

**EVALUACIÓN DE LA ADICIÓN DE CORRIENTES INTERMEDIAS COMO
DONADORES DE HIDRÓGENO EN LA VISCORREDUCCIÓN DE LOS
FONDOS DEMEX**

**ADRIANA NIÑO DURÁN
RICARDO CÉSAR DE HOYOS ARIAS**

**UNIVERSIDAD INDUSTRIAL DE SANTANDER
FACULTAD DE INGENIERÍAS FÍSICOQUÍMICAS
ESCUELA DE INGENIERÍA QUÍMICA
BUCARAMANGA
2.005**

**EVALUACIÓN DE LA ADICIÓN DE CORRIENTES INTERMEDIAS COMO
DONADORAS DE HIDRÓGENO EN LA VISCORREDUCCIÓN DE LOS
FONDOS DEMEX**

**ADRIANA NIÑO DURÁN
RICARDO CÉSAR DE HOYOS ARIAS**

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

Director

RAMIRO MARTÍNEZ REY, Ph.D.

Codirector

LUIS GERMAN GARZÓN MARENCO, Ms.C.

**UNIVERSIDAD INDUSTRIAL DE SANTANDER
FACULTAD DE INGENIERÍAS FÍSICOQUÍMICAS
ESCUELA DE INGENIERÍA QUÍMICA
BUCARAMANGA
2.005**

CONTENIDO

INTRODUCCIÓN

1	FUNDAMENTACIÓN TEÓRICA	13
1.1	VISCORREDUCCIÓN Ó CONVERSIÓN TÉRMICA.....	13
1.1.1	<i>Conversión Térmica en tubos de horno.....</i>	<i>14</i>
1.1.2	<i>Conversión térmica en soaker ó Cámara de Reacción.....</i>	<i>14</i>
1.1.3	<i>Límites de severidad de la conversión térmica.....</i>	<i>15</i>
1.1.4	<i>Química de la ruptura térmica.....</i>	<i>15</i>
1.1.5	<i>Cinética de la conversión térmica.....</i>	<i>19</i>
1.1.6	<i>Estabilidad del fondo.....</i>	<i>20</i>
1.1.7	<i>Conceptos generales.....</i>	<i>22</i>
1.1.8	<i>Viscorreducción con adición de solventes donadores de hidrógeno (HDV)^(8,9).....</i>	<i>24</i>
1.1.9	<i>Viscorreducción con adición de solventes aromáticos.....</i>	<i>26</i>
1.2	PROCESOS DE HIDROGENACIÓN DE CORRIENTES AROMÁTICAS.	27
1.2.1	<i>Hidrotratamiento.....</i>	<i>27</i>
1.2.2	<i>Generación de Hidrógeno in situ.....</i>	<i>28</i>
2	METODOLOGÍA	31
2.1	DESCRIPCIÓN DE LAS CORRIENTES EN ESTUDIO	32
2.1.1	<i>Carga a la Viscorreductora II (Fondos DEMEX –FD).....</i>	<i>32</i>
2.1.2	<i>Corrientes obtenidas en muestreo de la GCB.....</i>	<i>32</i>
2.1.3	<i>Corrientes obtenidas en planta piloto.....</i>	<i>33</i>
2.2	PREPARACIÓN DE LAS MEZCLAS FONDOS DEMEX – CORRIENTE INTERMEDIA	36
2.3	CORRIDAS EN PLANTA PILOTO.....	37
2.3.1	<i>Calibración de la bomba.....</i>	<i>37</i>
2.3.2	<i>Verificación de la corrida en planta piloto.....</i>	<i>38</i>
2.3.3	<i>Análisis de repetibilidad y reproducibilidad de la planta piloto.....</i>	<i>38</i>
2.3.4	<i>Determinación de la severidad máxima permisible por temperatura de reacción de los Fondos Demex.....</i>	<i>39</i>
2.4	METODOLOGÍA DEL ANÁLISIS	39
3	ANÁLISIS DE RESULTADOS	41
3.1	CARACTERIZACIÓN DE LAS CORRIENTES EN ESTUDIO.....	41

3.1.1	<i>Fondos Demex (FD)</i>	41
3.1.2	<i>Corrientes obtenidas en plantas piloto.</i>	42
3.1.3	<i>Corrientes provenientes de muestreo de la GCB</i>	45
3.2	CARACTERIZACIÓN DE LAS MEZCLAS FONDOS DEMEX – CORRIENTE INTERMEDIA	46
3.3	CORRIDAS EN PLANTA PILOTO	47
3.3.1	<i>Determinación de la máxima severidad permisible por temperatura del FD.</i> 48	
3.3.2	<i>Viscorreducción de las mezclas FD –corriente intermedia.</i>	49
3.3.3	<i>Delta V50.</i>	55
3.3.4	<i>Ganancia de combustible No.2</i>	56
	CONCLUSIONES	58
	RECOMENDACIONES	60
	BIBLIOGRAFÍA	61

LISTADO DE TABLAS

TABLA 1.1 VALORES PRUEBAS MÉRITO	21
TABLA 1.2. CRITERIO DE ESTABILIDAD DE FONDOS	21
TABLA 1.3 ESPECIFICACIONES DEL COMBUS TÓLEO	23
TABLA 1.4 REACCIONES GENERALIZADAS DE SULFIDACIÓN	30
TABLA 1.5. REACCIONES DE HIDROGENACIÓN A PARTIR DE LA OXIDACIÓN PARCIAL DE HIDROCARBUROS	30
TABLA 2.1 CARGAS A VISCORREDUCIR EN PLANTA PILOTO.....	37
TABLA 2.2 PRUEBAS DE CARACTERIZACIÓN.....	40
TABLA 3.1 CARACTERIZACIÓN DEL FONDO DEMEX (FD)	41
TABLA 3.2 CARACTERIZACIÓN DE LAS CORRIENTES OBTENIDAS EN PLANTA PILOTO	42
TABLA 3.3 MAT DE LAS CORRIENTES OBTENIDAS EN PLANTA PILOTO	44
TABLA 3.4 CARACTERIZACIÓN LAS CORRIENTES DE MUESTREO DE LA GCB.....	45
TABLA 3.5 CARACTERIZACIÓN DE LAS MEZCLAS	46
TABLA 3.6 RENDIMIENTOS EN LA PLANTA PILOTO	50
TABLA 3.7 RENDIMIENTOS CORREGIDOS DE LAS CORRIDAS EN PLANTA PILOTO	51
TABLA 3.8 CORTES PRESENTES EN LAS NAFTAS	52
TABLA 3.9 CARACTERIZACIÓN DE LOS FONDOS VISCORREDUCIDOS	53
TABLA 3.10 ESTABILIDAD DE LOS FONDOS VISCORREDUCIDOS	55
TABLA 3.11 BENEFICIO ECONÓMICO POR AHORRO DE DILUYENTE ALC.....	57

LISTADO DE FIGURAS

FIGURA 1.1 CONVERSIÓN TÉRMICA EN TUBOS	14
FIGURA 1.2 CONVERSIÓN TÉRMICA EN SOAKER	15
FIGURA 1.3 SISTEMA COLOIDAL DE UN CRUDO PESADO	16
FIGURA 1.4 REACCIONES DE LOS AROMÁTICOS Y POLINUCLEARES	18
FIGURA 1.5 ESTABILIDAD DE LOS FONDOS.....	20
FIGURA 1.6 TIPOS DE HIDRÓGENO	25
FIGURA 2.1. DIAGRAMA DE FLUJO DE LA METODOLOGÍA EXPERIMENTAL	31
FIGURA 2.2 OBTENCIÓN SLURRY DESASFALTADO	34
FIGURA 2.3 OBTENCIÓN SLURRY HIDROTRATADO	35
FIGURA 2.4 OBTENCIÓN SLURRY HIDROGENADO <i>IN SITU</i>	35
FIGURA 3.1 DESTILACIÓN SIMULADA DEL FONDO D EMEX.....	42
FIGURA 3.2 DESTILACIÓN SIMULADA DE LAS CORRIENTES OBTENIDAS EN PLANTAS PILOTO	44
FIGURA 3.3 DESTILACIÓN SIMULADA DE LAS MEZCLAS	47
FIGURA 3.4 MÁXIMA SEVERIDAD PERMISIBLE POR TEMPERATURA A 1.2 MIN (TIEMPO DE RESIDENCIA)	48
FIGURA 3.5 CINÉTICA DE LA CONVERSIÓN TÉRMICA	49
FIGURA 3.6 CONTENIDO DE C ₁ -C ₄ EN LOS GASES	51
FIGURA 3.7. DESTILACIÓN SIMULADA DE LAS NAFTAS	52
FIGURA 3.8 DESTILACIÓN SIMULADA DE LOS FONDOS VISCORREDUCIDOS	54
FIGURA 3.9 DELTA V50 DE LAS MEZCLAS.....	55
FIGURA 3.10 CONSUMO DE ALC PARA LA PREPARACIÓN DEL COMBUSTÓLEO	56

TÍTULO: EVALUACIÓN DE LA ADICIÓN DE CORRIENTES INTERMEDIAS COMO DONADORES DE HIDRÓGENO EN LA VISCORREDUCCIÓN DE LOS FONDOS DEMEX

AUTORES: RICARDO DE HOYOS, ADRIANA NIÑO.^{??}

PALABRAS CLAVES: Viscorreducción, Donadores de Hidrógeno, Fondos Demex, Corrientes Intermedias.

DESCRIPCIÓN: Este trabajo está dirigido al mejoramiento del proceso de viscorreducción de Fondos Demex en la Refinería de Barrancabermeja, basados en el control de la formación de coque mediante la adición de corrientes de hidrocarburos que actúan como donadores de hidrógeno. Para realizar la evaluación, se utilizaron dos corrientes provenientes de refinería: Extractos Fenólicos (EF) y Aceite Pesado de Ciclo (APC); y tres corrientes obtenidas en Planta Piloto: Slurry Desasfaltado (SLD), Slurry Hidrogenado Externamente (SHDT) y Slurry Hidrogenado *In Situ* (SLI). Posteriormente, se analizaron los rendimientos y calidad de los productos de la viscorreducción de las mezclas de los Fondos Demex con 8% en peso de cada una de las corrientes.

Con base en los rendimientos de coque, se observó una considerable disminución de éste, hasta un 37% logrado con el SLD. Adicionalmente, con las características fisicoquímicas de los fondos se observó un mejoramiento en la calidad de los mismos, manifestado en la reducción de la viscosidad y residuo de carbón. Por consiguiente, se logra una disminución en la cantidad de Aceite Liviano de Ciclo (ALC) requerido para la preparación de un combustóleo estable y dentro de las especificaciones de comercialización.

Finalmente, se escogió la corriente de EF como mejor alternativa para la aplicación a nivel industrial, por su disponibilidad inmediata sin necesidad de un tratamiento adicional y porque logra beneficios operacionales y económicos significativos.

[?] Trabajo de grado

^{??} Facultad de Ingenierías Fisicoquímicas, Escuela de Ingeniería Química. Director: Ramiro Martínez Rey, Ph.D. Codirector: Luis Germán Garzón Marengo, M.Sc. (Instituto Colombiano del Petróleo)

TITLE: EVALUATION OF THE ADDITION OF HYDROGEN DONOR INTERMEDIATES STREAM IN THE VISBREAKING PROCESS OF DEMEX RESIDUES.[?]

AUTHORS: RICARDO DE HOYOS, ADRIANA NIÑO.^{??}

KEYWORDS: Visbreaking, Hydrogen Donor, Demex Residues.

DESCRIPTION: The present work was carried out to improve the visbreaking process of Demex residue in ECOPETROL Refinery (Barrancabermeja), controlling the coke deposition by the addition of hydrogen donor hydrocarbons stream. It was used two refinery streams (Phenolic Residues and High Cycle Oil) and three streams prepared in pilot plant (Deasphalted Slurry, Hydrotreated Slurry and *In Situ* Hidrotreated Slurry). In order to evaluate the hydrogen donor addition, visbreaking runs were carried out using Demex bottoms mixtures with 8%wt of each one intermediate streams; the yields and bottom quality were analyzed.

It was found a decreasing in coke yields reaching values greater than 30% with the Deasphalted Slurry. Furthermore, bottom quality was enhanced by substantial reduction in Light Cycle Oil consumption to produce fuel oil No.6.

Finally, the Phenolic Residues es the best alternative for the industrial application because of its availability and economical benefits.

[?] Thesis Work

^{??} School of Physico-Chemicals Engineering, Department of Chemical Engineering. Project Directors: Ramiro Martínez Rey, Ph.D. (UIS); Luis Germán Garzón Marengo, M.Sc. (Colombian Petroleum Institute)

INTRODUCCIÓN

En la actualidad, la creciente disminución de las reservas de crudos convencionales (livianos e intermedios), las restricciones ambientales al uso del combustóleo y el creciente aumento en el consumo de combustible, obliga al uso eficiente de los crudos pesados y sus residuos de tal forma que los procesos de refinación sean lo suficientemente viables para compensar los bajos rendimientos a destilados livianos que tienen este tipo de crudos. Por lo tanto, procesos como la Viscorreducción, Desasfaltado, Hidrotratamiento y Cracking catalítico destinados a la refinación de fracciones pesadas deben ser dirigidos a la producción de mayor cantidad de combustibles livianos (Gasolina, GLP, Diesel).

El proceso de Viscorreducción, cuyo objetivo principal es la reducción de la viscosidad de la carga obteniéndose un fondo viscorreducido y productos livianos (Naftas), tiene como limitante la formación de agregados (Coque) a partir de la condensación de radicales asfálticos, los cuales se depositan en las paredes del horno ocasionando dificultades operacionales e inestabilidad en los fondos, esto es proporcional a la severidad del proceso (Temperatura y Tiempo de residencia) restringiendo la conversión y el ciclo de operación de la planta. Todo lo anterior implica que todo esfuerzo tecnológico dirigido al mejoramiento en los rendimientos de este proceso debe ir de la mano de la estabilización de los radicales asfálticos permitiendo ampliar el ciclo de operación de la planta y una mayor severidad. Con respecto a esto, a nivel mundial se ha planteado una nueva tecnología denominada Viscorreducción con Solvente Donador de Hidrógeno (HDV) en el cual se utilizan compuestos como la Tetralina que se adicionan a la carga a la Viscorreductora y estos en el momento de la viscorreducción liberan hidrógeno que se encargan de estabilizar los radicales y disminuyen la formación de coque. Otra tecnología usada es la Hidro-Viscorreducción la cual implica suministro de Hidrógeno molecular al proceso sin utilizar catalizador.

Para implementar el proceso HDV o el suministro de H₂ se debe contar con permanentes reservas de solvente donador puro ó H₂, lo que implicaría costos adicionales. Por lo tanto, lo que este estudio plantea es el uso de corrientes residuales de refinería cuya composición posee características de solventes donadores de hidrógeno y adicional a esto, su aromaticidad les proporciona la propiedad de mantener a los promotores de coque en suspensión, por lo tanto existe una sinergia entre la capacidad donadora de hidrógeno y el poder solvencia. Esta opción ofrece una posibilidad sencilla y económica de mejorar el proceso de Viscorreducción y la reutilización de corrientes residuales.

Este trabajo, evalúa el efecto sobre los rendimientos de la viscorreducción de la carga a la Viscorreductora II de la GCB a nivel de planta piloto (bajo condiciones similares a la planta industrial) la adición de las corrientes residuales de refinería como Extractos Fenólicos, Aceite Pesado de ciclo, y corrientes residuales mejoradas Slurry desasfaltado y Slurry hidrogenado.

El aporte más importante de este estudio es ofrecer la opción de mejorar de forma económica el proceso de viscorreducción y al mismo tiempo abre la posibilidad de reutilizar corrientes que en la actualidad son residuos.

I FUNDAMENTACIÓN TEÓRICA

1.1 VISCORREDUCCIÓN Ó CONVERSIÓN TÉRMICA.

Es un proceso de craqueo térmico suave que se lleva a cabo en fase líquida, empleado para reducir la viscosidad de las fracciones pesadas del petróleo, y así obtener fracciones de mayor valor agregado que la carga original y reducir el rendimiento de fondos.^(5,11) El proceso consiste en someter una carga compuesta por hidrocarburos pesados de cadena larga, a condiciones severas de temperatura y tiempo de residencia hasta provocar ruptura térmica de las moléculas, a partir de las cuales se generan productos livianos (naftas) y gasóleos.^(8,28)

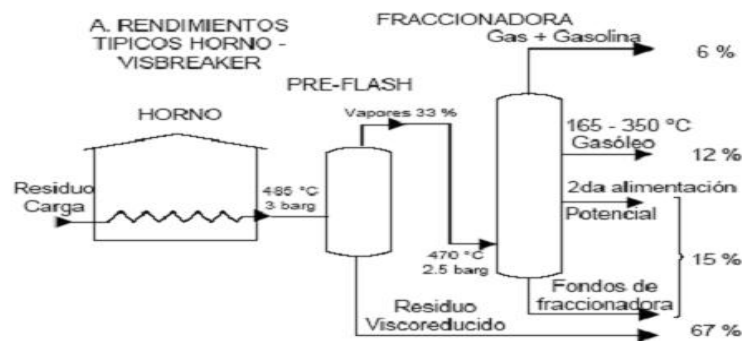
Normalmente, las unidades de Viscorreducción se alimentan con los residuos procedentes de las unidades de destilación atmosférica, de destilación al vacío o de las unidades de desasfaltado (fondos DEMEX), los cuales se caracterizan por ser fracciones de gran viscosidad, alta relación carbono-hidrógeno y un elevado contenido de contaminantes metálicos y azufre.⁽²⁰⁾

Las variables principales de operación son la temperatura de reacción y el tiempo de residencia. De acuerdo con esto, el proceso de viscorreducción puede llevarse a cabo, bien calentando la alimentación a temperaturas elevadas en un horno, con tiempos de residencia muy bajos y enfriamiento de la corriente de salida ó calentando la alimentación en el horno hasta una temperatura un poco más baja y permitiendo cierto tiempo de residencia en una cámara de reacción situada a la salida del horno con el objetivo de finalizar el craqueo en el mismo.⁽²⁾ Los nombres respectivos de estas tecnologías son conversión térmica en tubos de horno y conversión térmica en cámara o soaker.

