciclo, %m

Fracción	M2	M3	M4
<b>Hidrocarburos saturados</b>	<b>37,92</b>	<b>27,84</b>	<b>35,00</b>
Parafinas	12,95	8,71	11,18
Monocicloparafinas	9,49	8,21	9,89
Di, tri, tetracicloparafinas	15,48	10,92	13,93
<b>Aromáticos</b>	<b>59,09</b>	<b>66,74</b>	<b>61,74</b>
Monoaromáticos	8,69	4,14	9,11
Diaromáticos	19,01	23,91	21,00
Triaromáticos	19,47	23,72	19,26
Tetraaromáticos	11,19	13,94	11,64
Pentaaromáticos	0,46	1,03	0,72
<b>Aromáticos azufrados</b>	<b>2,98</b>	<b>5,42</b>	<b>3,26</b>
Benzotiofenos	0,62	0,97	0,62
Dibenzotiofenos	1,96	4,15	2,44
Naftobenzotiofenos	0,40	0,30	0,19
<b>Total aromáticos</b>	<b>62,08</b>	<b>72,16</b>	<b>65,00</b>

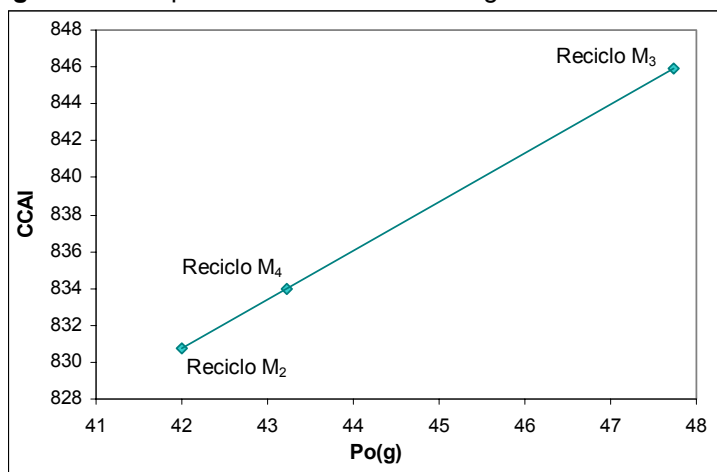
Al evaluar la conversión por tipo de hidrocarburo de la carga M<sub>2</sub>, se encontró que a 465°C el 40% de los hidrocarburos saturados se convirtieron, quedando un 60% en el gasóleo de reciclo lo que indica que ésta corriente tiene un beneficio importante en su recraqueo. El análisis MS permite concluir que el 96% de los triaromáticos presentes en la carga se concentraron en los gasóleos de reciclo, por su parte los poliaromáticos (tetra, penta) se distribuyen 72% en el gasóleo de reciclo y 25% en el fondo y coque.

La carga M<sub>3</sub> presenta una conversión de los hidrocarburos saturados del 50% y la composición química de sus gasóleos de reciclo indica que éste

producto no es atractivo para el proceso de viscorreducción debido a su bajo contenido de saturados, y su alta concentración de hidrocarburos poliaromáticos con cadenas laterales cortas (posiblemente grupos metilos, etilos), haciéndola poco reactiva. Se observa, que los tri y poliaromáticos presentes en la carga se concentran, respectivamente, en 78% y 64% en sus gasóleos de reciclo. Por otro lado, al realizar un balance de masa de hidrocarburos poliaromáticos, se observa que el contenido de éstos compuestos (precursores de coque) en el fondo y el coque, es 10% mayor respecto a la carga M<sub>2</sub>, lo que explica la mayor formación de coque de ésta carga.

El análisis de destilación simulada de los gasóleos de reciclo (tabla 27), permite afirmar que el procedimiento de destilación utilizado (método ASTM D-1160) es confiable para este tipo de fracciones pesadas, pues no se observan diferencias significativas en los cortes, lo que permite comparar entre sí sus propiedades fisicoquímicas.

**Figura 19.** Propiedades de aromaticidad gasóleos de reciclo



Por otra parte al comparar los gasóleos de reciclo de las diferentes cargas, se observa que el reciclo de M<sub>3</sub> presenta la mayor aromaticidad, evidenciada por la diferencia (8%) en el contenido de éstos hidrocarburos, lo cual se

refleja en los valores de CCAI y el  $Po_{(g)}$  (figura 19). Las diferencias observadas, para cada gasóleo, en la gravedad API, el índice de refracción y la viscosidad se debe al incremento en la concentración de hidrocarburos aromáticos, lo que explica el aumento en el contenido de azufre.

El aumento en el CCR tiene que ver con la concentración de compuestos precursores a la formación de coque y el coque producido a medida que aumenta la severidad de la reacción.

**Tabla 26.** Caracterización gasóleos de recicló

Prueba	M <sub>2</sub>		M <sub>3</sub>		M <sub>4</sub>	
	450	465	450	465	450	465
Gravedad específica a 15°C	0,932	0,936	0,945	0,962	0,935	0,939
Gravedad API	20,3	19,7	18,3	15,6	19,8	19,3
Índice de refracción	1,5008	1,5059	1,5121	1,5265	1,5055	1,5117
Viscosidad a 40°C, mm <sup>2</sup> /s	61,7	57,8	61,8	55,6	57,8	54,7
V <sub>50</sub>	26,15	25,92	26,16	25,79	25,92	25,73
CCAI	822,5	827,1	834,7	853,4	826,4	830,4
Po(g)	38,9	40,6	43,5	50,6	40,4	41,9
UOP-K	11,6	11,5	11,4	11,2	11,5	11,5
Contenido de azufre, %m	0,76	0,82	1,24	1,42	0,97	1,00
Número de bromo, gBr/100g	8	7	13	16	9	12
Insolubles n-C7, %m	0,000	0,000	0,013	0,000	0,009	0,000
Carbón Conradson, %m	0,07	0,17	0,14	0,31	0,11	0,16
Destilación simulada						
%m	Temperatura °C					
PIE	319,6	313,4	312,0	312,5	317,0	311,4
5	358,7	355,1	358,3	345,9	359,6	354,0
10	372,6	368,0	371,3	358,2	373,1	367,6
20	390,1	386,5	386,8	372,5	389,2	384,2
30	402,0	399,1	398,3	382,4	400,7	396,3
40	412,7	410,1	409,0	391,7	411,3	406,9
50	422,7	420,7	419,4	399,4	421,5	417,4
60	432,7	431,3	430,0	407,7	431,8	427,9
70	443,7	442,8	441,6	416,9	442,9	439,7
80	455,9	456,6	454,5	428,0	455,4	453,0
90	471,8	474,6	470,8	444,2	471,2	470,7
95	484,6	490,2	483,7	458,3	484,0	485,4
PFE	523,7	538,4	521,4	499,4	520,1	530,2

Comparando las propiedades fisicoquímicas del gasóleo de reciclo de la carga M<sub>4</sub> obtenido a 465°C con el arotar (slurry) de la unidad URC de Cartagena (anexo E), el cual es usado como diluyente en la preparación de combustóleo, se encontró que una fracción de éste puede ser reemplazada por gasóleo de reciclo, disminuyendo el contenido de aromáticos del “pool”, lo que proporciona beneficios en la gravedad API y el contenido de azufre, además, al poseer un menor valor de V<sub>50</sub> se requiere menor cantidad de éste producto para obtener un combustóleo de viscosidad dada. Es importante resaltar que para entrar a competir en el mercado internacional del combustóleo se requiere incrementar su °API entre 10-11. La adición de arotar, que en realidad es un depresor de ésta propiedad (°API alrededor de 0), no permite producir combustóleo de calidades exigidas y Ecopetrol requiere importar diluyentes (de calidades semejantes al gasóleo de reciclo) para mejorar y producir los productos del mercado.

**4.3.5 Fondos.** La evaluación de los fondos de cada corrida consistió en la medición de su estabilidad por medio de la prueba mérito utilizando la relación 70% de o-xileno y 30% de iso-octano, la cual indica el límite de estabilidad.

**Tabla 27.** Estabilidad de Fondos

CARGA	T (°C)	P. MÉRITO
Gasóleos vírgenes (M <sub>2</sub> )	450	7
	460	7
	465	> 7
	470	> 7
Gasóleos de viscorreductora (M <sub>3</sub> )	450	7
	460	> 7
	465	> 7
	470	> 7
Gasóleos mezcla con 21% de Reciclo (M <sub>4</sub> )	450	7
	460	> 7
	465	> 7
	470	> 7

En la tabla 27, se observa que los fondos de la carga M<sub>2</sub> permiten mayor severidad por temperatura (5°C) que los fondos de las cargas M<sub>3</sub> y M<sub>4</sub>, lo que puede atribuirse a su menor concentración de poliaromáticos, teniendo en cuenta que el fenómeno de inestabilidad de los fondos, es promovido por la concentración de aromáticos en los asfaltenos debido a las reacciones de dealquilación, donde al perder su parte parafínica, los poliaromáticos pueden condensar hacia la formación de sedimentos y estructuras sólidas [7].

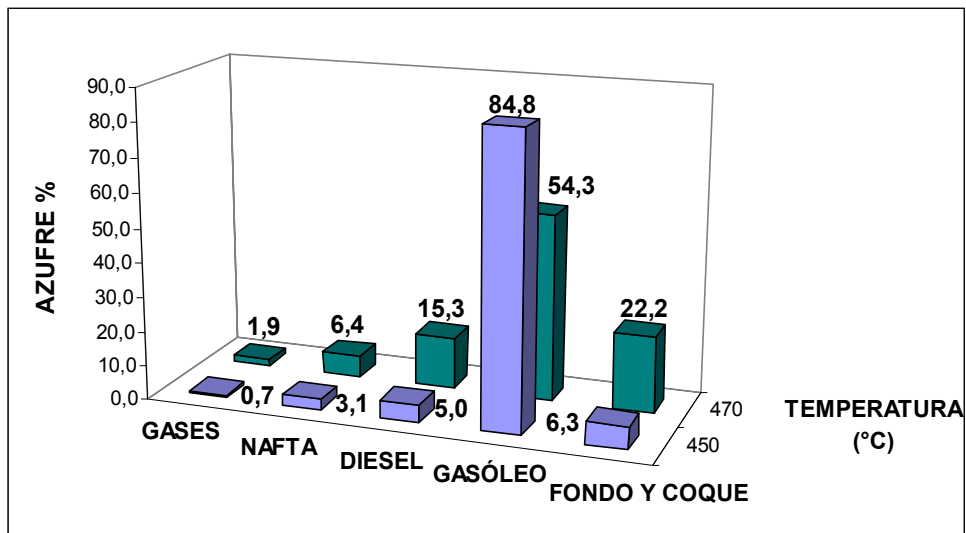
Aunque la estabilidad de los fondos es considerada la variable limitante de la severidad en los procesos de viscorreducción es importante tener en cuenta que para esta tecnología el concepto de estabilidad que se debe evaluar es para el complejo DTC-Viscorreducción, por esta razón se estudió el impacto que tiene los fondos DTC sobre los de la viscorreductora de Cartagena, preparando mezclas entre ellos en concentraciones variables de 0 a 60% de los fondos DTC (Carga M<sub>4</sub> a 465°C) en la mezcla que son inestables tal como se muestra en la tabla 27. Como se observa (tabla 28) es necesario tener una relación de fondos viscorreductora/DTC superior a 1,5, para producir una mezcla inestable aspecto prácticamente imposible teniendo en cuenta las producciones volumétricas de fondos de estas dos unidades, donde la concentraciones normales que se esperan manejar no deben superar el 10 %m del “pool” de fondos del complejo. Por tal motivo la estabilidad de los fondos no puede ser el factor limitante de la severidad del proceso, la cual debe evaluarse con base en otros parámetros como son el rendimiento de coque, conversión óptima de nafta y diesel, producción de gases y tiempo de corridas.

**Tabla 28.** Estabilidad mezcla fondos Viscorreductora-DTC

FONDOS DTC (%m)	P. Mérito
0	6
10	< 7
20	7,5
40	7,5
60	> 8

**4.3.6 Distribución de azufre en los productos.** Se evaluó realizando un balance de azufre del proceso, donde se cuantificó la cantidad de azufre presente en cada fracción y se calculó la distribución del azufre de la carga M<sub>4</sub> en cada producto. En la figura 21, se observa que a 450 °C el 85% del azufre de la carga se concentra en el gasóleo; al aumentar la temperatura, éste azufre disminuye en 30%, que se concentra en un 53% en fondos y coque, lo que sugiere que el incremento de la temperatura favorece principalmente la participación del azufre aromático de las fracciones más pesadas en las reacciones de coquización, afectándose la eficiencia global del proceso.

**Figura 20.** Distribución de azufre en los productos, carga M<sub>4</sub>



## 5. CONCLUSIONES

- ☞ Con base en el estudio cinético realizado se estableció la siguiente secuencia de craqueabilidad de las cargas  $M_3 > M_4 > M_2$ .
- ☞ El proceso es altamente selectivo a la producción de diesel, alcanzando su máximo alrededor de 460°C.
- ☞ Se determinó que la estabilidad de los fondos DTC no es un factor limitante para la severidad, pues no afectan la estabilidad del principal componente del combustóleo de GRC (fondos de viscorreductora).
- ☞ A nivel planta piloto se encontró que a 460°C se obtiene una conversión de gasóleos de 39% con rendimientos de productos livianos de 40 %m que difieren en 9% a los especificados en los pliegos de mérito. La producción de coque es aceptable para la operación en planta industrial.
- ☞ No se encontraron tendencias definidas para la calidad de los productos en función de la temperatura, ya que éste parámetro no depende exclusivamente de las condiciones de reacción, sino también del proceso de separación.
- ☞ Por su composición química, se espera que las naftas del proceso DTC presenten un impacto semejante a las naftas de la viscorreductora en el “pool” de la refinería, con el beneficio de una menor contribución de azufre.