1.1.1 Conversión Térmica en tubos de horno.

En esta tecnología, el craqueo térmico se realiza en un horno que le proporciona a la carga la energía necesaria para llevar a cabo el rompimiento molecular, a temperaturas mayores de 450°C. La geometría del horno y la velocidad de carga definen el tiempo de residencia necesario para obtener la conversión deseada, sin embargo, el tiempo de residencia en la zona de reacción es de aproximadamente un minuto y la densidad de flujo de calor promedio a través de las paredes de los tubos está entre 25 y 30 kW/m³.h. La Figura 1.1 ilustra el proceso de conversión térmica en tubos de horno.

Figura 1.1 Conversión térmica en tubos

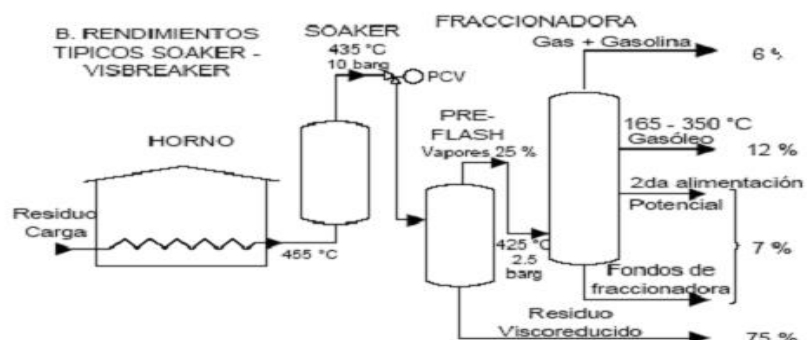


Fuente: Seminario de AXENS. Unidad Viscoreductora: Modernización con Soaker.

1.1.2 Conversión térmica en soaker ó Cámara de Reacción.

En esta tecnología, el craqueo térmico se inicia en el horno a una temperatura de reacción de 30 a 40 °C más baja que la temperatura empleada en la tecnología de tubos de horno y termina en una cámara de reacción, la cual está orientada a incrementar el tiempo de contacto y a reducir el retromezclado disminuyendo así las reacciones de segundo orden. El tiempo de residencia en la cámara es de 10 a 20 minutos. En la Figura 1.2 se ilustra el proceso de conversión térmica en soaker.

Figura 1.2 Conversión térmica en soaker



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

1.1.3 Límites de severidad de la conversión térmica.

La combinación de las variables temperatura de operación y tiempo de residencia definen la severidad del tratamiento. La severidad máxima se define como la temperatura y tiempo de residencia a la cual se obtiene la máxima producción de gasolina y un residuo estable que pueda mezclarse con diluyentes para producir combustóleo dentro de las especificaciones requeridas. Dicha severidad se determina por medio de pruebas a nivel piloto en las cuales se estudian dos casos^(4,7):

1.1.3.1 Severidad máxima permisible por tiempo de residencia.

Estas pruebas se realizan variando el tiempo de residencia en intervalos previamente establecidos a una temperatura de reacción constante.

1.1.3.2 Severidad máxima permisible por temperatura de reacción

Estas pruebas son desarrolladas fijando el tiempo de residencia y variando la temperatura de reacción en cada corrida.

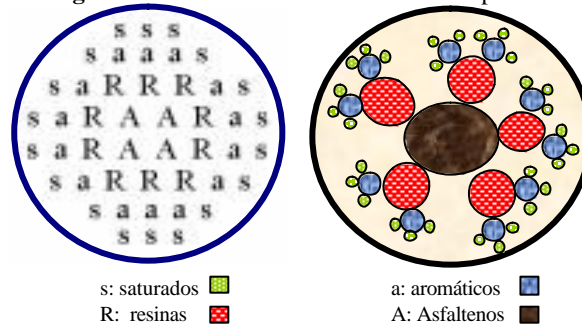
1.1.4 Química de la ruptura térmica.

Un crudo pesado o una fracción pesada de crudo pueden ser descritos como un sistema coloidal como se ilustra en la Figura 1.3. La fase dispersa consiste en micelas que contienen asfaltenos y maltenos aromáticos de alto peso molecular.

Los asfaltenos, son en general hidrocarburos muy complejos de alto peso molecular que contienen muy poco hidrógeno. Adicionalmente, contienen heteroátomos como oxígeno, azufre y nitrógeno, y un fuerte carácter aromático con cadenas laterales alifáticas. Son solubles en tetracloruro de carbono, bisulfuro de carbono e hidrocarburos aromáticos e insolubles en hidrocarburos parafínicos livianos.

Los maltenos son solubles en todo tipo de hidrocarburo y en bisulfuro de carbono, pueden ser divididos en parafinas, olefinas (solo después del craqueo), naftenos, aromáticos y compuestos hetero-atómicos.

Figura 1.3 Sistema coloidal de un crudo pesado



La micela consiste de un núcleo de asfaltenos en el cual fracciones malténicas aromáticas de alto peso molecular (resinas) son absorbidas. A estos hidrocarburos de alto peso molecular se absorben otros hidrocarburos con un mayor contenido de hidrógeno hasta que la micela en su periferia contenga hidrocarburos con un mayor contenido de hidrógeno (saturados) muy similar a la fase continua de maltenos (Ver Figura 1.3).

En un crudo estable, el sistema de maltenos absorbidos es tal que todas las fuerzas de absorción están saturadas. De esta manera la micela está en equilibrio físico con la fase de crudo circundante, en otras palabras, los asfaltenos están peptizados. El equilibrio de absorción puede ser perturbado de varias formas, por ejemplo, al agregar hidrocarburos con alto contenido de hidrógeno y al incrementar la

temperatura. Entonces, parte de los compuestos absorbidos son disueltos en la fase continua malténica, por lo cual los núcleos asfálticos son precipitados.

Durante el proceso de viscorreducción, la fase continua del crudo es craqueada a moléculas más livianas. También se forman nuevos asfaltenos a partir de maltenos y la composición de la fase continua cambia de tal manera que eventualmente el equilibrio entre asfaltenos y maltenos se distorsiona a tal extensión que parte de los asfaltenos flocula, esto genera un fondo viscorreducido inestable.⁽¹⁶⁾ La reactividad al craqueo de los diferentes hidrocarburos difiere según su clase y disminuye en el siguiente orden:

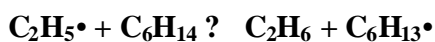
- ? Normal parafinas
- ? Iso parafinas
- ? Aromáticos
- ? Aromáticos/naftenos
- ? Aromáticos polinucleares

En este proceso se presentan reacciones primarias, como la descomposición de las cadenas largas a otras de menor tamaño, las cuales proceden por el mecanismo de radical libre. Los diferentes compuestos de una mezcla de hidrocarburos pueden interactuar durante el proceso de degradación térmica, ya que los radicales libres intermedios son compartidos entre las diferentes especies de acuerdo con su estabilidad y concentración.

Dependiendo de las condiciones del proceso y del tamaño del radical se pueden presentar las siguientes reacciones⁽³⁾:

- ? Reacciones con otros hidrocarburos: Los radicales más pequeños, hidrógeno, metil, etil son más estables que los radicales de cadena larga.

? Los radicales de cadena larga tienen la tendencia a capturar un átomo de hidrógeno de un hidrocarburo y así formar un hidrocarburo saturado y un nuevo radical.



? Descomponerse a olefinas y pequeños radicales.



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

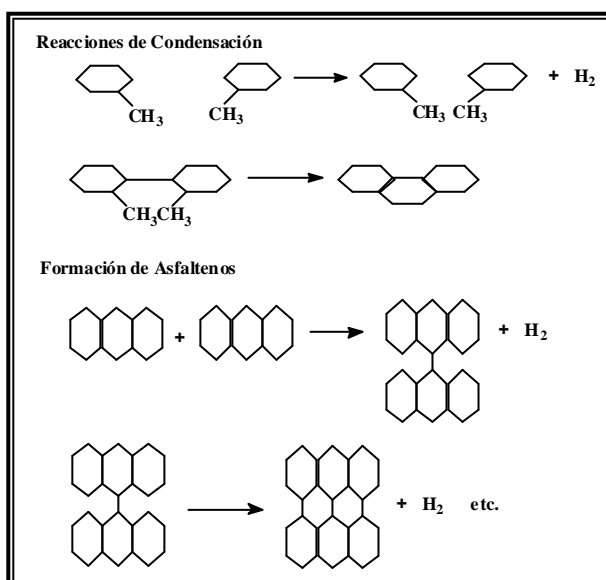


? Reaccionar con venenos catalíticos o con la superficie de metales los cuales también terminan la cadena de la reacción.

Aparte de las reacciones de craqueo, otros tipos de reacciones toman lugar, particularmente cuando aromáticos y aromáticos–polinucleares están presentes. Por ejemplo, condensación inter e intramolecular puede presentarse como se muestra en la Figura 1.4⁽¹⁶⁾.

Las reacciones de condensación son las principales responsables de la formación de asfaltenos, lo que eventualmente conducirá a la precipitación de estos mismos y por ende un combústoleo inestable. Estas reacciones no son explicadas satisfactoriamente por el mecanismo de radicales libres.

Figura 1.4 Reacciones de los aromáticos y polinucleares



1.1.5 Cinética de la conversión térmica.

El proceso de conversión térmica de una mezcla de hidrocarburos puede ser representado por el mecanismo de reacción monomolecular, tal que la fracción convertida de un compuesto dado puede ser expresada así^(16,5):

$$k = \frac{1}{t} \ln \frac{1}{1-X} \quad [1]$$

Donde:

- k : constante cinética, 1/s.
- X : Conversión de la carga
- t : es el tiempo de residencia, s

Por medio de la Ley de Arrhenius, se puede expresar la relación entre la constante de velocidad y la temperatura de reacción^(4,5):

$$k = k_o e^{\frac{-E_a}{RT}} \quad [2]$$

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

La energía de activación E_a es cercana a los 40 kcal/mol para componentes pesados teniendo 40 átomos de carbono y se incrementa a cerca de 50 Kcal/mol para gasóleos con 15 átomos de carbono.

Las reacciones de condensación que originan asfaltenos y coque tienen una energía de activación en el rango de 60 a 90 kcal/mol, tal que a altas temperaturas las reacciones de condensación llegan a ser relativamente más importantes que a bajas temperaturas.

1.1.6 Estabilidad del fondo.

El concepto de estabilidad y cómo se afecta con la viscorreducción puede ser ilustrado cualitativamente por medio del diagrama de fase triangular. En éste, las esquinas representan tres componentes de un residuo: asfaltenos, parafinas y aromáticos, y entre ellas existe una región de inmiscibilidad entre asfaltenos y parafinas. Suponiendo que un residuo tiene una composición representada por el punto A, la cual es una región estable, durante el proceso de viscorreducción, asfaltenos se forman a expensas de aromáticos, tal que las composiciones se mueven hasta el punto B. A más alta conversión, la composición puede moverse hasta la región inestable. (Ver Figura 1.5)⁽¹⁶⁾

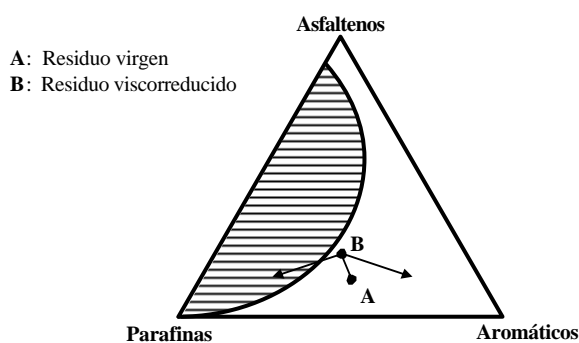
Debido a que la mayor limitación del proceso de viscorreducción es la inestabilidad del fondo (presencia excesiva de asfaltenos en un medio químicamente desfavorable), se deben realizar pruebas que permitan determinar este parámetro para obtener las

condiciones óptimas de operación que garanticen la máxima conversión y al mismo tiempo la estabilidad del fondo. Para determinar la estabilidad del fondo se utilizan las siguientes pruebas: Prueba Mérito, P_{value} y titulación de Heithaus.

1.1.6.1 Prueba Mérito.

Es un test que consiste en una cromatografía de papel, utilizada para controlar la severidad a nivel operacional y con la cual se determina la estabilidad del fondo, por medio de la cantidad de o-xileno (% Vol. Xileno máx.) necesaria para solubilizar los asfaltenos presentes en él. Este parámetro se calcula por medio de la ecuación 3 y los límites de aceptación se encuentran en la Tabla 1.1.⁽²⁸⁾

Figura 1.5 Estabilidad de los fondos



$$MERITE ? \frac{\% vol. Xilene_{m\acute{a}x.}}{10} \quad [3]$$

Tabla 1.1 Valores pruebas mérito

Estabilidad del fondo	Límites de estabilidad
Estable	<7
Al borde de la estabilidad	8-7
Inestable	>8

1.1.6.2 P_{value} .

Es una medida del estado de peptización (floculación o aglomeración coloidal) de los asfaltenos presentes en una muestra y se calcula por la relación⁽¹⁵⁾:

$$P_{value} ? 1 ? X \quad [4]$$

en donde X son los mililitros de cetano (n-hexadecano) usados por gramo de muestra, antes de que ésta se vuelva inestable por la floculación de los asfaltenos. El parámetro P_{value} se define como la relación entre P_o y $Fr_{m\acute{a}x}$, los cuales determinan, respectivamente, la aromaticidad disponible o poder de peptización de los maltenos y la aromaticidad requerida para mantener los asfaltenos en solución. El P_o o $(P_o)g$ tiene como puntos de referencia el Cetano, con un $(P_o)g$ de cero y el Metil-Naftaleno con un $(P_o)g$ de 100. La estabilidad de un fondo está dada por la relación de P_o y $Fr_{m\acute{a}x}$ como se muestra en la Tabla 1.2:

Tabla 1.2. Criterio de estabilidad de fondos

$P_o / Fr_{m\acute{a}x}$	Estabilidad del fondo
>1	Estable
<1	Inestable
= 1	P_{ratio}

Fuente: SHELL Termal Cracking Processes Course

1.1.6.3 Titulación de Heithaus.

Consiste en la titulación de un crudo o de sus fondos con una solución de prueba formada por iso-octano y o-xileno. Los parámetros de Heithaus se determinan de la siguiente forma ^(4,27).

$$Pa = 1 - FR_{m\acute{a}x} \quad [5]$$

Pa (Peptizabilidad de asfaltenos): Indica la cantidad de asfaltenos peptizables.

Po: poder de solvencia de los maltenos.

$$Po = FR_{m\acute{a}x} - \frac{1}{C_{m\acute{i}n}} \quad [6]$$

Siendo $C_{m\acute{i}n}$ la proporción de residuo con respecto al titulante (iso-octano) a la que los asfaltenos comienzan a precipitar.

P (Compatibilidad global del fondo): Indica la compatibilidad general del sistema. Un $C_{m\acute{i}n}$ más grande indica un sistema menos compatible (*P* más pequeño).

$$P = \frac{Po}{1 - Pa} - \frac{1}{C_{m\acute{i}n}} \quad [7]$$

1.1.7 Conceptos generales.

En esta sección se describen algunos conceptos y convenciones importantes que son frecuentemente aplicados a nivel industrial en el proceso de viscorreducción.

1.1.7.1 Conversión.

Actualmente, a nivel industrial la conversión está definida como la fracción del alimento convertida a productos más livianos ^(5,10). Por convención la conversión en craqueo térmico está definida como la fracción del total efluente con punto de ebullición por debajo de 165 °C. Para encontrar la real conversión se realiza una exacta remezcla de las corrientes de planta en las mismas proporciones de producción y luego se practica una destilación en un laboratorio. Para la operación diaria es más

práctico considerar la conversión de la planta (% másico con respecto al alimento) como la adición de gas y gasolina (nafta).

1.1.7.2 Viscosidad V50.

Es bien conocido que la viscosidad de una mezcla de composición conocida no puede ser fácilmente calculada a partir de la viscosidad de sus componentes. Por lo tanto SHELL utiliza una escala de conversión en donde la viscosidad de los componentes es convertida hasta unidades V50, y luego la viscosidad V50 de la mezcla es calculada usando una regla lineal de mezcla. Este V50 puede posteriormente ser convertido a unidades comerciales de viscosidad. ⁽²⁸⁾

$$V50 = 19.2 + 33.5 * [\log(\log(VK + 0.85))] + 115 * \log\left(\frac{(t + 273)}{323}\right) \quad [8]$$

VK : Viscosidad cinemática (cSt) .

t : Temperatura en °C .

1.1.7.3 Combustóleo.

El combustóleo, también conocido como fuel oil o combustible No.6, es un combustible elaborado a partir de productos residuales (fondos viscorreducidos) que se obtienen de los procesos de refinación del petróleo crudo. Está diseñado para usarse especialmente como combustible en hornos, secadores y calderas. También puede utilizarse para calentadores (unidades de calefacción) y en plantas de generación de energía eléctrica. En la Tabla 1.3 se registran las especificaciones del combustóleo No.2 a nivel comercial.

Tabla 1.3 Especificaciones del combustóleo.

Propiedad	Norma	Unidad	Máx.	Mín.
Agua	D 95	ml/100ml		0.5
Agua y sedimento	D 1796	ml/100ml		2
Azufre total	D 4294	g/100g		1.7
Gravedad API	D 287		reportar	
Potencia calorífica bruta	D 4868	kJ/kg	41500	
Punto de fluidez	D 97	°C(°F)		15(59)
Punto de inflamación	D 93	°C(°F)	60(140)	
Viscosidad saybolt furol a 50°C	D 445	sSf	180	300

1.1.7.4 Ganancia de combustible N° 2.

Después del craqueo de un residuo, la viscosidad del total producto líquido con punto de ebullición mayor de 165 °C(TLP) es menor que la del alimento. Esta reducción en viscosidad puede ser expresada por la diferencia en el valor V_{50} del alimento y el TLP:

$$\Delta V_{50} = V_{50}_{ALIMENTO} - V_{50}_{TLP} \quad [9]$$

Los requerimientos de diluyente en el pool de combustóleo de las refinerías pueden disminuir como resultado de la reducción en la viscosidad. En vista de este aspecto, el efecto de la viscorreducción es frecuentemente expresado como la diferencia en diluyente requerido (Combustible N° 2 de $V_{50} = 10.5$) por el alimento y el TLP para obtener una mezcla de combustible N° 6 con V_{50} de 32.9.⁽²⁸⁾

En el caso de la Refinería de Barrancabermeja (GCB) se utiliza como diluyente Aceite Liviano de Ciclo (ALC) cuyo valor agregado es mayor al del combustóleo, por lo tanto el parámetro de ganancia de combustible N°2 es esencial a la hora de evaluar el efecto de Viscorreducción porque muestra el ahorro de diluyente.

1.1.8 Viscorreducción con adición de solventes donadores de hidrógeno (HDV)

^(8,9).

El proceso HDV consiste en un craqueo térmico de fracciones pesadas en presencia de compuestos donadores de hidrógeno. Entre los compuestos donadores tenemos la tetralina y el dihidrofenantreno, así como otras moléculas de hidroaromáticas derivadas del fenantreno y antraceno.^(9,29,30,31)

La presencia de solventes donadores de hidrógeno reduce la velocidad de conversión de la fracción pesada produciendo menos destilados y menos coque. Esto puede explicarse con base en el mecanismo de reacción. Los radicales libres, producto de la escisión de enlaces a temperaturas superiores a 350°C pueden continuar su propio

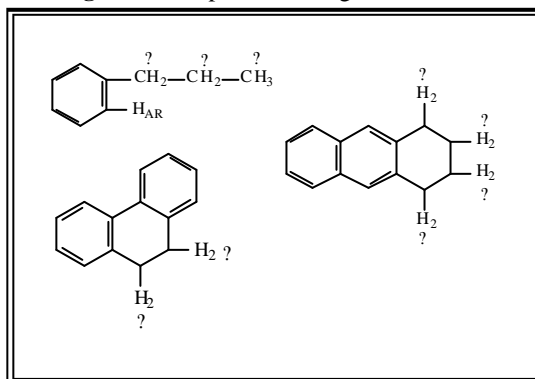
craqueo o se condensan y producen compuestos muy aromáticos que llevan a la formación de coque. Ambas reacciones (craqueo y condensación) se terminan por la combinación con radicales de hidrógeno. La reacción de transferencia de hidrógeno genera un substrato más hidrogenado cuya conversión subsiguiente lleva a una proporción de destilado/coque más alta.

Solventes donadores de hidrógeno pueden ser obtenidos de varias corrientes de refinería, especialmente de craqueo catalítico e hidrocrqueo. Estas corrientes se caracterizan por contener una proporción sustancial de hidrocarburos aromáticos policíclicos tales como naftaleno, dimetilnaftaleno, antraceno, fenantreno, tetralina y dihidronaftaleno. Tales materiales refractarios son resistentes a la conversión a livianos (menor peso molecular) en procedimientos convencionales sin hidrogenación. ⁽⁸⁾

La habilidad de transferir hidrógeno de estos compuestos se fundamenta en el contenido de un tipo específico de hidrógeno, llamado hidrógeno alfa (H_2 -?). Adicional a este tipo de hidrógeno, la presencia de hidrógenos aromáticos proporcionan poder de solvencia, por lo tanto, la predominancia de alguno de éstos tipos de hidrógeno, le da las características de solvente donador o solvente aromático al compuesto. En la Figura 1.6 se ilustran los tipos de hidrógeno presentes en las estructuras aromáticas.

Como se observa en la figura, los hidrógenos aromáticos están directamente unidos al anillo aromático y es una medida de la aromaticidad del material, mientras que el hidrógeno alfa está enlazado con un carbono unido al anillo aromático.

Figura 1.6 Tipos de hidrógeno



Las operaciones de craqueo catalítico, ya sea de lecho fluidizado (FCC) o lecho móvil (TCC), proporcionan corrientes como el aceite pesado de ciclo (APC), aceite liviano de ciclo (ALC) y la corriente residual Slurry, (ver Anexo 1), que cumplen con las características anteriormente mencionadas.

Otra potencial fuente de solvente donador son las fracciones pesadas asociadas con los aceites lubricantes, (ver Anexo2). Estas fracciones aromáticas pueden ser sujetas a hidrogenación para producir un solvente donador hidroaromático.

Aunque en menos medida, los solventes aromáticos también pueden disminuir los rendimientos de coque como se muestra en el siguiente numeral.

1.1.9 Viscorreducción con adición de solventes aromáticos.

En el proceso de viscorreducción aparte del craqueo, el cual produce hidrocarburos alifáticos y nafténicos livianos y de peso molecular medio, tiene lugar la precipitación de la fase aromática polinuclear. La desalquilación disminuye la solubilidad de los aromáticos y destruye su estado coloidal, mientras la condensación intra e intermolecular y la deshidrogenación llevan a la formación de coque y de nuevos asfaltenos, los cuales precipitan lentamente. Los solventes aromáticos limitan la deposición de coque porque las reacciones responsables de la deposición de éste se controlan por la presencia de compuestos aromáticos capaces de solubilizar los precursores de coque. Naturalmente, el efecto es menos importante en comparación con el inducido por el solvente donador pero en estos casos el consumo de hidrógeno no es requerido. ^(5,9)

Adicionalmente a los dos efectos explicados anteriormente, la conversión entendida como la disminución del residuo, puede lograrse cambiando las interacciones físicas características de la carga; por ejemplo, mediante la mezcla adecuada de crudos, o el

uso de solventes o corrientes de destilación mezclada con la carga. La razón está en que además del craqueo térmico, la interacción física entre moléculas, que a bajas temperaturas originan agregados de pocas moléculas, a altas temperaturas se incrementan ocasionando el crecimiento de agregados moleculares y, eventualmente, una separación de fase. La manipulación de estos equilibrios puede permitir una conversión sin craqueo adicional.⁽²⁰⁾

1.2 PROCESOS DE HIDROGENACIÓN DE CORRIENTES AROMÁTICAS.

Las fracciones pesadas de hidrocarburos además de tener un alto contenido de aromáticos polinucleares contienen altas concentraciones de compuestos azufrados, compuestos organometálicos y fracciones no destilables (asfaltenos).^(14,20) La mayoría de los hidrocarburos usados como combustibles deben tener un bajo contenido de azufre para cumplir con las restricciones ambientales, además, la presencia de estos compuestos azufrados en las fracciones pesadas disminuye su valor comercial y aumenta el costo para alcanzar las especificaciones requeridas para utilizar estas fracciones como combustibles.

Con el fin de remover los compuestos azufrados de dichas fracciones pesadas y aumentar el porcentaje de fracción destilable, se han propuesto procesos en los que encontramos el Hidrotratamiento y una nueva tecnología para generar la Hidrogenación *in situ*.

1.2.1 Hidrotratamiento.

El hidrotratamiento es un proceso que se refiere al tratamiento con hidrógeno en presencia de un catalizador especializado y bajo requerimientos operacionales adecuados como son altas presiones de hidrógeno y altas temperaturas.

El hidrotratamiento de residuos permite obtener fracciones más livianas y limpias (reduce el azufre hasta valores inferiores de 50 ppm) que luego se emplean como carga de alimentación a otros procesos como ruptura catalítica para mejorar la calidad de los productos terminados.⁽¹⁷⁾ Durante el proceso pueden ocurrir simultáneamente reacciones de ruptura de moléculas pesadas ó hidrocraqueo, hidrodesulfuración, hidrodesoxigenación, hidrodesnitrogenación e hidrogenación en las cuales los componentes que forman las fracciones pesadas sufren alteraciones; además, ocurre la remoción de metales ó hidrodesmetalización y reacciones indeseables que conllevan a la producción de coque y posterior envenenamiento de los catalizadores.⁽¹²⁾

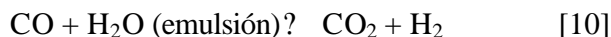
En este proceso también se reducen parte de los compuestos orgánicos insaturados presentes, consumiendo más hidrógeno que el necesario para tratar los compuestos de azufre. La presencia de níquel, vanadio, azufre y carbón Conradson en las cargas a estas unidades reduce la efectividad del proceso; el níquel se distribuye sobre la superficie del catalizador y promueve la transferencia de hidrógeno favoreciendo la coquización, el vanadio tiene el mismo efecto del níquel y adicionalmente destruye los centros activos del catalizador, el carbón Conradson nos da un estimativo de la cantidad de coque que se deposita sobre el catalizador, desactivándolo temporalmente e incrementando la cantidad de coque.⁽²⁴⁾

Los requerimientos operacionales de estos procesos, como altas presiones de hidrógeno y alta temperatura, el uso de catalizadores especializados, incrementan los costos operacionales, los requerimientos energéticos y la complejidad de las plantas.

1.2.2 Generación de Hidrógeno *in situ*.

Otra tecnología desarrollada para la producción de hidrógeno, es la generación *in situ* de éste a partir de la reacción de desplazamiento gas –agua. En la actualidad esta tecnología se emplea como una reacción secundaria para reducir niveles de CO y para

la producción de hidrógeno adicional. La ecuación química de esta reacción es la siguiente:



La reacción es irreversible de primer orden, ya que el agua se encuentra en exceso y el hidrógeno reacciona con las especies que se encuentran entre los componentes de la emulsión (por ejemplo azufre y nitrógeno). Para llevar a cabo la reacción de desplazamiento gas –agua se utiliza un catalizador disperso, ya que es menos susceptible a la desactivación lo cual lo hace más indicado para el procesamiento de cargas pesadas. La interacción del hidrocarburo pesado e hidrógeno en la gran área superficial de las pequeñas partículas se maximiza, condicionando una mayor eficiencia de la activación del hidrógeno molecular y por lo tanto alta inhibición de la formación de coque. ⁽⁶⁾

Con metales de los grupos VIB y VIIB, especialmente Mo como catalizador homogéneo; se logra un mejoramiento de los crudos pesados, lo cual se refleja en la disminución de la viscosidad, del contenido de azufre y un aumento significativo de los rendimientos a livianos ⁽¹⁸⁾.

La utilización del heptamolibdato de amonio es conveniente para la reacción de desplazamiento gas –agua, ya que forma MoS₂ por medio de la adición de compuestos azufrados (que provienen de las fracciones residuales pesadas). Esas conversiones en el sistema dan la oportunidad para alcanzar una alta eficiencia de la utilización del catalizador Mo ⁽¹⁹⁾. La habilidad del MoS₂ para catalizar la reacción se basa en un ciclo redox involucrando especies Mo⁴⁺/Mo⁵⁺, pues el catalizador sulfídico es oxidado alternadamente por reacción con el agua (adsorción disociativa seguida por la evolución del H₂) y reducido por reacción con el CO, el cual es convertido en CO₂. ⁽⁶⁾ Las reacciones generalizadas de sulfidación se ilustran en la Tabla 1.4 ⁽²¹⁾:

Tabla 1.4 Reacciones generalizadas de sulfidación

No	Reacción	Condiciones	Observaciones
1	$(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} + \text{H}_2\text{S} = (\text{NH}_4)_x\text{MoO}_y\text{S}_z$.	T: 130–180 °F P _{H₂S} : 150–250 psig	
2	$(\text{NH}_4)_x\text{MoO}_y\text{S}_z + \text{H}_2\text{S} = \text{Mo}_x\text{S}_y + \text{NH}_3$.	T: 300–550 °F P _{H₂S} : 150–250 psig	El amoniaco producido a partir de la reacción 2 debe ser removido, ya que su presencia inhibe la actividad del catalizador Molíbdico en el proceso.
3	$\text{MoO}_x\text{S}_y \xrightarrow{\text{H}_2, \text{H}_2\text{S}} \text{MoS}_2$ (altamente activo) + H ₂ O	T: 550–725 °F	La reacción ocurre en presencia de una fase agua/hidrocarburo.
4	$\text{MoO}_x\text{S}_y + \text{H}_2\text{O} \xrightarrow{800^\circ\text{F} \text{ ó más}} \text{MoO}_x\text{S}_y + \text{H}_2\text{S}$ ó (MoO ₂ /MoS ₂ + H ₂ S)	t _{reacción} : 4 horas % agua _{emulsión} : 26% masa. ⁽¹³⁾	

Finalmente, en el proceso se presenta la hidrogenación de enlaces insaturados y el rompimiento de algunas cadenas laterales y una producción significativa de hidrógeno y dióxido de carbono. ⁽²³⁾

Los costos elevados de la producción de CO son similares a los de la producción de hidrógeno, por tanto, la formación de CO in situ por medio de la oxidación parcial de hidrocarburos con oxígeno del aire se convierte en una opción atractiva. El procedimiento de hidrogenación se da a través de la oxidación parcial del hidrocarburo, seguido de la ocurrencia de la reacción de desplazamiento gas – agua. ⁽¹⁾ Las reacciones que se presentan en este procedimiento se llevan a cabo a 400°C y 1 hora de tiempo de residencia y se presentan en la Tabla 1.5.

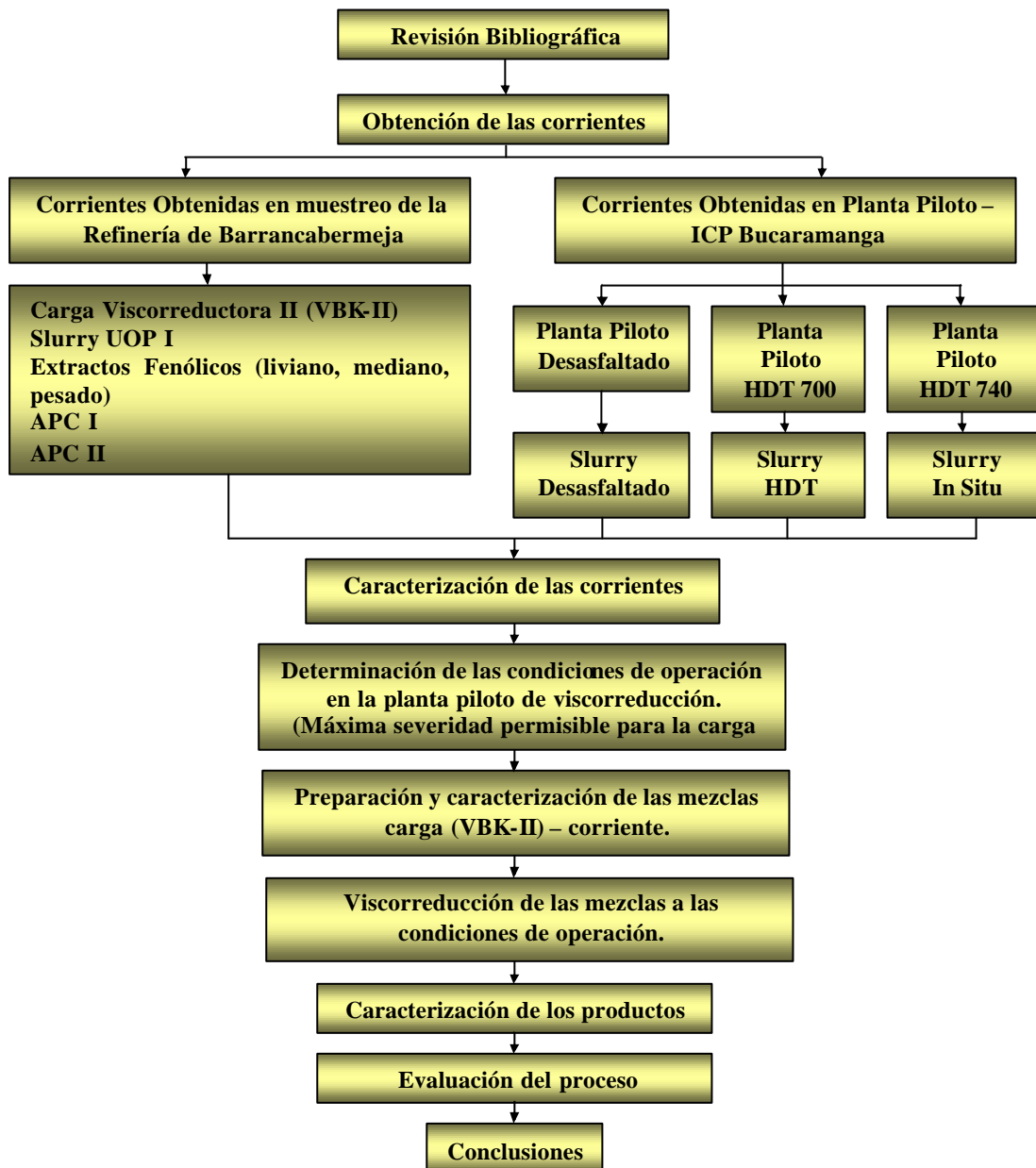
Tabla 1.5. Reacciones de hidrogenación a partir de la oxidación parcial de hidrocarburos

No.	Nombre	Reacción
1	Oxidación parcial	$\text{C}_m\text{H}_n \xrightarrow{\text{O}_2} \text{CO} + \text{otros hidrocarburos}$
2	Reacción desplazamiento gas – agua.	$\text{CO} + \text{H}_2\text{O} \longrightarrow \text{especie hidrogenante activa} \longleftrightarrow \text{CO}_2 + \text{H}_2$

2 METODOLOGÍA

La metodología experimental utilizada para la realización de este estudio se siguió como se ilustra en la Figura 2.1.