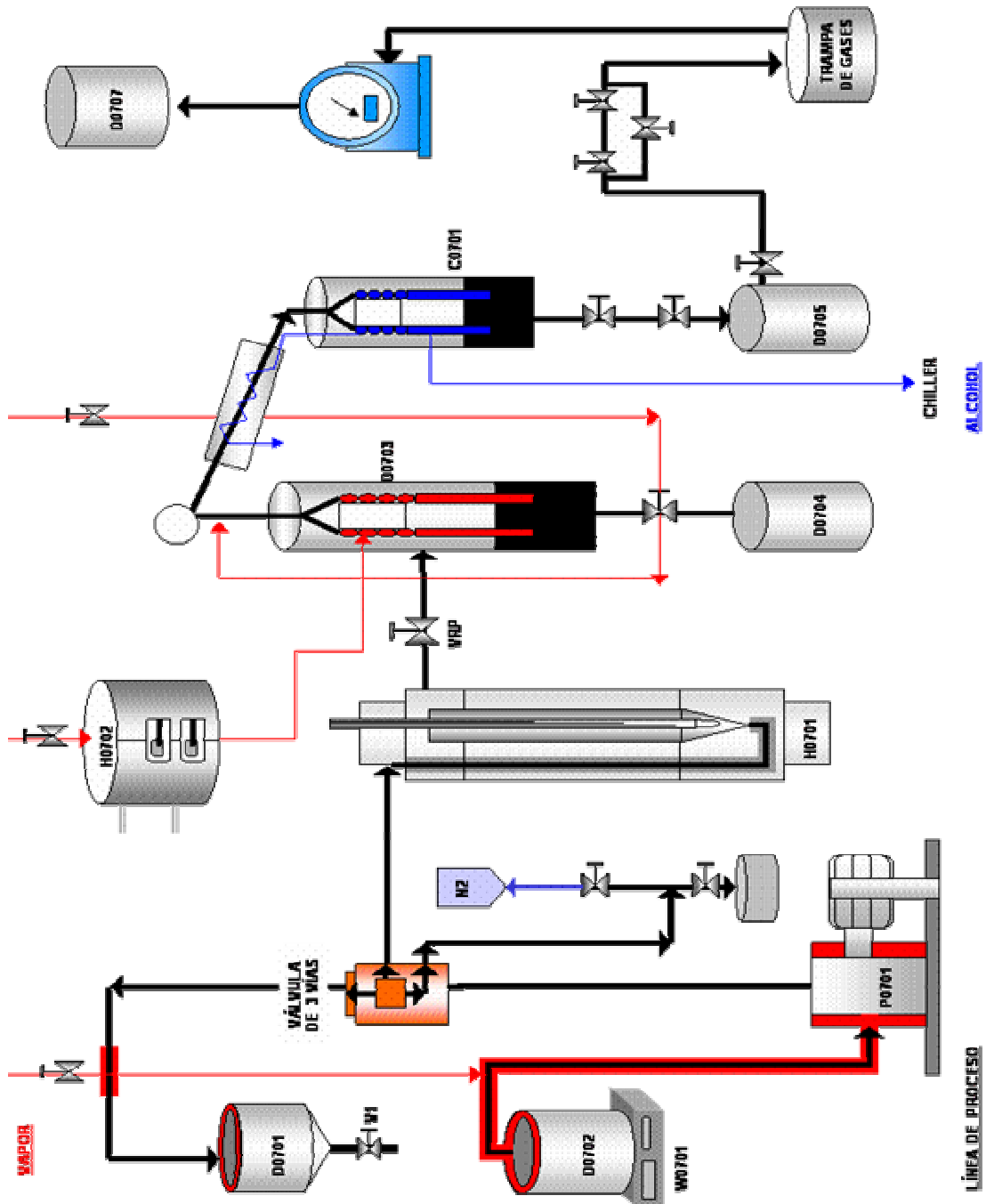
- ☞ El diesel producido en el proceso DTC no cumple con las especificaciones de calidad, lo que permite concluir que es necesario someter ésta corriente al tratamiento con hidrógeno.
  
- ☞ A partir de la composición química de los gasóleos de reciclo, se encontró que la conversión disminuye a medida que son sometidos a etapas posteriores de ruptura térmica.
  
- ☞ Los gasóleos de reciclo pueden ser utilizados como diluyentes en la preparación de combustóleo, permitiéndole a la refinería cumplir con las especificaciones de calidad exigidas en los mercados internacionales para éste producto.
  
- ☞ El análisis por espectroscopía de masas en cargas y productos, es una herramienta útil que debe emplearse en el desarrollo de modelos del proceso DTC.

## 6. RECOMENDACIONES

- ∞ Estudiar a nivel de planta piloto la craqueabilidad de los gasóleos de reciclo para predecir su impacto en las diferentes cargas al proceso.
  
- ∞ Realizar una caracterización fisicoquímica de los fondos, para establecer su impacto en cada una de las propiedades del “pool” de fondos del complejo DTC – viscorreductora.
  
- ∞ Realizar un estudio cinético del proceso por tipo de hidrocarburo que permita desarrollar un modelo basado en la composición química de las cargas.

## ANEXO A. PLANTA PILOTO DE VISCORREDUCCIÓN

### A.1. Diagrama de flujo



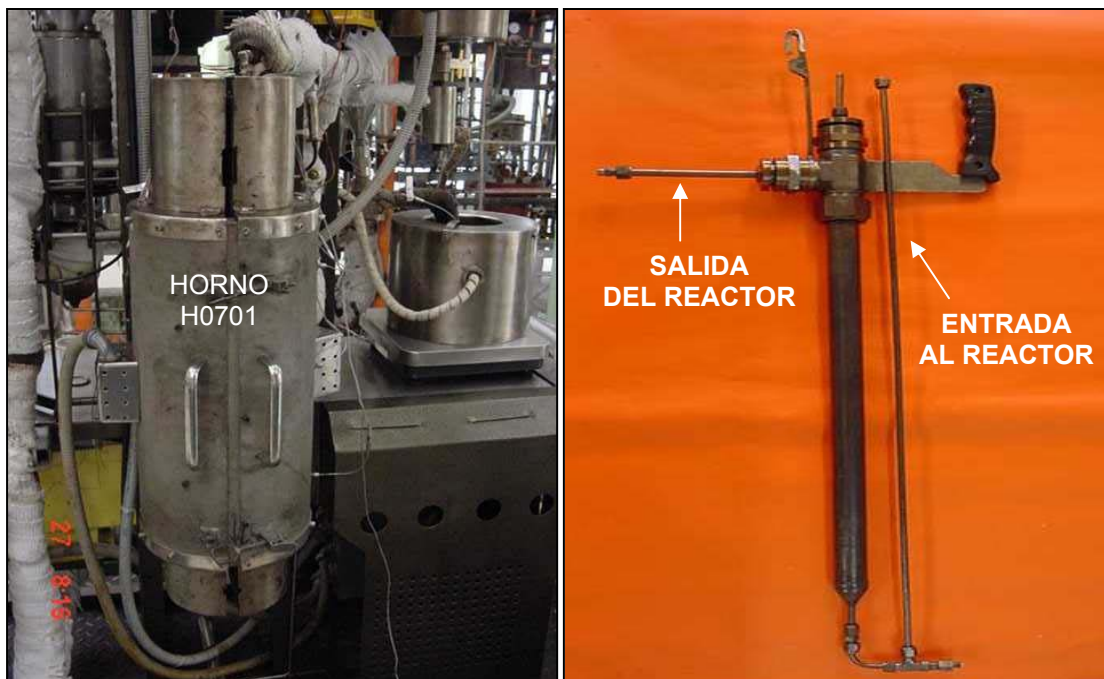
## A.2. SECCIÓN DE CARGA



### A.2.1. BOMBA DE CARGA



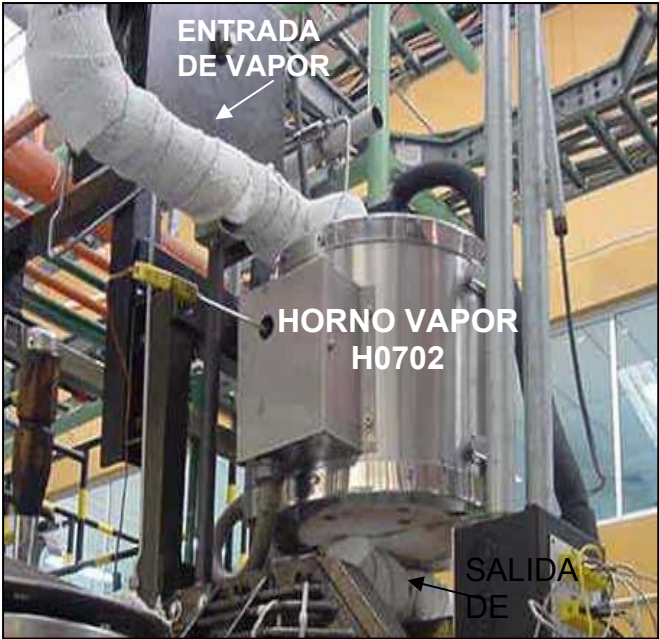
### A.3. SECCIÓN DE REACCIÓN



### A.4. SECCIÓN DE SEPARACIÓN DE PRODUCTOS



**A.5. HORNO DE VAPOR**



## B. CALIBRACIÓN BOMBA

Figura 24. Calibración de la bomba carga M<sub>3</sub> (40°C)