Figura 2.1. Diagrama de flujo de la metodología experimental



2.1 DESCRIPCIÓN DE LAS CORRIENTES EN ESTUDIO

Para realizar el presente estudio fue necesario realizar un muestreo a las unidades Viscorreductora II, Unidad de Ruptura Catalítica UOP I y Planta de Parafinas de la GCB. Adicionalmente, se produjeron tres corrientes a nivel de planta piloto, que son: el slurry desasfaltado (SLD), slurry hidrogenado externamente (SHDT) y slurry hidrogenado *in situ* (SLI).

2.1.1 Carga a la Viscorreductora II (Fondos DEMEX –FD).

Para realizar la presente evaluación en la planta piloto de viscorreducción se utilizaron fondos desasfaltados (Fondos Demex) provenientes de la unidad DEMEX de la GCB (ver Anexo 3). Estos fondos son fracciones pesadas altamente viscosas, de carácter marcadamente aromático con relativamente altas concentraciones de heteroátomos y metales. Es usado como carga a la unidad de viscorreducción de la refinería para obtener fondos viscorreducidos para el pool de combustóleo.

2.1.2 Corrientes obtenidas en muestreo de la GCB.

Las corrientes intermedias evaluadas como posibles donadoras de hidrógeno son las siguientes:

2.1.2.1 Aceite Pesado de Ciclo normal (APC I).

En el proceso de ruptura catalítica (FCC) la mayor parte de la carga es convertida en gasolina (nafta liviana y nafta pesada) y en productos más livianos como el GLP y gas seco; los productos más pesados que la gasolina son el aceite liviano de ciclo ALC, aceite pesado de ciclo (APC) y el Slurry (ver anexo 4). El APC es usado en la planta dentro del mismo reactor para mantener condiciones de temperatura. Por provenir de un proceso de ruptura y formación de moléculas contiene ciertos compuestos hidro-aromáticos y aromáticos con sustituciones alifáticas propios de los

solventes donadores de hidrógeno. Lo nombramos como APC normal porque es tomado bajo condiciones normales de funcionamiento de la FCC UOP I de la GCB.

2.1.2.2 Aceite Pesado de Ciclo baja severidad (APC II).

Este es proveniente de una corrida de la FCC a baja severidad por lo cual se espera mayor cantidad de compuestos hidro-aromáticos y sustituciones alifáticas por un menor craqueo catalítico proveniente de la FCC UOP I.

2.1.2.3 Extractos fenólicos (EF).

Los extractos fenólicos son corrientes residuales de la planta de parafinas que hace parte del grupo de plantas petroquímicas de la GCB (ver anexo 2). Esta unidad, cuyo objetivo es disminuir el contenido de aromáticos de los destilados liviano, medio y aceite desasfaltado, consiste en una extracción líquido-líquido, donde el fenol extrae el material aromático y nafténico de la carga y produce un refinado de tipo parafínico con un alto índice de viscosidad. El extracto fenólico corresponde a la fracción soluble en el fenol, y por lo tanto, es un residuo altamente aromático. En la GCB se producen tres tipos de extractos (liviano, medio y pesado) pero debido a la baja producción de estos se preparó una mezcla de los tres en proporción a su producción, por lo tanto la corriente EF hace referencia a la mezcla.

2.1.3 Corrientes obtenidas en planta piloto.

La obtención de las corrientes en planta piloto se da a partir del slurry UOPI (SUOPI), el cual se somete a tres procesos para mejorar su calidad: desasfaltado, hidrotratamiento y hidrogenación in situ.

2.1.3.1 Slurry Desasfaltado (SLD).

Como se mencionó anteriormente, el Slurry corresponde al producto líquido más pesado de la planta de craqueo catalítico, usado principalmente como diluyente de los fondos viscorreducidos en la preparación de combustóleo.

Para el presente estudio se tomó muestra de Slurry de la unidad FCC UOP I de la GCB, de la misma fecha del APC I para tener el mismo marco de referencia, la cual fue sometida al proceso Demex en la planta piloto de desasfaltado del ICP con el objetivo de analizar el impacto que tiene sobre la viscorreducción de fondos Demex el slurry desasfaltado (SLD). Este procedimiento se escogió ya que en estudios anteriores en donde se mezcla slurry UOP I con la carga a la viscorreductora, no se logró una reducción significativa de los rendimientos de coque por su contenido de asfaltenos.

En la Figura 2.2 se observa un esquema general del proceso para obtener el slurry desasfaltado en la planta piloto.

Figura 2.2 Obtención Slurry desasfaltado



El desasfaltado del Slurry se realizó siguiendo el procedimiento explicado en el anexo 3, con las siguientes condiciones:

Temperatura: 115-90 °C

Solvente / carga: 6.5

Composición del solvente: 23% i-butano, 68% n-butano y 4.4% propano

Parte del slurry desasfaltado (SLD) se utilizó para producir un slurry hidrogenado externamente en la planta piloto de hidrotratamiento unidad 700 del ICP.

2.1.3.2 Slurry Hidrogenado Externamente (SHDT).

Esta corriente corresponde al slurry de la UOP I desasfaltado y luego hidrotariado en la planta piloto de hidrotratamiento (Unidad 700) bajo las siguientes condiciones:

Temperatura: 350 °C

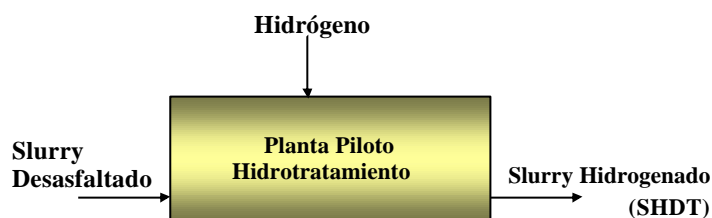
$$\text{LHSV} = 1 \text{ h}^{-1}$$

Tiempo de estabilización: 4 horas

Presión = 92 bar

Con el fin de evaluar la eficiencia del hidrotratamiento se seleccionaron las condiciones de operación de acuerdo a las condiciones típicas de hidrogenación del aceite desmetalizado (DMO) que es comúnmente usado como carga para la planta. En la Figura 2.3 se observa el esquema general del proceso usado para obtener el Slurry Hidrotratado en la unidad 700.

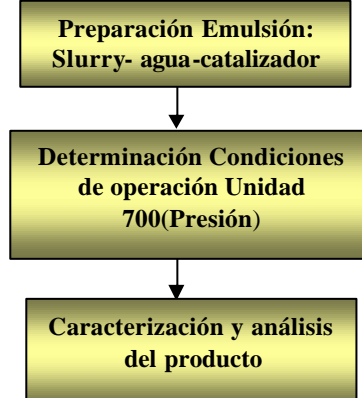
Figura 2.3 Obtención Slurry hidrotratado



2.1.3.3 Slurry hidrogenado *in situ*.

Adicionalmente al Slurry hidrogenado externamente (SHDT), se exploró una nueva alternativa de hidrogenación la cual se mencionó en el anterior capítulo. Con base en los datos bibliográficos, se realizó el siguiente procedimiento para obtener el slurry hidrogenado *in situ*.

Figura 2.4 Obtención Slurry hidrogenado *in situ*



Las pruebas realizadas para la preparación de la emulsión junto con la determinación de las condiciones de operación de la planta piloto se muestran en el Anexo 5. Cabe anotar que los criterios para la preparación de la emulsión están basados en las recomendaciones de la bibliografía para la estabilidad de la misma.

2.2 PREPARACIÓN DE LAS MEZCLAS FONDOS DEMEX – CORRIENTE INTERMEDIA

Como el objetivo del presente estudio es evaluar el impacto de las corrientes anteriormente mencionadas sobre la viscorreducción de los Fondos Demex, se prepararon mezclas con cada una de ellas a un mismo porcentaje como carga para la planta piloto de viscorreducción. Para la selección del porcentaje másico se tuvieron en cuenta dos criterios importantes: primero, la disponibilidad de la corriente en la refinería y segundo, los porcentajes sugeridos en la literatura. Así, aunque la literatura sugiere que porcentajes entre 10 y 20 % másico ^(8,30) son los de mejores resultados, esta cantidad excede la disponibilidad de cualquiera de las corrientes por lo tanto se decidió trabajar con el máximo porcentaje que permitiría la disponibilidad de las corrientes, el cual, es un 8% másico con respecto a la carga de Fondos Demex.

Para asegurar un mezclado adecuado, en el cual los componentes tengan un mayor contacto y se alcance la homogeneidad de la mezcla se seleccionó una temperatura de mezclado de 150°C bajo los siguientes criterios: **1.** A esta temperatura los Fondos Demex son lo suficientemente fluidos como para realizar una agitación con facilidad. **2.** A temperaturas más altas la pérdida de volátiles sería significativa y la tendencia a la oxidación de los componentes de la mezcla sería mayor.

2.3 CORRIDAS EN PLANTA PILOTO

Para las corridas en planta piloto se prepararon mezclas al 8% másico con cada una de las corrientes y un caso base. Este último corresponde al caso de referencia el cual es una corrida de Viscorreducción de Fondo Demex sin ningún otro componente a una condición de operación determinada. Esto con el fin de comparar el efecto del solvente (corriente) sobre la calidad y rendimiento del producto (fondos y naftas). En la Tabla 2.1 se muestran las cargas a utilizar y su correspondiente identificación.

Tabla 2.1 Cargas a viscorreducir en planta piloto

Identificación	Componente	
Caso base	FD	-
SLD	FD	Slurry desasfaltado
SHDT	FD	Slurry hidrotratado
SLI	FD	Slurry hidrogenado <i>In situ</i>
APC I	FD	Aceite pesado de ciclo normal
APC II	FD	Aceite de pesado de ciclo baja severidad
EF	FD	Extracto Fenólico

Cabe anotar que cada corrida se realizó por duplicado para asegurar la repetibilidad de la planta y la veracidad de los resultados. En el anexo 7 se encuentra una descripción general de la planta piloto de viscorreducción del ICP.

2.3.1 Calibración de la bomba.

La calibración de la balanza se realiza con el objeto de establecer las condiciones flujo, las cuales determinan el tiempo de residencia. La calibración de la bomba consiste en:

- ? Pesar un recipiente para la recepción de muestra.
- ? Fijar un desplazamiento de la bomba.
- ? Recoger la cantidad de carga bombeada en un lapso de tiempo establecido, a través de la válvula de purga y pesarla.
- ? Registrar el consumo de carga por medio de la diferencia de peso dada por la balanza.

? En el Anexo 8 se encuentran las gráficas de calibración de la bomba para cada una de las cargas a viscorreducir.

2.3.2 Verificación de la corrida en planta piloto.

Para realizar la verificación de una corrida se debe conocer:

- ? Peso neto de la carga procesada (Fondo Demex o mezcla).
- ? Peso de las naftas y de los fondos viscorreducidos.
- ? Peso del coque producido durante la reacción, hallado mediante la diferencia de peso entre el reactor antes y después de la corrida.
- ? Peso de los gases, determinado como el producto entre la densidad del gas por el volumen obtenido mediante el medidor de gas RITTER.

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

$$\% \text{ producto} = \frac{W_{\text{producto}}}{W_{\text{carga}}} \cdot 100 \quad [13]$$

W_{producto} : Peso del producto en gramos.

W_{carga} : Peso de la carga en gramos.

Después de determinar los rendimientos, se debe comprobar que el desbalance de materia esté entre un 95% y 105% para aceptar la corrida.

2.3.3 Análisis de repetibilidad y reproducibilidad de la planta piloto.

Es muy importante para este estudio que los resultados de viscorreducción en planta piloto sean similares al proceso a nivel industrial (planta Viscorreductora II-GCB), y que además los datos proporcionados por la planta piloto tengan un rango de repetibilidad aceptable. Para calcular la repetibilidad de la planta piloto, se comparan los rendimientos de los fondos de dos corridas sucesivas bajo las mismas condiciones.

Para analizar la reproducibilidad de la planta piloto de viscorreducción, ésta se opera bajo las mismas condiciones de temperatura y tiempo de residencia que la planta industrial (GCB) para el mismo día del muestreo del Fondo Demex utilizado. Luego, se comparan los rendimientos y los fondos viscorreducidos de la planta industrial (GCB), con los rendimientos y fondos obtenidos en planta piloto. En el Anexo 8 se presentan los resultados obtenidos para la repetibilidad y reproducibilidad de la planta piloto.

2.3.4 Determinación de la severidad máxima permisible por temperatura de reacción de los Fondos Demex.

Con el fin de determinar la máxima severidad permisible por temperatura, se realizó una serie de pruebas a nivel piloto, variando las temperaturas de reacción en un intervalo de 420-480°C y manteniendo el tiempo de reacción constante (el cual se fijó según el tiempo de reacción de la planta industrial, $t(\text{min}) = 1.2$). El intervalo de temperatura de reacción se estableció con base en el historial existente en el procesamiento de Fondos Demex por conversión térmica, el cual se trabaja a temperaturas por debajo de los 490°C, debido a que para un tiempo de residencia fijo, a temperaturas más elevadas la formación de coque se incrementa exponencialmente, reduciendo la eficiencia del proceso.⁽²⁵⁾ No se consideraron temperaturas inferiores a 420°C debido a que los rendimientos de los productos valiosos son muy bajos.

2.4 METODOLOGÍA DEL ANÁLISIS

Como el objetivo del estudio es conocer el efecto general de las corrientes donadoras en los rendimientos del proceso de viscorreducción a la máxima severidad permisible por temperatura del fondo Demex, se hizo énfasis en la comparación de los rendimientos de los productos del caso base y los de las mezclas pero sin dejar de lado los posibles beneficios que estas corrientes podrían tener sobre las propiedades fisicoquímicas y reológicas de los Fondos Demex.

Los rendimientos se evaluaron bajo una misma severidad para tener un mismo punto de referencia en el momento de compararlos. Además, se calculó el Delta V50 y Ganancia de Combustible N°2, parámetros que nos indican el ahorro de diluyente (ALC) bgrado para la preparación de un combustóleo dentro de las especificaciones de comercialización a partir de los fondos de cada una de las corridas.

Adicional al efecto que las corrientes donadoras podrían tener sobre la viscorreducción, se hizo un especial análisis de las corrientes slurry desasfaltado (SLD), slurry hidrotratado (SHDT) y slurry hidrogenado *in situ* (SLI), las cuales no son corrientes residuales típicas de refinería por lo tanto sus características y propiedades no son ampliamente conocidas.

En la Tabla 2.4 mostramos todas las pruebas de caracterización realizadas tanto a las corrientes individuales como a los productos de viscorreducción.

Tabla 2.2 Pruebas de caracterización

Análisis	Corrientes						Mezclas						Productos		
	FD	SDL	SHDT	SLI	APCII	EF	FD+SDL	FD+SHDT	FD+SLI	FD+APCII	FD+EF	FD+APCI	Fondos	Nafta	Gases
Gravedad API	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x		
Viscosidad	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x		
Densidad	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x		
Destilación GCD	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	
Cromatografía															x
Insolubles en C ₇	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x		
Insolubles en C ₅	x	x	x	x	x	x							x		
Azufre	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x		
Índice de Ref.	x	x	x	x	x	x									
Carbón micro	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x		
Metales(Ni,V,Fe)	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x		
SARA	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x			
Microactividad,		x	x												

3 ANÁLISIS DE RESULTADOS

En este capítulo, se presentan los resultados obtenidos para la evaluación de la adición de las corrientes intermedias al proceso de viscorreducción de los fondos Demex. Se inicia con una caracterización fisicoquímica y reológica de las corrientes en estudio y en particular de las corrientes intermedias (SLD, SHDT, SLI, EF, APC I y APC II) para identificar en ellas las características que puedan proporcionar beneficios al proceso de viscorreducción. Finalmente, se comparan los rendimientos y calidad de los productos de la viscorreducción del fondo Demex puro, que corresponde al caso base y de las mezclas de los fondos Demex con cada una de las corrientes.