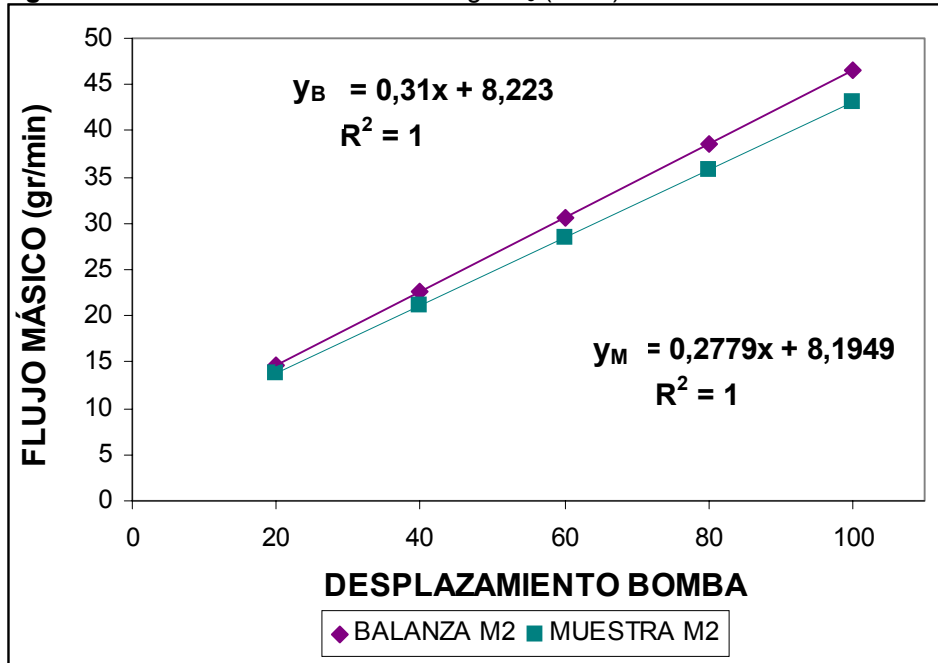
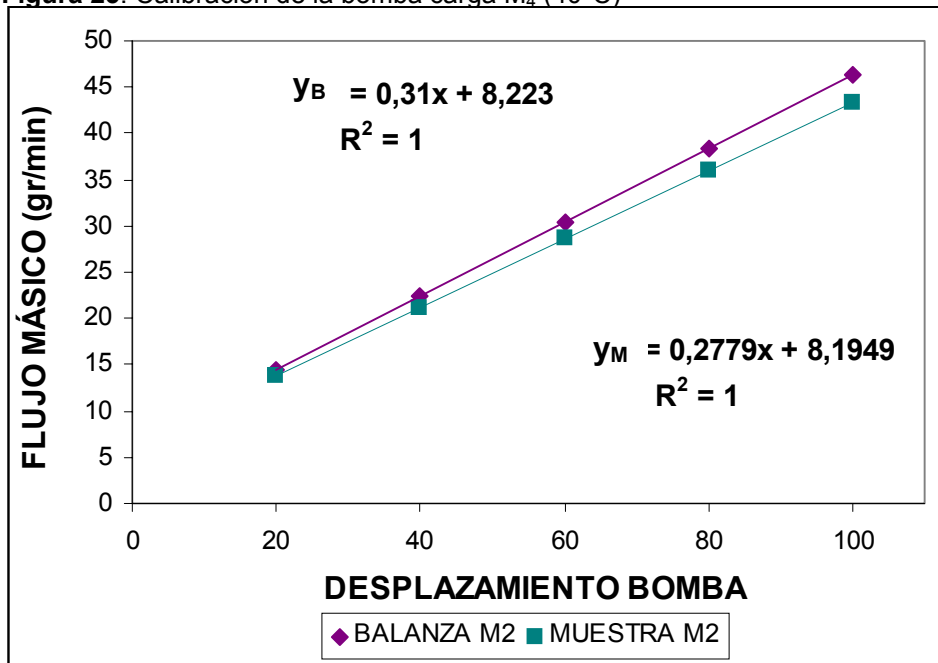
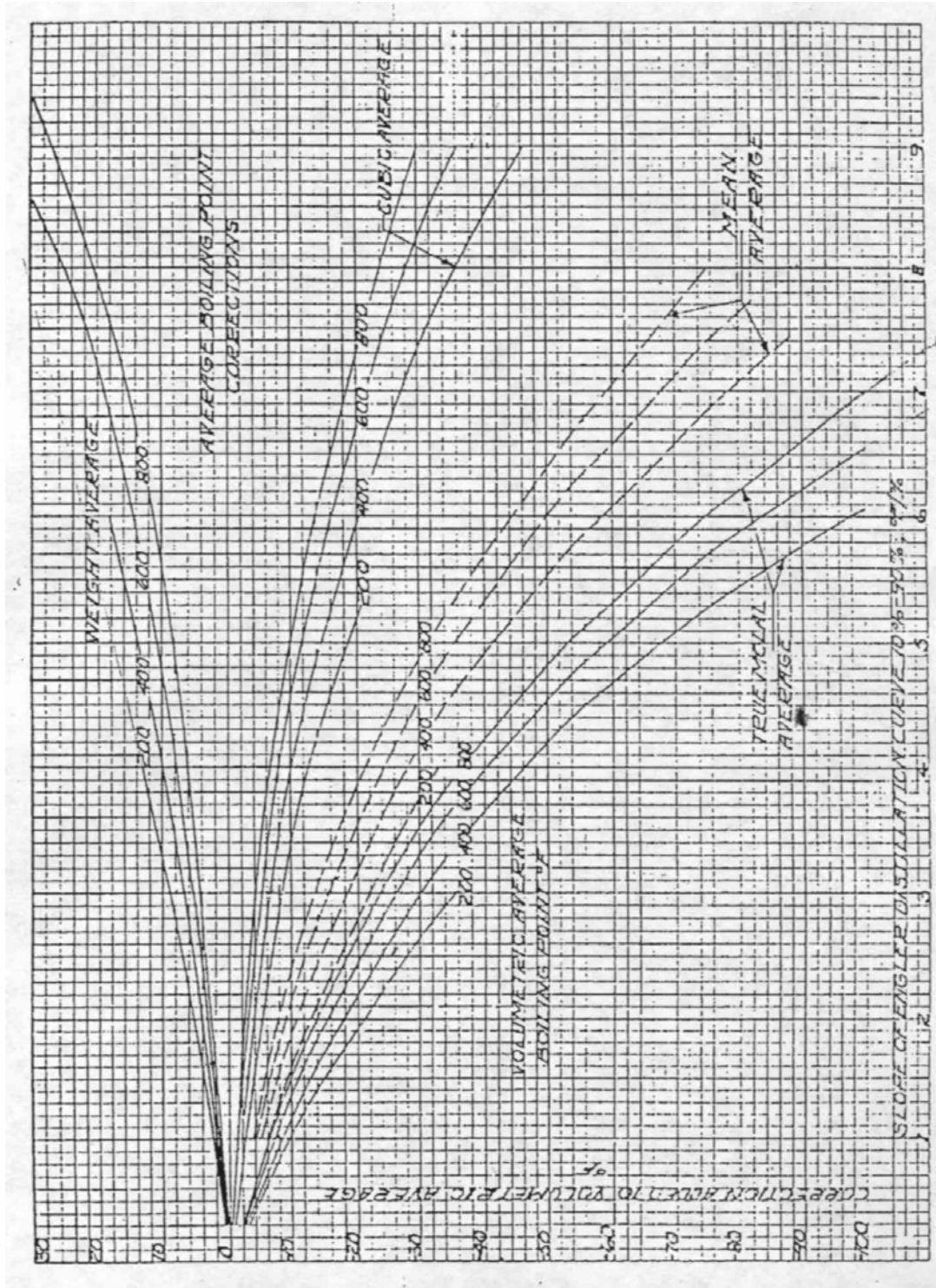


Figura 25. Calibración de la bomba carga M<sub>4</sub> (40°C)