3.1 CARACTERIZACIÓN DE LAS CORRIENTES EN ESTUDIO

3.1.1 Fondos Demex (FD).

El Fondo Demex usado para este estudio corresponde a la carga de viscorreductora de la GCB y sus características se muestran en la Tabla 3.1:

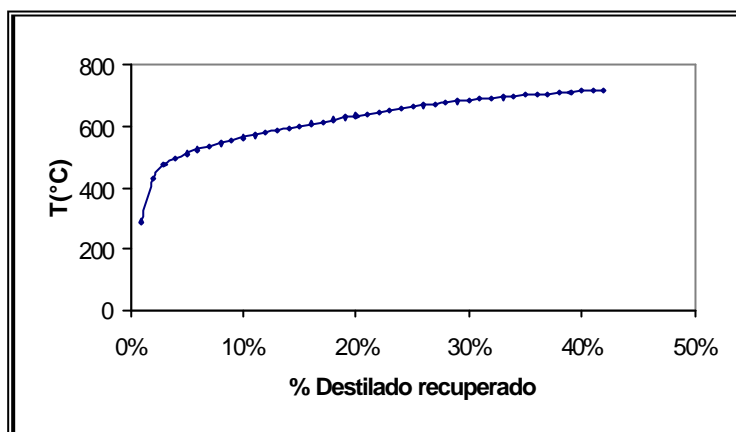
Tabla 3.1 Caracterización del Fondo Demex (FD)

Prueba	Resultado
Viscosidad 130 C, cP	29900
Viscosidad 140 C, cP	13700
Azufre Horiba % wt	2,71
Residuo carbón micro, % wt	28,14
Densidad a 15°C	1,0688
Insolubles en n-C ₅ , % wt	27,75
Insolubles en n-C ₇ , % wt	19,11
Nitrógeno básico, % wt	0,267
Gravedad API -	0,8

Como se puede observar en la Tabla 3.1, el FD es una corriente altamente viscosa, con gran contenido de azufre y tendencia a la formación de coque como lo muestra su elevado valor de residuo de carbón micro. Esta carga también se caracteriza por tener

altos puntos de ebullición como se muestra en la destilación simulada (Figura 3.1), en ella se observa que en este fondo menos del 5% del total destilado recuperado corresponde a gasóleos pesados (rango de ebullición entre 300 y 500°C), los cuales son la fracción mas susceptible a conversión a nafta y gases durante la viscorreducción.

Figura 3.1 Destilación simulada del fondo Demex



3.1.2 Corrientes obtenidas en plantas piloto.

La obtención de las corrientes en planta piloto se siguió de acuerdo a la metodología expuesta en el capítulo anterior. Las tres corrientes se obtienen a partir de la corriente original slurry UOP I (SUOPI) y son el SLD, SHDT y SLI, cuyas caracterizaciones se muestran en la Tabla 3.2.

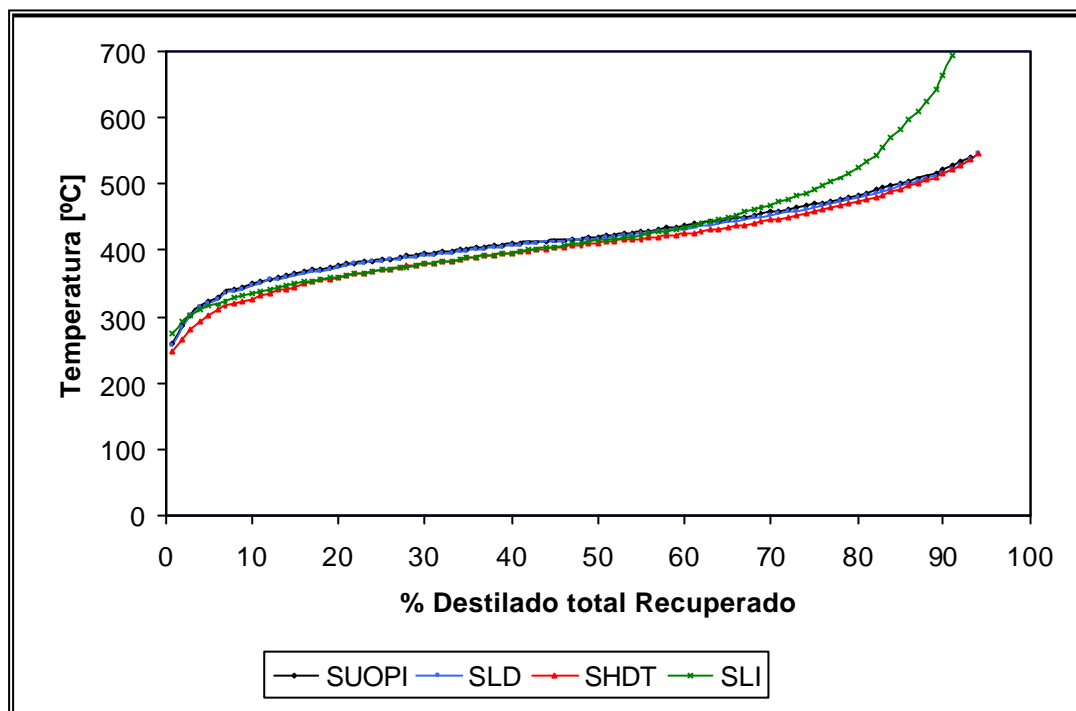
Tabla 3.2 Caracterización de las corrientes obtenidas en planta piloto

PRUEBA		SUOPI	SLD	SHDT	SLI	Prueba		SUOPI	SLD	SHDT	SLI
Estándar	Residuo de carbón,%m	5.91	3	0.57	2.2	Aromáticos	Fracción %m				
	Azufre Horiba,%m	1.2	1.2	0.4	1.4		Monoaromáticos	5.76	6.5	7.3	5.36
	Gravedad API	5.7	7.7	11.02	3.1		Diaromáticos	6.92	7.1	4.5	6.82
	Densidad a 15 °C	1.031	1.016	0.991	1.051		Triaromáticos	18.57	19.2	10.3	19.24
	Índice de ref.	1.595	1.580	1.548	1.626		Tetraaromáticos	17.98	18.5	9.5	19.58
							Viscosidad(50°C),cP	120	75	63	80
SARA	Fracción		%m			Metal	Viscosidad(100°C),cP	13	10	9	15
	Saturados	24.3	29.6	35.9	37.2		Níquel,ppm	5.4	1E-4	2.E-4	1.3E-4
	Aromáticos	61.1	61	58.6	62		Vanadio,ppm	1.25	6E-4	2.1E-4	2E-4
	Resinas	12.6	8.5	4.6	6.1		(Po)g	91.12	94.21	81.93	93
	Asfaltenos	1	0.9	0.9	1.2						

Como se puede observar en esta tabla, al comparar las tres corrientes SUOPI, SLD y SHDT, se evidencia una progresiva disminución de la aromaticidad del SUOP I, primero en el proceso de desasfaltado y luego en el proceso de hidrotratamiento, que se hace explícito tanto en la disminución del índice de refracción como en la densidad y se confirma con el análisis SARA que muestra una tendencia en la disminución de aromáticos y resinas. Estos cambios de aromaticidad afectan los valores del (Po)g, que indica la capacidad para mantener los asfaltenos en suspensión y de esta manera controlar la formación de coque durante la viscorreducción de la mezcla FD-corriente. De acuerdo con esto, el SHDT sería el menos efectivo en el control de la formación de coque, en comparación al SLD y el SLI que poseen un mayor (Po)g.

Otra propiedad importante es el residuo de carbón micro, ya que su disminución indica una menor tendencia a la formación de coque,. Como se observa en la Tabla 3.2, el residuo de carbón micro del SUPOI disminuye en un 50% después del desasfaltado (SLD) y en 90% en el hidrotratamiento (SHDT), explicado por la disminución de los asfaltenos y resinas; por lo tanto, las corrientes SLD y SHDT no contribuirán de forma significativa a la formación de coque durante la viscorreducción de las mezclas de cada una de ellas con FD, pero por otro lado, su contenido de saturados(fracciones livianas) proporcionará mayores rendimientos a nafta y gases(conversión) en dicho proceso. Por lo tanto, para conocer el aporte de fracciones livianas al mezclar cada una de las corrientes con el FD se realizó un análisis de la distribución de los puntos de ebullición de las corrientes. En la Figura 3.2, podemos apreciar las curvas de destilación simulada del SUOPI, SHDT, SHDT y el SLI en donde observamos que el 80% del destilado total recuperado de las corrientes están en el rango de punto de ebullición 300 y 500°C que corresponde a gasóleos pesados por lo tanto al adicionar estas corrientes al FD contribuirán al aumento en la conversión durante la viscorreducción.

Figura 3.2 Destilación simulada de las corrientes obtenidas en plantas piloto



Como el objetivo del proceso de desasfaltado e hidrotratamiento es mejorar la calidad del SUOPI se realizaron pruebas MAT para las corrientes SUOPI, SLD y SHDT donde se puede observar el progreso del SUOPI al ser desasfaltado y luego hidrotratado, al comparar su conversión en el proceso de craqueo catalítico con las otras dos corrientes. Aunque la conversión del SHDT está lejana a la de un DMOH, el cual es una carga típica de las unidades de craqueo catalítico a nivel industrial, se aprecia un significativo rendimiento en gasolina lo cual demuestra la posibilidad de mejora en la calidad del SUOPI.

Tabla 3.3 MAT de las corrientes obtenidas en planta piloto

Rendimientos en el Mat	DMOH	Corrientes		
		SUOPI	SLD	SHDT
Conversión, %v	80	31	29	40
GLP, %v	23.2	9.66	6.39	14.41
Gasolina, %v C5+	56.9	20.37	19	29.80
ALC, %v	18.3	20.43	21.03	23.90
Slurry, %v	11.3	49	50	36.20
Coque, %m	3.1	10	5.26	6.24

Para concluir el análisis fisicoquímico y reológico de las corrientes obtenidas en planta piloto se puede decir que, tanto el SLD, el SHDT y el SLI reúnen características adecuadas para el objetivo de nuestro estudio, como son bajo contenido de residuo de carbón (baja tendencia a la formación de coque) y menor concentración de contaminantes como Vanadio y Níquel, un considerable contenido de saturados que actúan como donadores de hidrogeno en el proceso de viscorreducción y un alto poder peptizante (Po)g, aunque en este aspecto el SHDT proporciona menos ventajas, por lo tanto, se espera que su efecto sobre la disminución en los rendimientos de coque sea menor.

3.1.3 Corrientes provenientes de muestreo de la GCB.

Las corrientes obtenidas en muestreo de la GCB son: APCI, APCII y EF. En la Tabla 3.4 se muestran las caracterizaciones de las corrientes.

Tabla 3.4 Caracterización las corrientes de muestreo de la GCB

PRUEBA		EF	APCI	APCII	Prueba		EF	APCI	APCII
Estándar	Residuo de carbón,%m	1.4	<0.1	<0.1	Aromáticos	Fracción	% m		
	Azufre Horiba,%m	0.47	1.1	1.2		Monoaromáticos	5.67	5.3	5.26
	Gravedad API	17.3	12.1	13.7		Dicromáticos	5.69	11.5	13
	Densidad a 15 °C	0.9504	0.9847	0.9738		Triaromáticos	8.33	24.3	23.82
	Índice de refracción	1.5304	1.5898	1.5716		Tetraaromáticos	6.23	3.6	4.31
						Viscosidad(50°C),cP	130	62	60
SARA	Fracción	% m				Viscosidad(100°C)cP	80	8	9
	Saturados	43.2	27.4	29.1	Metal	Níquel,ppm	0.1	7.3E-5	4.8E-5
	Aromáticos	51.3	68.9	67.8		Vanadio,ppm	0.3	2.8E-5	1.3E-5
	Resinas	4.7	1.8	2.2		Hierro,ppm	0.8	0.2	0.2
	Asfáltenos	0	0	0		(Po)g	81	87	86

De la tabla anterior, se puede decir que estas corrientes al igual que las obtenidas a partir del SUOPI podrían ser benéficas en el proceso de viscorreducción de fondos Demex, porque cumplen con características como ausencia total de asfaltenos y altos valores de (Po)g. Adicionalmente a la capacidad estabilizante, representada por el (Po)g, la acción como donadores de hidrógeno de las corrientes más saturadas puede contribuir de forma significativa en la disminución de los rendimientos de coque.

3.2 CARACTERIZACIÓN DE LAS MEZCLAS FONDOS DEMEX – CORRIENTE INTERMEDIA

En esta sección se realiza un análisis de las propiedades fisicoquímicas y reológicas de las mezclas del FD con cada una de las corrientes en estudio (SLD, SHDT, SLI, APCI, APCII y EF), para lo cual se efectuaron las mismas caracterizaciones realizadas al FD puro. En la Tabla 3.5 se muestran los resultados obtenidos para cada una de las mezclas y se comparan con respecto al FD puro(caso base).

A partir de los valores reportados en la tabla 3.5 para el de residuo de carbón se puede calcular una disminución del 5% con EF y 6% con los APC's y SLD , lo cual indica una disminución en la tendencia a la formación de coque de estas mezclas con respecto al FD. La corriente con menor impacto sobre el residuo carbón es el SLI, que sólo lo disminuye en un 2%, esto concuerda con el mayor contenido de asfaltenos de esta corriente.

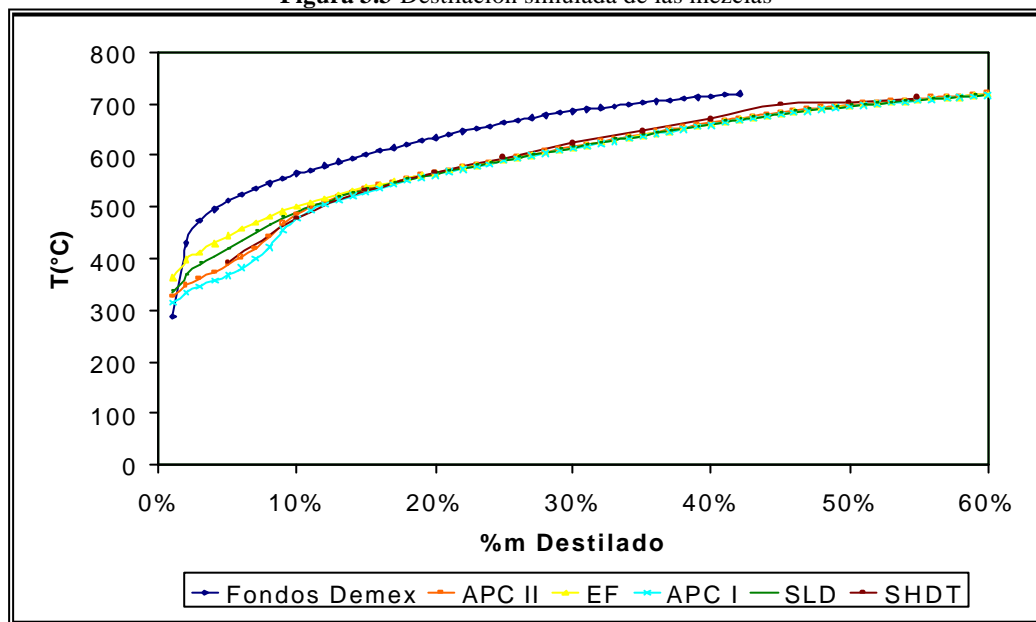
Tabla 3.5 Caracterización de las Mezclas

Prueba	FD	Mezclas					
		FD+EF	FD+SLD	FD+SHDT	FD+APCI	FD+APC2	FD+SLI
Viscosidad 120 C, cP	29900	9450	5320	9560	4860	3970	6500
Viscosidad 140 C, cP	13700	4310	3010	3370	2670	2330	3530
Azufre leco,% wt	2,71	2.5	2.6	2.7	2.6	2.4	2.3
Residuo carbón Micro,%wt	29,14	27.35	27.31	27.94	27.25	27.21	28.62
Densidad a 15°C	1,0678	1.0545	1,0498	1.0513	1.0561	1,0529	1.0624
Insolubles en n-C ₅	27,75	26.03	25.09	26.4	27.09	27.04	27.6
Insolubles en n-C ₇	19.11	17.6	17.59	17.45	17.4	17.79	17.09
Nitrógeno básico	0.267	0.27	0.23	0.227	0.233	0.24	0.25
Gravedad API -	0,8	2.6	3.2	3.1	2.4	2.8	1.6
V50	50.58	48.88	47.94	47.81	47.78	47.43	47.16

Adicional a la reducción del residuo de carbón, la inclusión de estas corrientes aporta una cantidad significativa de saturados con rangos de ebullición más bajos; por lo tanto, se presenta una disminución en la distribución de los puntos de ebullición de

las mezclas del FD con la corriente evaluada como se observa en las curvas de destilación simulada de las mezclas (Figura 3.3). En esta figura, se evidencia un aumento en el contenido de gasóleos pesados (200-500°C) en las mezclas, esto es producto de la aditividad de los gasóleos presentes en el FD y los presentes en la corriente

Figura 3.3 Destilación simulada de las mezclas



Además de los beneficios ya mencionados, la adición de las corrientes al FD genera una considerable reducción de la viscosidad de la carga a la viscorreductora facilitando su transporte y manipulación en el proceso. En este aspecto el SLD y los APC's son los de mayor efecto por ser las corrientes menos viscosas.