### C. NOMOGRAMA FACTOR KUOP



## D. CARACTERIZACIÓN DE PRODUCTOS

### D.1. Caracterización

**Tabla 29.** Pruebas y métodos de caracterización

PRUEBA	Gases 80 °C-	Nafta 80-170 °C	Diesel 170-375 °C	Gasóleo 375-482 °C	Fondos 482 °C+
Densidad y gravedad específica		∅	∅	∅	
Viscosidad				∅	
Color			∅		
Destilación simulada		∅	∅	∅	
Destilación de fracciones pesadas				∅	
Contenido de azufre		∅	∅	∅	
Residuo de carbón Conradson (CCR)				∅	
Insolubles en n-C <sub>5</sub> o n-C <sub>7</sub>				∅	
Número de bromo		∅	∅	∅	
Índice de cetano			∅		
Índice de Refracción		∅	∅	∅	
Factor UOP-K				∅	
Espectroscopia de masas EMS			∅	∅	
PIANO		∅			
Cromatografía de gases	∅				
V50				∅	
CCAI				∅	
P <sub>O(g)</sub>				∅	
Prueba Mérito					∅

### D.2. Naftas

**Tabla 30.** Caracterización naftas obtenidas a partir de M<sub>2</sub>

PRUEBA		75	76	77	74	PRUEBA	75	76	77	74	
Pruebas estándar	Gravedad específica a 15°C	0,7127	0,7099	0,7361	0,7284	% m	T °C				
	Gravedad API	67,0	67,8	60,7	62,8	PIE	0,6	21,2	27,8	21,8	
	Índice de refracción	1,4029	1,4024	1,4138	1,4099	5	36,5	37,5	53,4	41,3	
	Número de Bromo, gBr/100g	61	60	55	52	10	40,7	52,5	64,9	61	
	Contenido de azufre, %m	0,38	0,33	0,33	0,30	20	62,7	65,5	77,5	72,1	
PIANO	Fracción	% m				Destilación simulada	30	70,0	70,7	95,5	91,7
	Parafinas	22,58	22,97	21,03	23,13		40	82,3	84,8	102,7	99,6
	Isoparafinas	28,04	27,61	27,38	27,49		50	94,5	95,4	116,2	110,9
	Aromáticos	2,68	2,86	7,77	5,67		60	99,8	100	126,5	118,2
	Naftenos	14,55	15,03	18,23	18,85		70	112,1	112,3	140,5	126,7
	Olefinas	29,24	28,72	20,03	20,83		80	122,4	123,2	153,5	138,7
	No identificados	1,90	1,82	3,67	2,52		90	138,8	139,4	173,4	151,7
	> C12	1,00	1,00	1,90	1,50		95	152,5	154,6	190,2	169,5
							PFE	231,3	231,4	265,4	276,2

**Tabla 31.** Caracterización naftas obtenidas a partir de M<sub>3</sub>

PRUEBA		80	78	81	79	PRUEBA	80	78	81	79	
Pruebas estándar	Gravedad específica a 15°C	0,7501	0,7527	0,7472	0,7484	Destilación simulada	% m	T °C			
	Gravedad API	57,1	56,5	57,9	57,6		PIE	31,1	22,7	11,1	6,8
	Índice de refracción	1,4215	1,4217	1,4191	1,4203		5	58,5	56,8	45,6	44,2
	Número de Bromo, gBr/100g	55	52	50	49		10	70,9	70,2	69,7	69,4
	Contenido de azufre, %m	0,60	0,55	0,54	0,55		20	62,7	65,6	77,5	96,3
PIANO	Fracción	% m					30	110,7	111,5	103,1	104,2
	Parafinas	18,77	19,61	21,62	21,39		40	123,5	124,6	119,4	121,4
	Isoparafinas	26,90	26,40	26,27	25,72		50	134,5	135,6	130,2	132,8
	Aromáticos	11,70	13,00	11,43	11,97		60	146,6	147,3	143,9	145,0
	Naftenos	17,29	17,15	17,08	17,15		70	159,6	159,5	154,3	157,6
	Olefinas	16,17	15,38	15,69	15,04		80	174,1	172,9	170,3	172,9
	No identificados	5,47	5,17	4,71	4,94	90	194,1	190,1	188,8	193,7	
	> C12	3,70	3,30	3,20	3,80	95	211,7	206,9	206,6	212,5	
						PFE	276,4	276,4	273,9		

**Tabla 32.** Caracterización naftas obtenidas a partir de M<sub>4</sub>

PRUEBA		84	82	85	83	PRUEBA	84	82	85	83	
Pruebas estándar	Gravedad específica a 15°C	0,7447	0,7451	0,7443	0,7449	Destilación simulada	% m	T °C			
	Gravedad API	58,5	58,4	58,6	58,5		PIE	9,0	8,8	9,5	7,0
	Índice de refracción	1,4201	1,4193	1,4185	1,4204		5	45,6	44,2	45,2	43,0
	Número de Bromo, gBr/100g	55	63	52	50		10	69,2	68,8	69,2	68,5
	Contenido de azufre, %m	0,47	0,45	0,42	0,40		20	62,7	65,6	77,5	91,6
PIANO	Fracción	% m					30	104,6	104,4	102,8	102,9
	Parafinas	19,00	19,53	20,67	21,29		40	120,4	121,6	118,9	119,3
	Isoparafinas	20,25	26,59	27,01	26,00		50	133,0	133,9	129,0	130,5
	Aromáticos	10,99	11,49	10,68	11,31		60	145,2	146,7	142,8	144,2
	Naftenos	17,13	17,12	17,89	17,70		70	158,8	160,0	153,1	155,5
	Olefinas	16,59	16,34	16,57	15,54		80	173,7	174,5	168,0	171,9
	No identificados	5,69	5,44	4,79	4,57	90	194,2	194,3	185,1	193,2	
	> C12	3,60	3,50	2,40	3,60	95	212,9	212,2	201,7	212,2	
						PFE	277,9	263,8	268,1	278,6	

### D.3. Diesel liviano

**Tabla 33.** Caracterización de diesel obtenido a partir de M<sub>2</sub>

Prueba	Temperatura °C			
	450	460	465	470
Gravedad específica a 15°C	0,802	0,797	0,805	0,819
Gravedad API	45,0	46,1	44,3	41,4
Índice de refracción	1,4479	1,4449	1,4452	1,4564
Color ASTM	6,2	4,1	6,6	6,0

Continuación tabla 33

Prueba	Temperatura °C			
	450	460	465	470
Contenido de azufre, %m	0,45	0,44	0,44	0,45
Número de bromo, gBr/100g	28	21	40	30
Índice de cetano	42,20	42,40	48,50	44,30
Destilación simulada				
%m	Temperatura °C			
PIE	89,0	76,0	88,9	116,5
5	117,2	111,3	122,4	141,1
10	127,3	123,3	139,3	152,2
20	145,3	141,0	165,2	171,0
30	160,5	153,7	183,0	184,5
40	175,0	171,1	198,1	198,5
50	189,7	185,0	215,1	216,4
60	206,4	202,3	228,5	230,9
70	225,4	220,8	243,9	247,3
80	249,8	242,5	265,8	268,3
90	288,6	277,2	310,9	303,1
95	339,7	322,5	386,8	352,3
PFE	501,9	492,1	496,6	502,1

**Tabla 34.** Caracterización de diesel obtenido a partir de M<sub>3</sub>

Prueba	Temperatura °C			
	450	460	465	470
Gravedad específica a 15°C	0,881	0,895	0,881	0,886
Gravedad API	29,1	26,6	29,1	28,3
Índice de refracción	1,4915	1,5040	1,4928	1,4959
Color ASTM	4,3	4,0	2,6	2,7
Contenido de azufre, %m	1,10	0,99	1,14	1,08
Número de bromo, gBr/100g	16	14	14	12
Índice de cetano	41,70	39,70	48,00	42,70
Destilación simulada				
%m	Temperatura °C			
PIE	174,5	174,2	171,0	180,8
5	212,4	215,9	212,3	217,8
10	228,7	231,6	229,2	235,4
20	252,8	252,5	252,9	257,2
30	271,6	266,8	270,8	276,2
40	289,5	281,9	287,7	292,3
50	306,3	296,8	302,4	305,8
60	323,6	310,8	316,7	319,5
70	344,2	327,5	331,1	333,3
80	366,9	348,3	348,7	350,7
90	388,0	375,4	372,6	372,0

Continuación tabla 34

%m	Temperatura °C			
	450	460	465	470
95	403,0	392,5	388,4	387,2
PFE	447,0	436,9	431,0	426,1