3.3 CORRIDAS EN PLANTA PILOTO

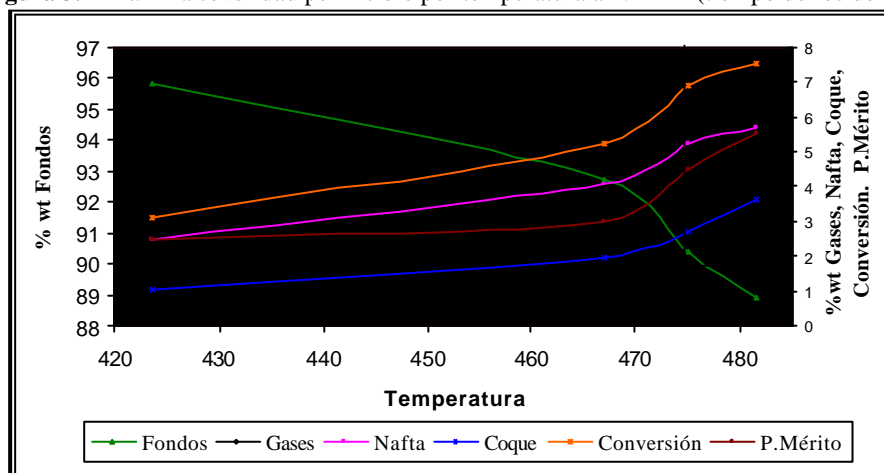
En esta parte del estudio, se evalúa en la planta piloto de viscorreducción el efecto de la adición de las corrientes al FD sobre los rendimientos y calidad de los productos para lo cual se tomo como caso base la viscorreducción del FD puro. En primer lugar, se determinaron las condiciones de operación a las que se realizó la evaluación de las

diferentes corrientes, para esto se estableció un tiempo de residencia de 1.2 minutos (condición de operación obtenida de la Planta Viscosreductora II de la GCB) y se determinó la máxima severidad permisible por temperatura del FD.

3.3.1 Determinación de la máxima severidad permisible por temperatura del FD.

La máxima severidad permisible se determinó fijando el tiempo de residencia (1.2 minutos) y variando la temperatura de reacción. En la Figura 3.4 se muestran los resultados de las corridas 74, 85, 88 y 89 realizadas con FD a 424, 482, 467 y 475°C respectivamente.

Figura 3.4 Máxima severidad permisible por temperatura a 1.2 min (tiempo de residencia)



De acuerdo a la figura anterior la máxima temperatura permisible es 475 °C porque es a esta temperatura donde se evidencian las máximas pendientes principalmente para la prueba mérito y la conversión, lo cual indica que a partir de este punto la tendencia en la formación de coque y la inestabilidad de los fondos tiende a aumentar de forma crítica.

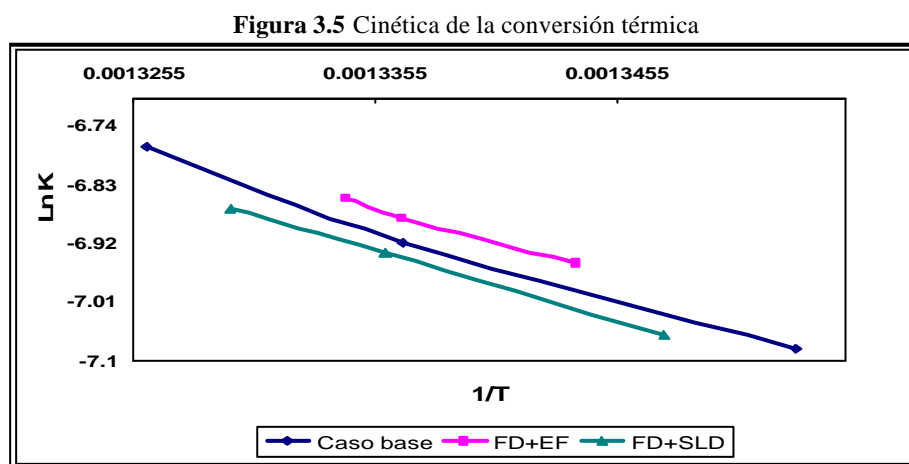
Por lo anterior, las condiciones seleccionadas como caso base para realizar la evaluación de las corrientes es $T = 475\text{ }^{\circ}\text{C}$ y un tiempo de reacción 1.2 minutos que corresponde a la corrida 89 en planta piloto.

3.3.2 Viscorreducción de las mezclas FD –corriente intermedia.

Las corridas en planta piloto se llevaron a cabo de acuerdo al procedimiento descrito en la metodología. Los resultados de la calibración de la bomba y los balances de masa detallados de todas las corridas realizadas se encuentran en el anexo 7.

3.3.2.1 Cinética de la conversión térmica.

Como se mencionó en el fundamento teórico, para los procesos de craqueo térmico se asume una cinética de primer orden, por lo tanto, la constante cinética, k , se expresa de acuerdo a la ecuación [1]. Con base en esto, para el cálculo de la energía de activación del FD (caso base) y de las mezclas con EF y SLD, se hallaron las constantes k para diferentes temperaturas a un mismo tiempo de residencia ($t=1.2\text{min}$), obteniéndose las graficas de la figura 3.5, donde se puede observar la tendencia lineal entre $\ln k$ y $1/T$.



Aplicando la ecuación de Arrhenius [2] se hallaron los valores de 97, 88 y 90 kJ/mol para las energías de activación, E_a , del caso base y las mezclas FD+EF y FD+SLD

respectivamente, por lo tanto la adición de corrientes como el EF y el SLD promueve la conversión al disminuir el valor de E_a con respecto al caso base.

3.3.2.2 Rendimientos de las corridas en planta piloto.

Los rendimientos de las corridas se analizaron a partir de los balances de masa de cada una de ellas. Estos balances, se sometieron a corrección por medio de la destilación simulada de los fondos y las naftas para calcular la conversión.

En Tabla 3.6 se puede apreciar la significativa disminución en los rendimientos de coque de todas las mezclas, excepto la del SHDT, respecto al caso base. Esta reducción permite aumentar el ciclo de operación de la planta ó trabajar bajo condiciones de mayor severidad, obteniendo un fondo menos viscoso y por consiguiente un mayor ahorro de diluyente en la elaboración del combustóleo. Los resultados presentados para el EF confirman la hipótesis de la sinergia entre el poder de solvencia y la capacidad donadora de hidrógeno, ya que a pesar de tener un poder peptizante menor que las demás corrientes proporciona una disminución de coque igualmente significativa, debido a su capacidad donadora de hidrógeno,

Tabla 3.6 Rendimientos en la planta piloto

Corriente	% Gases	%Nafta	%Fondos	%Coque	%Disminución de coque respecto al caso base
Caso Base	1.64	5.23	90.37	2.75	
EF	1.27	5.85	90.86	2.03	26
SLD	1.28	5.26	91.39	2.06	26
SHDT	1.23	5.7	90.22	2.85	-
APC I	0.98	5.08	91.83	2.11	23
APC II	1.12	5.61	91.53	1.73	38
SLI	1.33	7.11	89.64	1.92	30

Adicional a la reducción de coque, en la Tabla 3.7 se puede observar un aumento en la conversión; ésta se calcula a partir del fraccionamiento de las destilaciones

simuladas de los fondos y las naftas en tres cortes (510°C+, 200-510°C y 60-200°C), y su valor será el resultado por la suma de las naftas, gasóleos y gases.

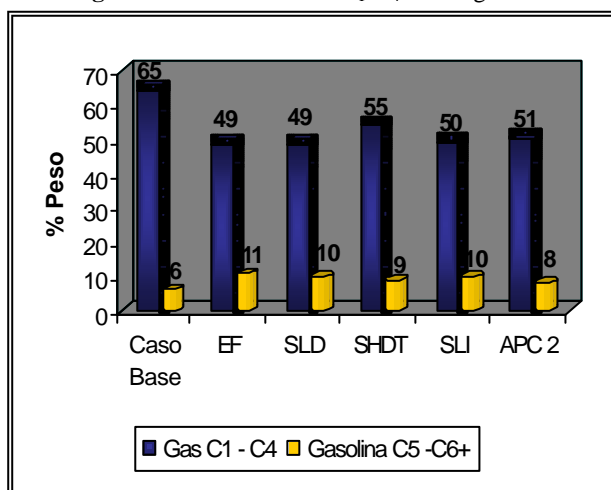
Tabla 3.7 Rendimientos corregidos de las corridas en planta piloto

Corriente	Fondos 510°C+ % m	Gasóleos(200- 510) % m	Naftas(60- 200°C) % m	Gases % m	Coque% m	Conversión % m
Caso Base	83	9.13	0.9	1.64	2.75	6.26
EF	66	25	1.6	1.26	2.03	17
SLD	61	24	2	1.28	2.06	15
SHDT	64	26	1.73	1.22	2.86	18
APC I	60	27	2.1	1.24	1.70	19
APC II	61	28	1.95	1.12	1.73	18
SLI	62	22	2.87	1.33	1.92	16

3.3.2.3 Análisis por cromatografía de los gases de reacción.

Las cantidades de C₁-C₄, presentes en los gases, proporcionan un indicativo del grado de craqueo de la carga. En la figura 3.6, se aprecia que al adicionar las corrientes al FD hay una menor producción de C₁ -C₄ durante la viscorreducción, lo cual significa que ocurrió un mayor control en las reacciones craqueo térmico, esto explica los menores rendimientos de coque y abre la posibilidad de trabajar estas cargas a más altas severidades. Igualmente, se observa un aumento en la conversión a gasolina de las mezclas respecto al caso base.

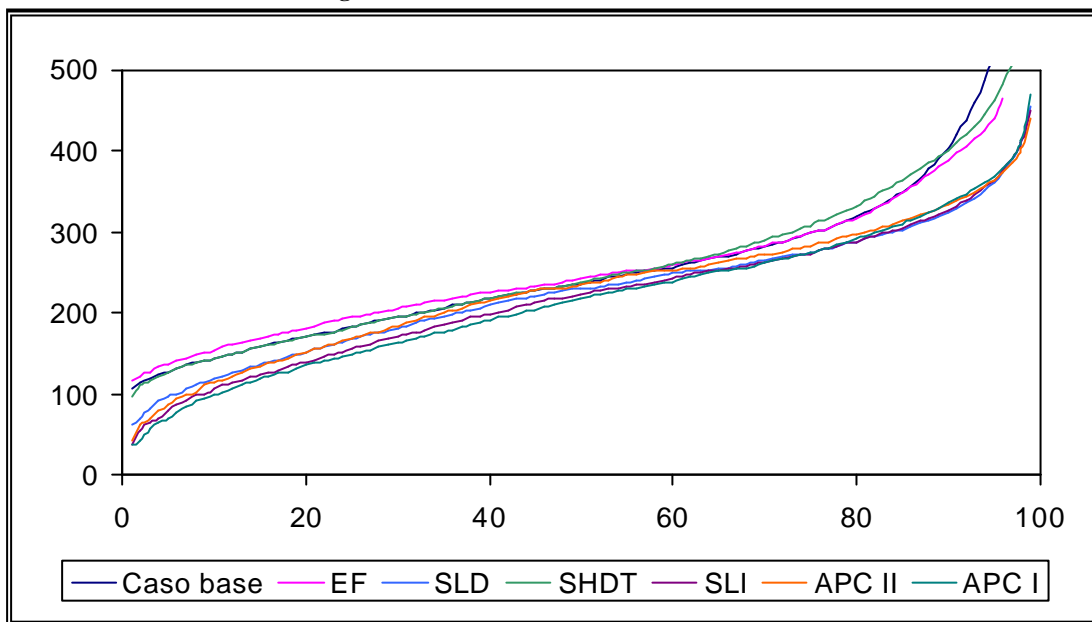
Figura 3.6 Contenido de C₁-C₄ en los gases



3.3.2.4 Análisis de la destilación simulada de las naftas

En la Figura 3.7 se muestra la destilación simulada de las naftas para el FD y para las mezclas con cada una de las corrientes.

Figura 3.7. Destilación simulada de las naftas



De la figura anterior, se puede observar que la distribución de los puntos de ebullición del caso base y las mezclas con EF y SHDT tienen un comportamiento similar presentando mayores puntos de ebullición que las naftas producidas con APC, SLI y SLD. Esto se puede observar en la tabla 3.8 donde se muestra la distribución de los diferentes cortes según el punto de ebullición.

Tabla 3.8 Cortes presentes en las naftas

CORTES	Caso base	EF	SHDT	APCII	SLD	SLI
IBP - 60.0 Nafta 1,%m	0	0	0	2	1	2.5
60.0 - 107.0 Nafta 2,%m	1,5	0,5	1.3	7.1	6.5	8.3
107.0 - 152.0 Nafta 3,%m	12	9,5	11.5	11	13	14
152.0 - 199.0 Nafta 4,%m	18,9	17,7	18.8	15	17	17
199.0 - 249.0 Kero ,%m	23,9	26,2	22.6	23.23	24.1	23
249.0 - 315.0 ACPM Liviano,%m	23,6	26	22	28.3	27	24
315.0 - 371.0 ACPM Pesado,%m	8,1	8,6	9.6	10	8	7.5
371.0 - 427.0 Destilado liviano	4	6,2	6.5	2	1	3
427.0 - 482.0 Destilado medio	2,4	2,3	3.4	0.5	0.2	0.1
482.0 - 565.0 Destilado pesado	2,5	1,6	2.6	0.2	0	0
Punto final de ebullición, °C	550	553	539	495	500	496

En esta tabla se puede apreciar un considerable incremento en el porcentaje de naftas con bajo punto de ebullición (entre 60 y 107°C) en la conversión de las cargas APCII, SLD y SLI y una disminución en la presencia de destilados. De acuerdo a lo anterior la adición del APC II, SLI y SLD al FD orienta la conversión hacia naftas más livianas (de bajo punto de ebullición).

3.3.2.5 Caracterización fisicoquímica de los fondos viscorreducidos.

La calidad de los fondos es indispensable para evaluar los beneficios que las corrientes aportan al proceso de viscorreducción. En la tabla 3.9 se muestran las principales caracterizaciones realizadas para cada fondo que por conveniencia se nombran de acuerdo a la corriente adicionada.

La calidad de los fondos es evaluada a partir de propiedades como la viscosidad, contenido de azufre y residuo de carbón, que aseguran la preparación de un combustóleo estable y dentro de especificaciones de comercialización. Como se observa en la Tabla 3.9, el residuo de carbón disminuye para los fondos producidos por las mezclas con respecto al fondo del caso base. Esto significa, que la formación de sedimento durante el transporte y almacenamiento del combustóleo producido a partir de éstos será menor.

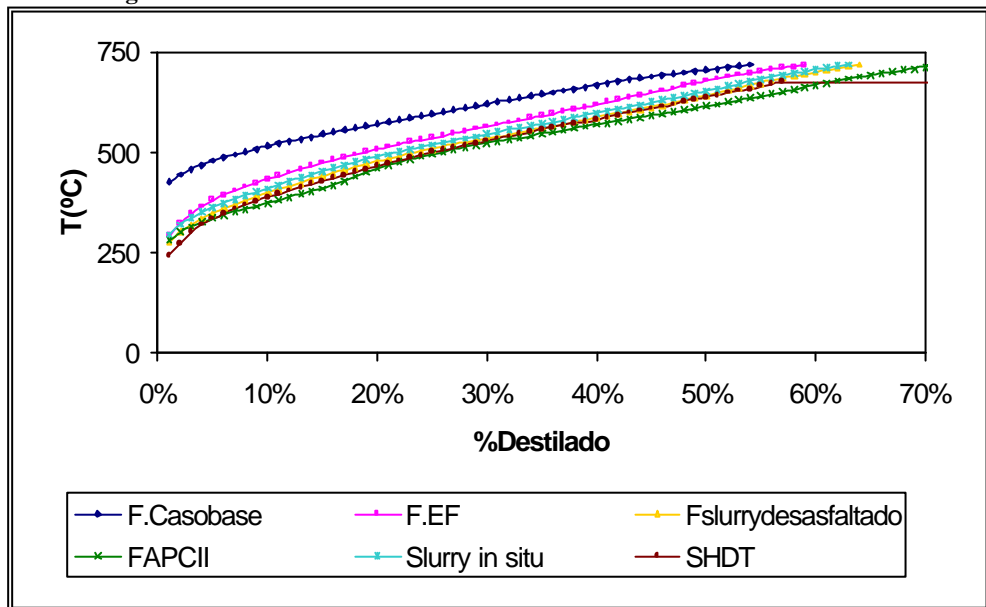
Tabla 3.9 Caracterización de los fondos viscorreducidos

Prueba	Caso base (FD)	EF	APCII	APC I	SLD	SHDT	SLI
Densidad a 15 °C,g/ml	1,0688	1.0656	1,0585	1.0584	1,0529	1,0608	1,0705
Gravedad API	0,8	1,2	2,1	2.3	2,8	2.3	0,6
Punto de ablandamiento,°C	68	65	61	62	64	63	63
Viscosidad a 120 °C, cP	10400	5350	1100	1150	965	1640	2950
Residuo de carbon ,%m	32.76	31.33	30,93	30.21	27,79	30,79	31,45
Azufre %m	2.15	2,4	2,31	2.4	2,7	2.4	1,85
V50	47,91	46.83	44,59	44.7	43.61	44,66	45.76
Delta V50	2.67	2.05	2.91	2.81	4.33	3.15	1.4

Adicional a la reducción del residuo de carbón en los fondos, se evidencia una notoria disminución en la viscosidad de éstos, especialmente para los fondos con SLD y

APC's las cuales tienen mayor efecto diluyente. Esta disminución en la viscosidad, representa un ahorro en la cantidad de diluyente (ALC) necesaria para la preparación del combustóleo(ver figura 3.10). La menor viscosidad de los fondos, se explica por la presencia de fracciones más livianas como se aprecia en la figura 3.8 de la destilación simulada de éstos. En esta figura se puede observar que las fracciones de gasóleos entre 200 y 500°C es mayor para los fondos de las mezclas que para el caso base,

Figura 3.8 Destilación simulada de los fondos viscorreducidos



3.3.2.6 Estabilidad de los fondos.

Uno de los criterios igualmente importante para establecer la calidad de los fondos es determinar la estabilidad de éstos. Por lo tanto, para este estudio se realizó la prueba mérito y titulación de Heithaus cuyos resultados se muestran en la tabla 3.10.

Tabla 3.10 Estabilidad de los fondos viscorreducidos

FONDOS	Criterio de estabilidad						
	Pmérito	F _{rmax}	C _{min}	Pa	P	Po	IC
Caso base	4.5	0.42	1.22	0.58	1.82	0.76	0.47
SLI	6	0.60	0.54	0.40	2.87	1.73	0.74
SHDT	5	0.60	0.43	0.39	3.32	2.00	0.92
EF	5.5	0.57	0.46	0.43	3.16	1.81	0.92
APC II	5.6	0.57	0.36	0.43	3.73	2.13	1.17
APC I	5.7	0.51	0.37	0.48	3.67	1.90	1.29
SLD	5	0.57	0.42	0.43	3.38	1.94	1.02

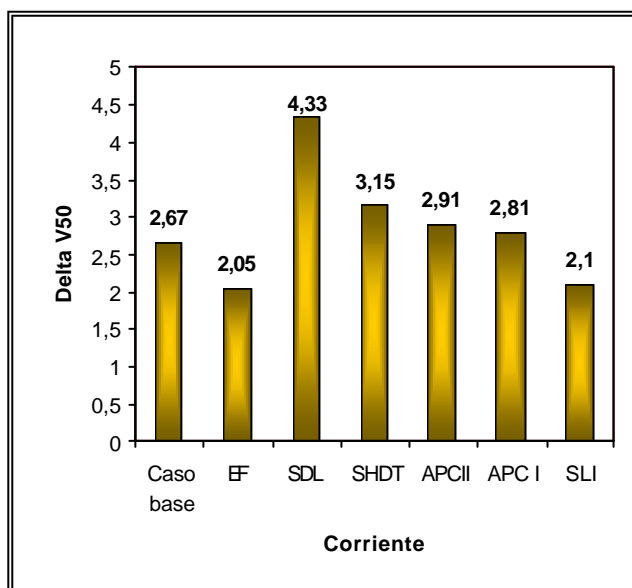
La disminución de la estabilidad de los fondos que indica la prueba merito, se puede explicar por la menor cantidad de asfaltenos peptizables con lo indica el Pa, pero esto es compensado con un mayor poder de solvencia de los maltenos (Po) por lo tanto aumenta el factor de compatibilidad global (P) del sistema, lo que predecir que estos fondos serán estables bajo condiciones de alta severidad.

3.3.3 Delta V50.

Como el principal objetivo de la viscorreducción es reducir la viscosidad de la carga, uno de los criterios para evaluar su efectividad es mediante el cálculo del delta V50 como se describe en el fundamento teórico. En la Figura 3.9 se muestra cómo varía este valor para cada una de las corrientes:

Figura 3.9 Delta V50 de las mezclas

De esta figura cabe resaltar el mayor delta V50 del SLD el cual bajo la severidad evaluada alcanza una mayor disminución en la viscosidad respecto al caso base, lo cual indica un aumento en la efectividad de la viscorreducción mientras que con las otras corrientes sobre todo los la EF se debe trabajar a



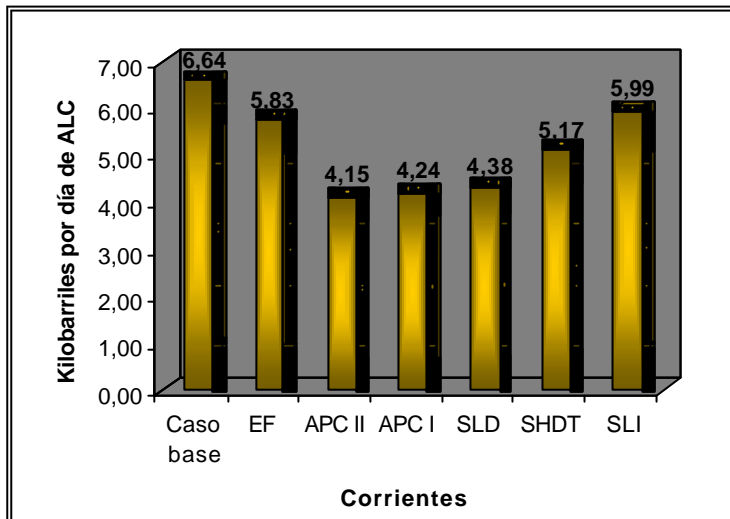
mayores severidades para alcanzar un mayor delta y por ende una mejora en la efectividad.

3.3.4 Ganancia de combustible No.2.

Uno de los criterios de mayor importancia para evaluar las alternativas que surgen a partir del uso de las corrientes es el cálculo del ahorro de diluyente (ALC) requerido para la producción de combustóleo dentro de las especificaciones de viscosidad del mercado (Combustóleo 300 sSf)², y el beneficio económico que esto representa.

En la figura 3.10 se puede apreciar una clara disminución en el consumo de ALC, principalmente para las mezclas de FD con los APC's y el SLD, con los cuales se alcanzan una reducción de hasta el 37% con respecto al caso base. El beneficio

Figura 3.10 Consumo de ALC para la preparación del Combustóleo



económico alcanzado se muestra en la Tabla 3.12, en la cual se aprecia la diferencia en el consumo de ALC en Kilobarriles por día (KPD) con respecto al caso base y de acuerdo con esto se calcula el ahorro económico.

² Segunts Saybolt Furol corresponde a la viscosidad cP/3.15

Tabla 3.11 Beneficio económico por ahorro de diluyente ALC

Carga	Diferencia consumo de ALC(KBPD)	Beneficio económico US\$/año por barril cargado a la viscorreductora
EF	0.81	389
APC II	2.5	1216
APC I	2.4	1168
SLD	2.23	1085
SHDT	1.47	316
SLI	0.65	715

Como se puede observar en la tabla 3.11, las corrientes que proporcionan mayor ahorro son los APC's y el SLD, no obstante, al evaluar su aplicabilidad industrial éstas enfrentan limitaciones, por un lado, los APC no tienen una total disponibilidad en la refinería por lo tanto su uso estaría condicionado a cambios en las unidades de craqueo catalítico y por otro lado el uso del SLD implicaría un proceso adicional para el tratamiento del SUOPI. Estas limitaciones no las presenta los EF, que aunque bajo la condición de operación evaluada alcanza un menor ahorro de diluyente que las dos corrientes anteriores, esto puede ser superado por la posibilidad del aumento en la severidad del proceso de viscorreducción.

CONCLUSIONES

- ? Se determinó que la adición de corrientes intermedias como los Extractos Fenólicos (EF), Aceite Pesado de Ciclo (APC), el Slurry desasfaltado (SLD) y el Slurry hidrogenado *in situ* (SLI) a la carga Viscorreductora II proporcionan beneficios al proceso de Viscorreducción porque disminuyen los rendimientos de coque y cambian el comportamiento reológico de los fondos mejorando su calidad y facilitando su manipulación.
- ? La corriente más adecuada para mejorar el proceso de viscorreducción son los Extractos Fenólicos (EF), porque tienen la propiedad de controlar las reacciones de craqueo en la viscorreducción sin necesidad de un procesamiento adicional, obteniendo productos de mejor calidad y generando así beneficios económicos en el ahorro de diluyente.
- ? Los APC's a pesar de proporcionar amplios beneficios tanto en la reducción de coque como en el ahorro de diluyente, no es una corriente que esté actualmente en total disponibilidad por lo tanto su uso estaría condicionado a cambios en las unidades de craqueo catalítico.
- ? El Slurry desasfaltado (SLD) aportar considerables beneficios tanto económicos como operacionales al proceso de viscorreducción pero su utilización inmediata implicaría la implementación del proceso desasfaltado para slurry (SUOPI). No obstante, se genera la posibilidad de reutilizar corrientes residuales como el slurry (SUOPI) mejorando su calidad y permitiendo su reintegración al esquema de refinación.
- ? El Slurry hidrotratado (SHDT) aunque demuestra una mejora en la calidad de una corriente residual como el slurry, no proporcionó beneficios significativos en el

proceso de viscorreducción. Esto debido a la redistribución del hidrógeno durante el proceso de hidrotratamiento, haciéndolo menos activo.

- ? En el proceso de hidrogenación *in situ* aunque no se logró la hidrogenación esperada, se obtuvo un producto lo suficientemente aromático con un gran poder de solvencia que ofrece grandes beneficios en la reducción de coque. Sin embargo, su obtención implica procesos con elevados costos operacionales.

RECOMENDACIONES

1. Evaluar la viscorreducción de mezclas fondos Demex –Extractos fenólicos a menores concentraciones para evitar exceder la capacidad instalada de Viscorreductora II y establecer la máxima severidad permisible por temperatura de esta mezcla.
2. Estudiar el impacto de procesar la mezcla Fondos Demex-Extractos fenólicos sobre todo el esquema de refinación y realizar una evaluación técnico económica completa para conocer el beneficio de esta tecnología.
3. Analizar la reutilización de corrientes residuales por medio de procedimientos de mejoramiento como desasfaltado e hidrogenación sobre otros procesos de refinación.
4. Realizar un estudio que permita establecer las condiciones de operación de la hidrogenación *in situ* de residuos como el Slurry.

BIBLIOGRAFÍA

1. ARAI, Kunio; ADSCHIRI, Tadafumi and WATANABE, Masaru. Hydrogenation of hydrocarbons through partial oxidation in supercritical water. *Ind. Eng. Chem. Res.*, 2000, 39, 4697 - 4701.
2. BODUSZYNSKI, M, et al. Composition of heavy oil petroleum: 2. Molecular characterization. *Energy & Fuels*, 1998, Vol.2, No. 5, 597 –611.
3. CARRILLO, J.A. Química y tecnología de la síntesis petroquímica. Bucaramanga, 1999, 40 –47.
4. CARRILLO, J.A. y PANTOJA, E.F. Estudio de optimización de procesamientos de fondos del barril estableciendo las condiciones ideales de operación para diferentes variables del proceso. *ICP –Ecopetrol*, Bucaramanga, 1999, 63 –69.
5. CARRILLO, J.A y PANTOJA, E.F. Procesamiento del fondo del barril. *ICP –Ecopetrol*, Bucaramanga, 1999, 11 –17, 57 –87.
6. CECILE, N. And FLORA, T. Hydrodesulfurization of Cold Lake diesel fraction using dispersed catalysts: influence of hydroprocessing medium and source of H₂. *Energy & Fuels*, 1988, 12, 598 –606.
7. CHAPARRO, M. Avances tecnológicos en el mejoramiento de crudos pesados y de residuos. Centro de investigación, promoción y desarrollo, ICP. 1997, 7 –10.
8. CHOI, Byung C.; GROSS, Benjamin and MALLADI, Malava. US. Pat. No. 4.615.791. Oct.7, 1986.
9. DEL BIANCO, A. Et al. Thermal cracking of petroleum residues: 2. Hydrogen donor solvent addition. *FUEL*, 1993, 72, 81 –85.
10. División de Procesos y Productos No Catalíticos –PNC. Evaluación de crudos pesados: Optimización del procesamiento de fondos en GCB, Demex, Viscorreducción y Unibon. Bucaramanga, 2002.
11. División de Procesos y Productos No Catalíticos –PNC. Optimización operacional de la planta viscorreductora II –GCB. Bucaramanga, 2002.
12. ESTUPIÑÁN, L.A; NUNCIRA A. Montaje y puesta en marcha de un equipo discontinuo a alta presión para el estudio de catalizadores de hidrotreatmento: estudio comparativo de catalizadores convencionales modificados en su fase activa con Pt. Bucaramanga, Tesis de grado, 1997, UIS.

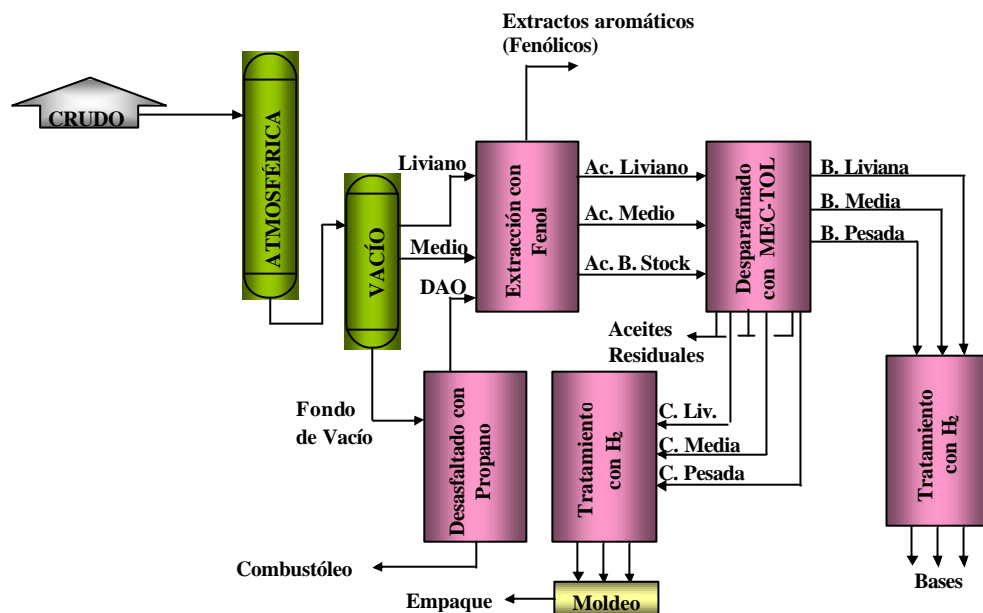
13. FLORA, T. Upgrading heavy oil/bitumen emulsions via in situ hydrogen generation. *Fuel Chemistry*, 1998, 216, 22 –27.
14. FRIDAY, R.; RETTGERT, Phillip and GOLDSTEIN, Randall. Process and apparatus for upgrading hydrocarbon feeds containing sulfur, metals and asphaltenes. US. Patent No. 6.183.627., Feb. 6, 2001.
15. GARZON, L.G. Determinación de la orientación del consumo de hidrógeno en la reacción de viscorreducción de fondos de vacío, asistida por la generación de hidrógeno “in situ”. Tesis de maestría, UIS, Bucaramanga, 2001.
16. HUS, Martín. Visbreaking process has strong revival. *Oil & Gas Journal: Technology*. 1981, Apr. 13, 109 –120.
17. JAIMES, E. y NUNCIRA C.A. Evaluación cuantitativa de algunos aditivos anticoque en el proceso de viscorreducción de fondos Demex. Bucaramanga, Tesis de grado, 1993, UIS.
18. KEISKI, R.G. and DESPONDS, O. Kinetics of the water –gas shift reaction over several alkane activation and water –gas shift catalysts. *Applied Catalysis A: General*. 1993, 101, 317 – 338.
19. KRICHKO, A.A and MALOLETNEV, A.S. Hydrogenation upgrading of heavy oil residues. *Processing Technology*, 1991, 31, 1513 –1516.
20. LEON, Vladimir. Nuevos enfoques sobre la visión molecular de un crudo pesado. *Visión Tecnológica*, 1995, 5, No. 2, 131 –136.
21. LOPEZ, J. And PASEK, E. Dispersed group VIB metal sulfide catalyst promoted with group VIII metal. US. Patent No. 4.824.821. Apr. 25, 1989.
22. MCKETTA, J. *Encyclopedia of Chemical Processing and Design*. 1979, 10, 5 – 17.
23. MANAPOV, E.; ISHKILDIN, A. and AKHMETOV, A. Hydrovisbreaking petroleum resids. *Chemistry Technology of fuels and oils*, 1997, 3, No. 5, 251 – 253.
24. PANTOJA, F. Determinación de la velocidad de coquización en hornos de craqueo térmico. *Revista, CODICID*, 2000, 1.
25. PICON, H.J. Manual de operación Planta Piloto de coquización, viscorreducción y pirólisis. División de Procesos No Catalíticos –PNC. ICP –Ecopetrol, 2001.

26. RANKEL, Lillian A. Using CO/Water to hydroprocess aromatic containing feeds. *Energy & Fuels*. 1992, 6, 826 –830.
27. SCHABRON, J.; PAULI, A and ROVANI, J. Free solvent volume correlation with pyrolytic coke formation. *Preprints Symposia*, 2001,46, No. 2, 99 –103.
28. SHELL. Thermal cracking processes course. *Ecopetrol*, 2002.
29. BAKSHI, A.A. and LUTZ, I.H. Adding hydrogen donor to visbreaking improves distillate yield. *Oil and Gas Journal: Technology*, 1987, 84 –87.
30. DEL BIANCO, A; et al. Thermal cracking of petroleum residues: 3. Technical and economic aspects of hydrogen donor visbreaking. *FUEL*, 1995, 74, No. 5, 756 –760.
31. LANGER, A.W.; et al. Hydrogen donor diluent visbreaking of residua. *I&EC, Process Design and Development*, 1962m 1, No. 4, 309 –312.

ANEXO 2. PLANTA DE PARAFINAS Y LUBRICANTES DE LA GCB

La planta de parafinas hace parte del grupo de plantas petroquímicas de la GCB y tiene como fin producir bases lubricantes (Figura A2). La planta está diseñada para garantizar la producción de bases livianas, medias y pesadas (brighth stock), así como también cera liviana, media y microcristalina, asfalto y aceite residual.