**Tabla 35.** Diesel de diesel obtenido a partir de M<sub>4</sub>

Prueba	Temperatura °C			
	450	460	465	470
Gravedad específica a 15°C	0,852	0,846	0,839	0,839
Gravedad API	34,5	35,8	37,2	37,2
Índice de refracción	1,4754	1,4712	1,4673	1,4677
Color ASTM	> 8	> 8	> 8	7,6
Contenido de azufre, %m	0,72	0,71	0,72	0,61
Número de bromo, gBr/100g	19	19	18	18
Índice de cetano	43,10	44,70	44,50	44,50
Destilación simulada				
%m	Temperatura °C			
PIE	161,7	170,3	151,4	146,8
5	186,1	191,2	175,7	174,9
10	197,2	199,7	189,1	188,6
20	214,7	215,6	203,7	204,6
30	226,5	225,5	217,4	218,1
40	237,7	236,6	228,3	230,5
50	253,8	248,4	238,3	240,2
60	270,6	260,1	253,9	254,8
70	297,0	277,6	269,7	269,3
80	348,8	304,3	293,6	288,5
90	403,4	379,9	349,8	321,5
95	435,2	421,1	402,9	363,8
PFE	500,6	501,1	490,0	459,4

#### D.4. Diesel pesado

**Tabla 36.** Caracterización de diesel obtenido a partir de M<sub>2</sub>

Prueba	Temperatura °C			
	450	460	465	470
Gravedad específica a 15°C	0,873	0,874	0,872	0,885
Gravedad API	30,7	30,5	30,7	28,4
Índice de refracción	1,4865	1,4870	1,4867	1,4954
Color ASTM	2,0	2,0	2,1	4,4
Contenido de azufre	0,66	0,67	0,66	0,69
Número de bromo	12	14	19	19
Índice de cetano	44,80	45,00	45,50	42,70

Continuación tabla 36

Destilación simulada				
%m	Temperatura °C			
	450	460	465	470
PIE	177,4	178,4	177,8	175,5
5	215,1	216,3	216,3	219,2
10	230,3	231,8	231,6	238,5
20	253,4	254,9	254,5	266,0
30	271,7	272,7	272,0	285,0
40	289,4	291,3	289,0	301,9
50	305,9	307,0	304,0	319,2
60	322,9	322,9	318,7	334,9
70	342,0	340,7	334,6	351,3
80	362,8	360,0	355,0	367,2
90	386,6	384,0	379,7	396,1
95	403,1	401,4	396,2	400,7
PFE	446,2	444,1	439,9	446,3

**Tabla 37.** Caracterización de diesel obtenido a partir de M<sub>3</sub>

Corrida	Temperatura °C			
	450	460	465	470
Gravedad específica a 15°C	0,881	0,895	0,881	0,886
Gravedad API	29,1	26,6	29,1	28,3
Índice de refracción	1,4915	1,5040	1,4928	1,4959
Color ASTM	4,3	4,0	2,6	2,7
Contenido de azufre	1,10	0,99	1,14	1,08
Número de bromo	16	14	14	12
Índice de cetano	42,40	37,80	41,90	41,00
Destilación simulada				
%m	Temperatura °C			
PIE	174,5	174,2	171,0	180,8
5	212,4	215,9	212,3	217,8
10	228,7	231,6	229,2	235,4
20	252,8	252,5	252,9	257,2
30	271,6	266,8	270,8	276,2
40	289,5	281,9	287,7	292,3
50	306,3	296,8	302,4	305,8
60	323,6	310,8	316,7	319,5
70	344,2	327,5	331,1	333,3
80	366,9	348,3	348,7	350,7
90	388,0	375,4	372,6	372,0
95	403,0	392,5	388,4	387,2
PFE	447,0	436,9	431,0	426,1

**Tabla 38.** Caracterización de diesel obtenido a partir de M<sub>4</sub>

Prueba	Temperatura °C			
	450	460	465	470
Gravedad específica a 15°C	0,876	0,877	0,879	0,880
Gravedad API	30,1	29,9	29,5	29,2
Índice de refracción	1,4881	1,4890	1,4905	1,4924
Color ASTM	2,5	3,3	2,5	2,4
Contenido de azufre	0,86	0,89	0,85	0,83
Número de bromo	15	20	15	13
Índice de cetano	44,00	43,90	43,30	43,10
Destilación simulada				
%m	Temperatura °C			
PIE	175,3	174,3	188,9	179,4
5	213,3	214,7	221,2	219,6
10	229,1	230,9	236,0	236,3
20	252,9	254,3	257,0	259,9
30	271,3	272,1	275,4	278,7
40	289,1	290,1	292,0	294,4
50	305,5	305,5	306,1	307,1
60	322,4	321,3	320,7	320,0
70	342,5	339,1	337,1	333,3
80	365,3	359,9	357,1	349,9
90	388,0	383,9	380,9	371,1
95	403,2	400,4	397,0	386,7
PFE	448,4	444,7	441,7	426,5

## D.5. Gasóleos de recicló

**Tabla 39.** Caracterización gasóleos de recicló de M<sub>2</sub>

Prueba	Temperatura °C			
	450	460	465	470
Gravedad específica a 15°C	0,932	0,935	0,936	0,956
Gravedad API	20,3	19,9	19,7	16,6
Índice de refracción	1,5008	1,5048	1,5059	1,5260
Viscosidad a 40°C, mm <sup>2</sup> /s	61,7	58,6	57,8	53,9
V <sub>50</sub>	26,15	25,97	25,92	25,68
CCAI	822,5	825,5	827,1	847,9
Po <sub>(g)</sub>	38,9	40,0	40,6	48,5
Factor kUOP	11,6	11,5	11,5	11,2
Contenido de azufre, %m	0,76	0,81	0,82	0,90
Número de bromo, Br/100g	8	10	7	6
Insolubles n-C7, %m	0	0	0	0
Carbón Conradson, %m	0,07	0,09	0,17	0,25

Continuación tabla 39

Destilación simulada				
%m	Temperatura °C			
	450	460	465	470
PIE	319,6	316,4	313,4	337,8
5	358,7	357,0	355,1	364,7
10	372,6	370,9	368,0	374,6
20	390,1	388,7	386,5	387,8
30	402,0	400,9	399,1	397,4
40	412,7	411,7	410,1	406,2
50	422,7	421,9	420,7	414,7
60	432,7	432,1	431,3	423,7
70	443,7	443,4	442,8	433,5
80	455,9	456,3	456,6	446,3
90	471,8	473,0	474,6	463,9
95	484,6	486,9	490,2	479,1
PFE	523,7	534,9	538,4	542,2

Tabla 40. Caracterización gasóleos de reciclo de M<sub>3</sub>

Prueba	Temperatura °C			
	450	460	465	470
Gravedad específica a 15°C	0,945	0,949	0,962	0,962
Gravedad API	18,3	17,7	15,6	15,6
Índice de refracción	1,5121	1,5136	1,5265	1,5284
Viscosidad a 40°C, mm <sup>2</sup> /s	61,8	61,5	55,6	45,6
V <sub>50</sub>	26,16	26,14	25,79	25,06
CCAI	834,7	838,9	853,4	856,4
Po <sub>(g)</sub>	43,5	45,1	50,6	51,7
Factor KUOP	11,4	11,4	11,2	11,1
Contenido de azufre, %m	1,24	1,33	1,42	1,42
Número de bromo, Br/100g	13	13	16	12
Insolubles n-C7, %m	0,013	0,000	0,000	0,004
Carbón Conradson, %m	0,14	0,22	0,31	0,19
Destilación simulada				
%m	Temperatura °C			
	450	460	465	470
PIE	312,0	305,5	312,5	307,4
5	358,3	353,3	345,9	346,6
10	371,3	366,8	358,2	358,9
20	386,8	383,1	372,5	373,8
30	398,3	395,3	382,4	384,9
40	409,0	406,0	391,7	394,3
50	419,4	416,5	399,4	403,7
60	430,0	427,0	407,7	413,6
70	441,6	438,8	416,9	424,1

Continuación tabla 40.

Destilación simulada				
%m	Temperatura °C			
	450	460	465	470
80	454,5	451,9	428,0	437,9
90	470,8	469,1	444,2	457,2
95	483,7	482,9	458,3	472,3
PFE	521,4	526,0	499,4	519,2

**Tabla 41.** Caracterización gasóleos de reciclo de M<sub>4</sub>

Prueba	Temperatura °C			
	450	460	465	470
Gravedad específica a 15°C	0,935	0,937	0,939	0,954
Gravedad API	19,8	19,5	19,3	16,8
Índice de refracción	1,5055	1,5073	1,5117	1,5237
Viscosidad a 40°C, mm <sup>2</sup> /s	57,8	55,1	54,7	42,5
V <sub>50</sub>	25,92	25,75	25,73	24,80
CCAI	826,4	829,1	830,4	850,0
Po <sub>(g)</sub>	40,4	41,4	41,9	49,3
Factor KUOP	11,5	11,5	11,5	11,2
Contenido de azufre, %m	0,97	0,99	1,00	1,13
Número de bromo, gBr/100g	9	7	12	16
Insolubles n-C7, %m	0,009	0	0	0
Carbón Conradson, %m	0,11	0,12	0,16	0,25
Destilación simulada				
%m	Temperatura °C			
	450	460	465	470
PIE	317,0	315,8	311,4	313,5
5	359,6	356,4	354,0	347,6
10	373,1	369,7	367,6	359,9
20	389,2	386,2	384,2	375,2
30	400,7	397,7	396,3	386,3
40	411,3	407,9	406,9	395,8
50	421,5	417,9	417,4	405,1
60	431,8	427,8	427,9	414,9
70	442,9	438,6	439,7	425,7
80	455,4	451,0	453,0	439,8
90	471,2	466,9	470,7	459,0
95	484,0	479,7	485,4	475,0
PFE	520,1	517,9	530,2	529,1

## E. Caracterización productos de comparación

### E.1. Nafta

Tabla 42. Nafta de viscorreductora D-2

Prueba		Nafta VR	Prueba	Nafta VR
Pruebas Estándar	Densidad a 15°C	0,7397	%m	T (°C)
	Gravedad API	59,7	PIE	36,9
	Azufre total %m	0,925	5	54,6
	Mercaptanos, %m	0,234	10	67,4
	RVP, kPa	78,6	20	86,8
	Nitrógeno, %m	0,0028	30	101,6
	Índice de bromo, gBr/100 g	54,9	40	115,5
PIANO	Compuesto	%m	50	126,4
	Parafinas	19,91	60	136,6
	Isoparafinas	26,50	70	146,8
	Aromáticos	11,87	80	157,0
	Naftenicos	17,38	90	170,4
	Olefinas	20,22	95	180,2
			PFE	203,5

Fuente: Muestreo Cartagena Agosto 13 de 2003

### E.2. Arotar

Tabla 43. Arotar-URC de Cartagena

Prueba		Nafta VR	Prueba	Nafta VR
Pruebas Estándar	Densidad a 15°C	1,0712	%m	T (°C)
	Gravedad API	0,5	PIE	231,6
	Contenido de azufre %m	1,702	5	301,5
	Insolubles n-C <sub>7</sub> , %m	0,31	10	325,5
	RVP, kPa	78,6	20	347,7
	CCR, %m	3,43	30	365,1
	Punto fluidez, °C	-3	40	380,7
	Punto de inflamación, °C	190	50	394,7
	Viscosidad a 50°C, mm <sup>2</sup> /s	55,38	60	409,0
	Cenizas	0,106	70	425,3
Calculado	V50	27,34	80	447,2
	CCAI	956,4	90	480,0
	P <sub>O(g)</sub>	89,6	95	515,8
	KUOP	9,73	PFE	549,6

Fuente: Muestreo Cartagena

## REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] **GONZALEZ, M;** Características y usos de los gasóleos. Productos petrolíferos. En: *Energua*. (diciembre 2000); p. 95.
- [2] **SPEIGTH, James;** The chemistry and technology of petroleum, Segunda Edición, New York: Marcel Dekker Inc. 1991
- [3] **FORERO SANABRIA, Jorge Enrique;** Desarrollo del sistema integral de diagnostico operacional de la unidad de balance y de estimación de rendimientos en viscorreductora II. Trabajo de grado (Master en Ingeniería Química), Bucaramanga, Universidad Industrial de Santander, Facultad de Ingenierías Fisicoquímicas, Escuela de postgrado de Ingeniería Química.
- [4] **SHELL GLOBAL SOLUTIONS.** Thermal cracking processes. En: THERMAL CRACKING PROCESSES COURSE (1°: 2002: Cartagena) Memories Shell learning: 2002.
- [5] **ALTGELT, Klaus H and BODUSZYNSKI, Mieczyslaw M.;** Composition and analysis of heavy petroleum fractions. New York: Marcel Dekker Inc. 1994.
- [6] **LLANO, Mario A;** Curso de termodinámica del petróleo y del gas natural. En: CONGRESO COLOMBIANO DE INGENIERÍA QUÍMICA (12°: 2003: Bucaramanga). Memorias del Congreso Colombiano de Ingeniería Química. Bucaramanga: 2003

- [7] **McKETTA, Jhon J and CUNNINGHAM, William A.**; Encyclopedia of Chemical processing and Design. Tomo 13. New York: Marcel Dekker Inc.
- [8] **YAN, T.Y**; Acuaconversion and visbreaking processes. En: Oil and Gas Journal (Noviembre 1998); p. 80
- [9] **CARRILLO, Jesús A y PANTOJA, Edgar F.**; Procesamiento del fondo del barril. Bucaramanga: Editorial Ltda. 1999
- [10] **WUITHIER, Pierre**; Petróleo, refino y tratamiento químico. Tomo 1. Madrid: Editorial Cepsa S.A. 1971
- [11] **SINGH, Indra D; KOTHIYAL, Vimal**; Visbreaking reactions of short residues: compositional and structural studies. En: Erdol Erdgas Kohle, vol 44 (1991); p 22.
- [12] **KRISHNA, R; KUCHHAL, K.**; Visbreaking studies on Aghajari long residue, En: Fuel, vol 67 (March 1988); p 379.
- [13] **JOYA, Luis; GIRALDO, Yesid**; SEMINARIO PROCESO DE VISCORREDUCCIÓN (4°:1983: Barrancabermeja). Memorias del IV Seminario proceso de viscorreducción Ecopetrol. Barrancabermeja: 1983
- [14] **SAVAYA, Z**; Stability of Fuel Oils Produced by Visbreaking of Vacuum Residue. En: Fuel. vol. 68. (Agosto, 1989)
- [15] **SMS 1600-01** Determination of State of Peptization of Asphaltenes in Heavy Oil Streams: Shell Method Series. 2001.

- [16] **SMS 2527-94** Determination of Peptizing Power of Distillate Fuel Oils: Shell Method Series. 2001.
- [17] **SMS 2715-01** Determination of Flocculation Ratio and Peptizing Power in Heavy Oil Streams: Shell Method Series. 2001.
- [18] **SCHABRON, John; PAULI, Adam;** Heavy Oil and Reside Compatibility and Stability. En: SYMPOSIUM ON HEAVY OIL AND RESIDE COMPATIBILITY AND STABILITY (217<sup>TH</sup>: 1999: Chicago). Memories American Chemical Society: 1999.
- [19] <http://www.uop.com/techsheets/Visbreaking.pdf>
- [20] **DI CARLO, S; JANIS, P;** Tendency of Petroleum Residues to be processed in Visbreaking: A Prediction Model. En: SYMPOSIUM ON PETROLEUM CHEMISTRY (210<sup>TH</sup>: 1995: Chicago). Memories American Chemical Society. Chicago :1995; p. 173 .
- [21] **FRANCO, Álvaro;** Duplicarán capacidad de refinería. En: Petróleo internacional. New York: Keller International Publishing LLC. (diciembre 2002).
- [22] **PLIEGOS DE MÉRITO** para la adquisición de la tecnología de la planta DTC, Refinería de Cartagena. Ecopetrol. 2001.
- [23] **PERRY, Robert H;** Manual del Ingeniero Químico. Tomo II. Sexta edición. Madrid: Mc. Graw Hill. 2000

**[24] PICÓN, Héctor J;** Manual de operación planta de coquización, viscorreducción y pirolisis. Bucaramanga: ICP. Abril 2001

## BIBLIOGRAFÍA

**.ALTGELT, Klaus H and BODUSZYNSKI, Mieczyslaw M.;** Composition and analysis of heavy petroleum fractions. New York: Marcel Dekker Inc. 1994.

**CARRILLO, Jesús A y PANTOJA, Edgar F.;** Procesamiento del fondo del barril. Bucaramanga: Editorial Ltda. 1999

**DEL BIANCO, A.;** Thermal cracking of petroleum residues. 1.Kinetic analysis of the reaction. En: Fuel. vol.73 (enero 1993); p. 75.

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

**FRANCO, Álvaro;** Duplicarán capacidad de refinería. En: Petróleo internacional. New York: Keller International Publishing LLC. (diciembre 2002).

**FORERO SANABRIA, Jorge Enrique;** Desarrollo del sistema integral de diagnostico operacional de la unidad de balance y de estimación de rendimientos en viscorreductora II. Trabajo de grado (Master en Ingeniería Química), Bucaramanga, Universidad Industrial de Santander, Facultad de Ingenierías Fisicoquímicas, Escuela de postgrado de Ingeniería Química.

**GONZALEZ, M;** Características y usos de los gasóleos. Productos petrolíferos. En: Energia. (diciembre 2000); p. 95.

**GRUS, William A and STEVENS, Donal R.;** Chemical Technology of petroleum. Tercera edición New York: Mc. Graw Hill. 1960.

**JOYA, Luis; GIRALDO, Yesid;** SEMINARIO PROCESO DE VISCORREDUCCIÓN (4°:1983: Barrancabermeja). Memorias del IV Seminario proceso de viscorreducción Ecopetrol. Barrancabermeja: 1983

**K/KK-OTHMER;** Encyclopedia of Chemical Technology. Tomo 17. (sep. 1961). Décima edición New York: Wiley - Interscience publication. 1990

**KRISHNA, R; KUCHHAL, K.;** Visbreaking studies on Aghajari long residue, En: Fuel, vol 67 (March 1988); p 379.

**LLANO, Mario A;** Curso de termodinámica del petróleo y del gas natural. En: CONGRESO COLOMBIANO DE INGENIERÍA QUÍMICA (12°: 2003: Bucaramanga). Memorias del Congreso Colombiano de Ingeniería Química. Bucaramanga: 2003

**LIPKIN, M.R and MARTIN, C.C;** Webster Petroleum Chemistry En: SYMPOSIUM ON PETROLEUM CHEMISTRY (22°: 1984: Chicago). Memories American Chemical Society, Division of Petroleum Chicago :1984; p. 215 .

**McKETTA, Jhon J and CUNNINGHAM, William A.;** Encyclopedia of Chemical processing and Design. Tomo 13. New York: Marcel Dekker Inc.

**AMERICAN STANDARD TEST METHODS.** ASTM Color de productos del petróleo; D1500-98. 2003

**AMERICAN STANDARD TEST METHODS.** Azufre en el petróleo y productos del petróleo por energía dispersiva de rayos X-(Espectrometría); D4294-02. 2003

**AMERICAN STANDARD TEST METHODS.** Cálculo del índice de cetano para destilados del petróleo; D976-91. 2002

**AMERICAN STANDARD TEST METHODS.** Cromatografía de gases de refinería; D480, D2887. 2003

**AMERICAN STANDARD TEST METHODS.** Densidad y densidad relativa de líquidos por densímetro digital; D4052-96.2003

**AMERICAN STANDARD TEST METHODS.** Determinación de Carbón Residual (Método Micro); D4530-03. 2003

**AMERICAN STANDARD TEST METHODS.** Destilación de productos del petróleo al vacío; D1160-02<sup>a</sup>. 2003

**AMERICAN STANDARD TEST METHODS.** Viscosidad cinemática de líquidos transparentes y opacos (y cálculo de la viscosidad dinámica); D445-03. 2003

**AMERICAN STANDARD TEST METHODS.** Índice de refracción y dispersión refractiva de Hidrocarburos líquidos<sup>1</sup>; D1218-02. 2003

**AMERICAN STANDARD TEST METHODS.** Insolubles en n-heptano; D3279-97. 2002

**AMERICAN STANDARD TEST METHODS.** Insolubles en n-pentano por filtración en membrana; D4055-01. 2003

**AMERICAN STANDARD TEST METHODS.** Número de bromo para destilados del petróleo y olefinas alifáticas comerciales por titulación electrónica; D1159-98. 2003

**PERRY, Robert H;** Manual del Ingeniero Químico. Tomo II. Sexta edición. Madrid: Mc.Graw Hill. 2000

**PICÓN, Héctor J;** Manual de operación planta de coquización, viscorreducción y pirólisis. Bucaramanga: ICP. Abril 2001

**PLIEGOS DE LICITACIÓN DE AXXENS** para la construcción de la planta DTC, Refinería de Cartagena. Ecopetrol. 2002

**PLIEGOS DE MÉRITO** para la adquisición de la tecnología de la planta DTC, Refinería de Cartagena. Ecopetrol. 2001.

**REFINERÍA DE CARTAGENA - ECOPETROL.** Visbreaker Severity Monitoring through Specific Analysis. Cartagena: 1994.

**SACHANEN, A.N;** The chemistry of petroleum hydrocarbons. Paulsboro, N.J: Socony-Vacuum Oil Co. 1960. p 5-36

**SAVAYA, Z;** Stability of Fuel Oils Produced by Visbreaking of Vacuum Residue. En: Fuel. vol. 68. (Agosto, 1989)

**SCHABRON, John; PAULI, Adam;** Heavy Oil and Residue Compatibility and Stability. En: SYMPOSIUM ON HEAVY OIL AND RESIDUE COMPATIBILITY

AND STABILITY (217<sup>TH</sup>: 1999: Chicago). Memories American Chemical Society: 1999.

**SHELL GLOBAL SOLUTIONS.** Thermal cracking processes. En: THERMAL CRACKING PROCESSES COURSE (1°: 2002: Cartagena) Memories Shell learning: 2002.

**SINGH, Indra D; KOTHIYAL, Vimal;** Structural changes during visbreaking of light Arabian mix short residue: comparison of feed and product asphaltenes. En: Fuel vol 72 No. 6 (1993); p 751.

**SINGH, Indra D; KOTHIYAL, Vimal;** Characteristic changes of asphaltenes during visbreaking of North Gujarat short residue. En: Fuel, vol 69 (March 1990); p 289.

**SINGH, Indra D; KOTHIYAL, Vimal;** Visbreaking reactions of short residues: compositional and structural studies. En: Erdol Erdgas Kohle, vol 44 (1991); p 22.

**SMS 1600-01** Determination of State of Peptization of Asphaltenes in Heavy Oil Streams: Shell Method Series. 2001.

**SMS 2527-94** Determination of Peptizing Power of Distillate Fuel Oils: Shell Method Series. 2001.

**SMS 2715-01** Determination of Flocculation Ratio and Peptizing Power in Heavy Oil Streams: Shell Method Series. 2001.

**SPEIGTH, James;** The chemistry and technology of petroleum, Segunda Edición, New York: Marcel Dekker Inc. 1991

**VODABASHIAN, G;** Manual de laboratorio de tecnología de síntesis básica del petróleo, Moscú: Química Moscú. 1982

**WUITHIER, Pierre;** Petróleo, refinó y tratamiento químico. Tomo 1. Madrid: Editorial Cepsa S.A. 1971.

**YAN, T.Y;** Acuaconversion and visbreaking processes. En: Oil and Gas Journal (Noviembre 1998); p. 80.