Figura A-2. Planta de parafinas GCB



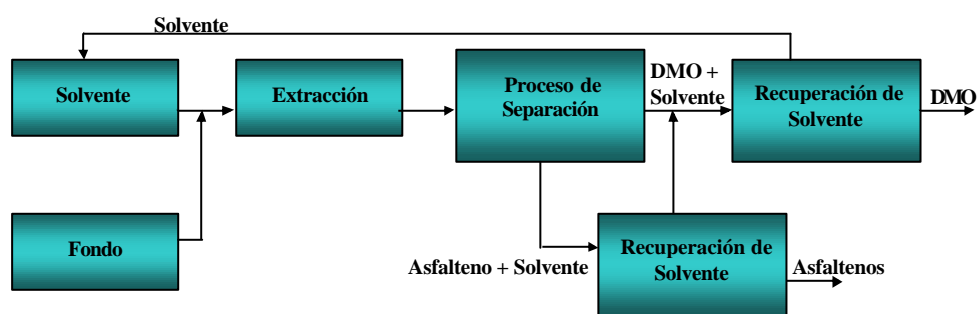
La unidad de extracción con fenol procesa alternadamente destilados livianos, medios y aceite desasfaltado (DAO), con el fin de mejorar el índice de viscosidad y la resistencia a la oxidación, además de disminuir la tendencia a formar depósitos carbonosos de las bases lubricantes. Esta unidad consiste en una extracción líquido – líquido, donde el fenol (solvente polar de baja temperatura de ebullición) extrae el material aromático y nafténico del aceite de carga y produce un refinado de tipo parafínico con un alto índice de viscosidad. El extracto liviano corresponde a la fracción soluble en el fenol, y por lo tanto, es un residuo altamente aromático.

ANEXO 3. UNIDAD DEMEX

Los procesos de limpieza y separación de reacciones por medio de solventes selectivos, dadas las calidades alcanzadas en el producto y la facilidad de su aplicación. Dependiendo de su naturaleza química, los solventes disuelven alguna parte de la carga y precipitan normalmente la parte pesada. Una condición básica para la limpieza selectiva por medio de la extracción L-L en presencia de dos fases líquidas: La fase liviana (extracto), fase pesada (rafinato); estas fases se consiguen fijando las condiciones óptimas de la relación solvente/carga y temperatura de operación, de manera que se evita la total solubilidad de la carga y se obtienen altos rendimientos de productos de la calidad deseada.

El proceso Demex consiste en introducir el fondo de vacío en un sistema de extracción con solvente que permite obtener una fase liviana (DMO) y una pesada (Fondos Demex), en la cual queda concentrada la mayor cantidad de contaminantes pues están asociados a los asfaltenos en las fracciones de alto punto de ebullición.

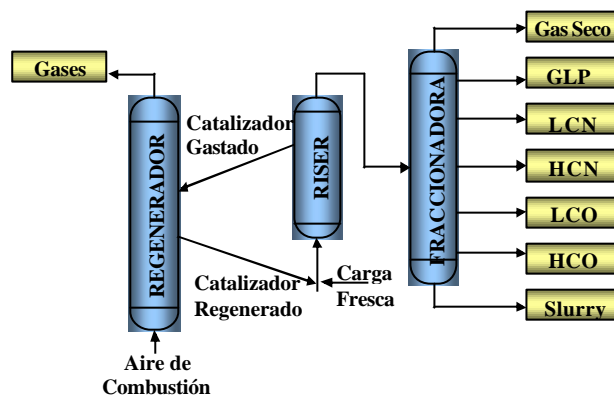
Figura A-3 Proceso Demex



ANEXO 4. RUPTURA CATALÍTICA (FCC)

El Cracking Catalítico Fluido ha sido por más de 60 años el principal proceso en la industria de refinación del petróleo, pues convierte en combustibles valiosos la mayor cantidad por barril de crudo. En la Figura A-4, la carga fresca entra en elevador ó Riser donde es vaporizada y mezclada con el catalizador zeolítico proveniente del regenerador, iniciándose la ruptura catalítica, en la cual se realiza durante pocos segundos mediante el contacto carga –catalizador a lo largo del Riser.

Figura A-4 Unidad de Ruptura Catalítica



La mayor parte queda convertida a gasolina, (Nafta Liviana LCN y nafta pesada HCN) y los productos más livianos como GLP y el gas seco; los productos más pesados que la gasolina son el aceite liviano de ciclo o ALC (LCO) aceite pesado de ciclo o APC (HCO) y el slurry.

ANEXO 5. PRUEBAS DE CARACTERIZACIÓN

Las principales pruebas empleadas para caracterizar cada una de las corrientes de estudio son:

? **Densidad, Gravedad API (ASTM D-4052).** La densidad es una propiedad física que permite de una manera fácil y rápida caracterizar en forma preliminar un crudo ya que indica la calidad del mismo. Se define como la relación entre los gramos-masa de un cierto volumen de combustible líquido generalmente a 15°C. La gravedad específica (SpGr) es la relación de la densidad de la muestra con respecto a la densidad del agua destilada a 4°C; en los crudos oscila entre 0,8 y 1.⁽²⁸⁾ La gravedad API, se determina por hidrómetros y se relacionan con la densidad por medio de la siguiente expresión:

$$API = \frac{141.5}{Densidad} - 131.5 \quad [11]$$

Según la escala °API los crudos presentan la siguiente clasificación:

Crudos livianos	API > 31	Tendencia parafínica
Crudos intermedios	20 < °API < 31	Tendencia intermedia
Crudos pesados	10 < API < 20	Tendencia Nafténica
Crudos extrapesados	< 10°API	Tendencia Aromática -Nafténica

? **Viscosidad (ASTM D-445).** La viscosidad es la propiedad reológica más importante en nuestro estudio, pues determina la facilidad de manipulación y procesamiento de las cargas.^(22,25) La *viscosidad dinámica o absoluta* (μ), es la relación entre la fuerza de corte aplicada y la velocidad de corte de un líquido, por lo que constituye una medida de la resistencia a fluir o a la deformación de un líquido; su unidad es el poise (Pa. s) o centipoise (cP) y es igual a la viscosidad cinemática multiplicada por la gravedad específica a la misma temperatura. La *viscosidad cinemática* (ν), es la resistencia a fluir de un fluido por efecto de la gravedad; su

unidad es el stoke, pero en la industria del petróleo generalmente se utiliza el centistoke (cSt).

$$\frac{\eta}{\rho} = \frac{\eta}{\rho} \quad [12]$$

La viscosidad varía considerablemente con la temperatura, mientras que las variaciones de presión por el contrario, no tienen influencia. La viscosidad cinemática, es igual a la viscosidad dinámica sobre la gravedad específica a la misma temperatura, como se aprecia en la ecuación 12.

? **Destilación Simulada (GCD) (ASTM D-5480 y D-5307).** La destilación simulada (DS) por cromatografía de gases es aplicada en la industria petroquímica para obtener la distribución de puntos de ebullición real (TBP) de crudos y fracciones del petróleo. Para realizar éste análisis, se utiliza una columna empacada de cromatografía de gases (no polar) en conjunto con un detector de ionización de llama. La máxima temperatura registrada por este método es aproximadamente 540 ° C. Los resultados permiten obtener una curva que relaciona el porcentaje destilado en función de la temperatura.⁽²⁵⁾

? **Residuo de Carbón micro (ASTM D-189).** Se refiere a la tendencia para generar coque en condiciones específicas de operación. Este análisis consiste en una destilación destructiva realizada con el propósito de determinar el porcentaje masa (%m) de material carbonoso no volátil después de quemar la carga. El RCM es una propiedad que se puede correlacionar con la viscosidad, con el contenido de asfaltenos y de azufre entre otros.

? **Insolubles en n-C₇ ó n-C₅ (ASTM D-3279/ ASTM D-4055).** Corresponden teóricamente al porcentaje en peso de asfaltenos presentes y tiene relación directa con el contenido de carbón. La prueba consiste en mezclar la muestra con el solvente y filtrarla a través de fibra de vidrio, el material insoluble es lavado, secado y pesado. Los asfaltenos tienen relación directa con el contenido de residuo de carbón, esto

permite emplear este valor como un indicativo de la tendencia de coquización de la muestra.

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

? **Contenido de azufre (ASTM D-124, D-155 y D-4294).** El azufre es el heteroátomo más abundante en los crudos, seguido por el nitrógeno, oxígeno y metales. El contenido de azufre en crudos livianos e intermedios varía entre 0,1-3% wt y para crudos pesados entre el 5-6%. En los procesos de craqueo térmico y catalítico, el azufre presente en los hidrocarburos parafínicos y nafténicos se rompe para producir H_2S y el azufre de tipo aromático presente en las cargas no craquea y se deposita en los diferentes productos.

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

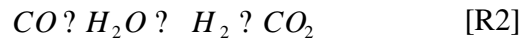
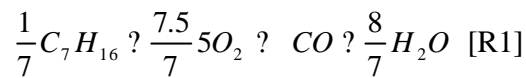
? **Índice de refracción (ASTM D-1218).** El índice de refracción es una propiedad física fundamental que se puede usar junto con otras propiedades para caracterizar los hidrocarburos y sus mezclas. El índice de refracción aumenta con el contenido de aromáticos, por lo tanto es indicativo de la aromaticidad de la muestra.

? *Ensayo de Microactividad Catalítica- MAT.* Es una medida intrínseca de la craqueabilidad de una carga, pues se determina los rendimientos de los diferentes productos de la FCC.

ANEXO 6. HIDROGENACIÓN *IN SITU*

A. Cálculo de las constantes de equilibrio para las reacciones involucradas en el procedimiento de hidrogenación *in situ*

Asumimos que el hidrocarburo que se oxida parcialmente en el proceso, es la nafta proveniente del craqueo térmico del Slurry desasfaltado, cuya representación típica es C_7H_{16} .



Ecuaciones utilizadas:

$$K = \exp\left(\frac{-\Delta G^\circ}{RT}\right)$$

$$\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T\Delta S^\circ$$

$$\Delta H^\circ = \Delta H^\circ_0 + \int C_p^\circ dT$$

$$\Delta G^\circ = \sum \nu_i G_i^\circ$$

Condiciones:

- ? Temperatura estándar: 298 K
- ? Temperatura de operación: 673 K
- ? Constante R: 8.314 J/mol K

Resultados:

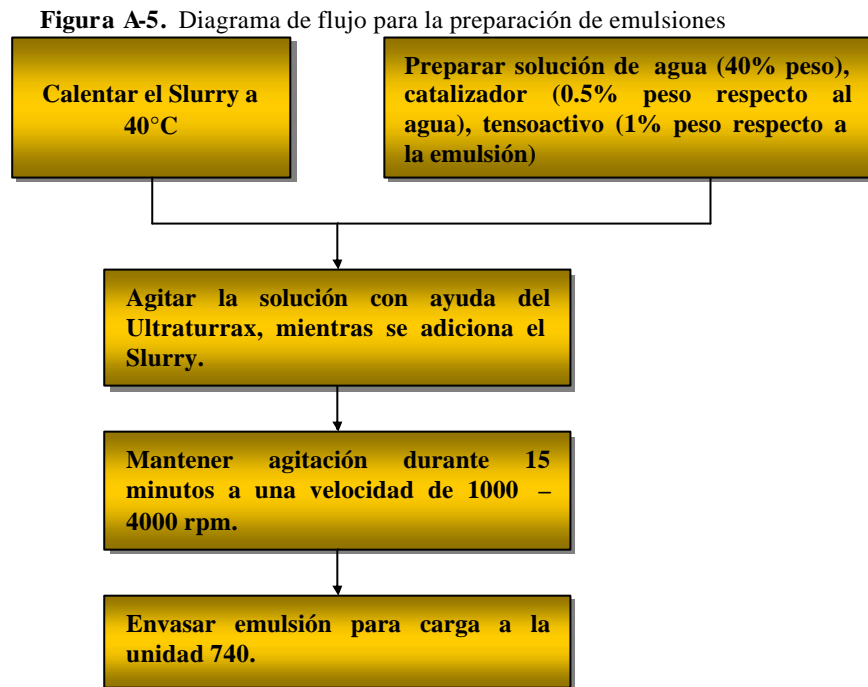
Tabla A-1. Valor de la constante de equilibrio

Reacción No.	ΔG° [kJ/kmol CO]	K_{eq}
1	-399107.85	$9.5e^{30}$
2	-9717.05	5.68

Como se puede observar en la Tabla A1, los valores de ΔG° son menores que cero para ambas reacciones, lo que quiere decir que ocurren espontáneamente a las condiciones de operación planteadas y favoreciéndose la reacción de oxidación.

B. Preparación de la emulsión

En la Figura A-5 se ilustra el procedimiento para la preparación de la emulsión a cargar en la Unidad 740 de Hidrotratamiento, en el cual se llevará a cabo el proceso de hidrogenación *in situ*.



C. Matriz experimental en Unidad 740

En la Tabla A-2 se muestra el set de experimentos planeado, teniendo en cuenta las condiciones de operación sugeridas en la literatura.

Tabla A-2. Matriz Experimental corridas Unidad 740

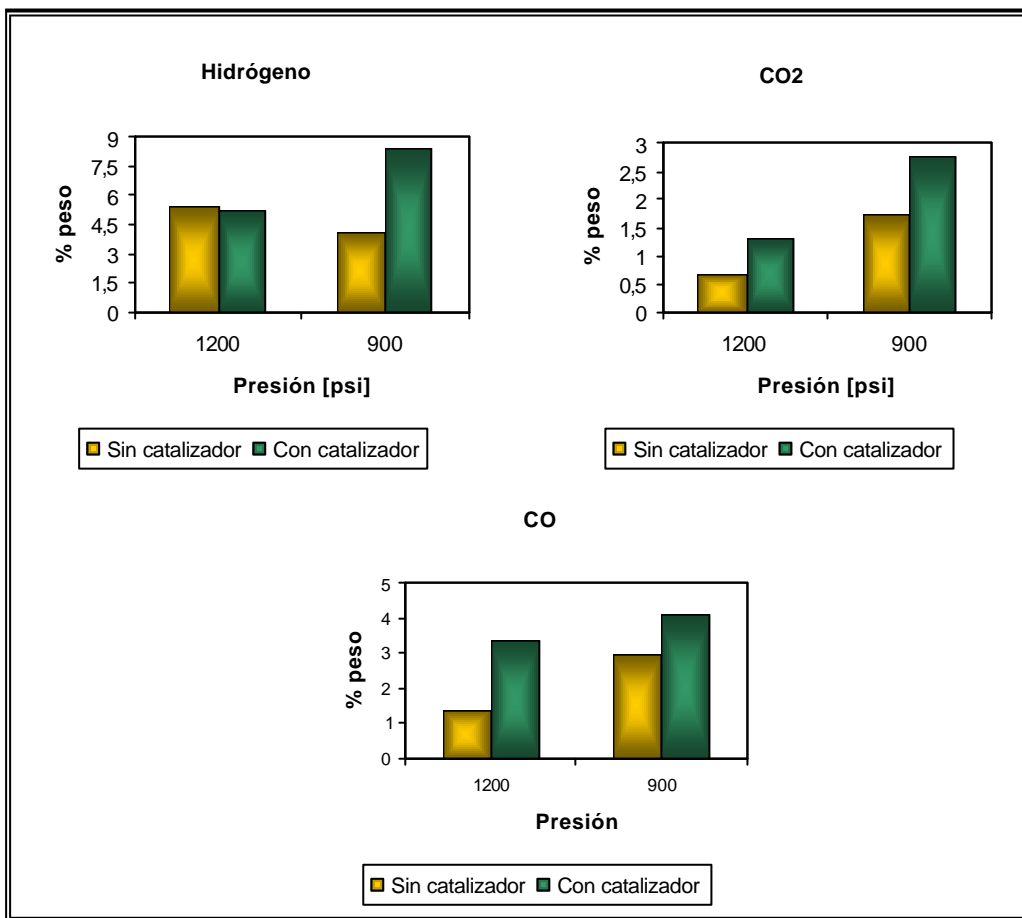
Corridas	Carga	Condiciones a 400°C
1	Slurry emulsionado sin catalizador	900 psia 1200 psia
2	Slurry emulsionado con catalizador	900 psia 1200 psia
3	Corrida para producción de corriente	Óptimo

Se trabajó a una menor presión para observar su efecto sobre el proceso.

D. Producto Obtenido

En la Figura A-6 se observan los resultados de la cromatografía de los gases productos de reacción, principalmente H₂, CO y CO₂.

Figura A-6 Productos Gaseosos de Reacción



Como se puede observar, los efectos presentes en la corrida sin catalizador son debidos al craqueo de la carga y no de la hidrogenación de ella. Para la corrida con catalizador la producción de hidrógeno disminuye a mayor presión, es decir, hubo un consumo de hidrógeno. En cuanto al CO, su disminución con el aumento de la presión nos indica la ocurrencia de la reacción de desplazamiento gas –agua lo cual se corrobora con los resultados del CO₂. De acuerdo a los resultados anteriores, se determinó que la presión óptima es de 1200 psia.

E. Caracterización del producto obtenido

Por las características de la planta, se obtuvo un producto emulsionado (fase acuosa y fase orgánica), lo cual fue necesario someterlo a un procedimiento de separación con solvente (tolueno) para extraer la fase orgánica del compuesto (hidrocarburo hidrogenado). Posteriormente, se separó el solvente por medio de una rotoevaporación al vacío y el producto se envió para análisis cuyos resultados se muestran en la Tabla A-3.

Tabla A-3. Caracterización del producto

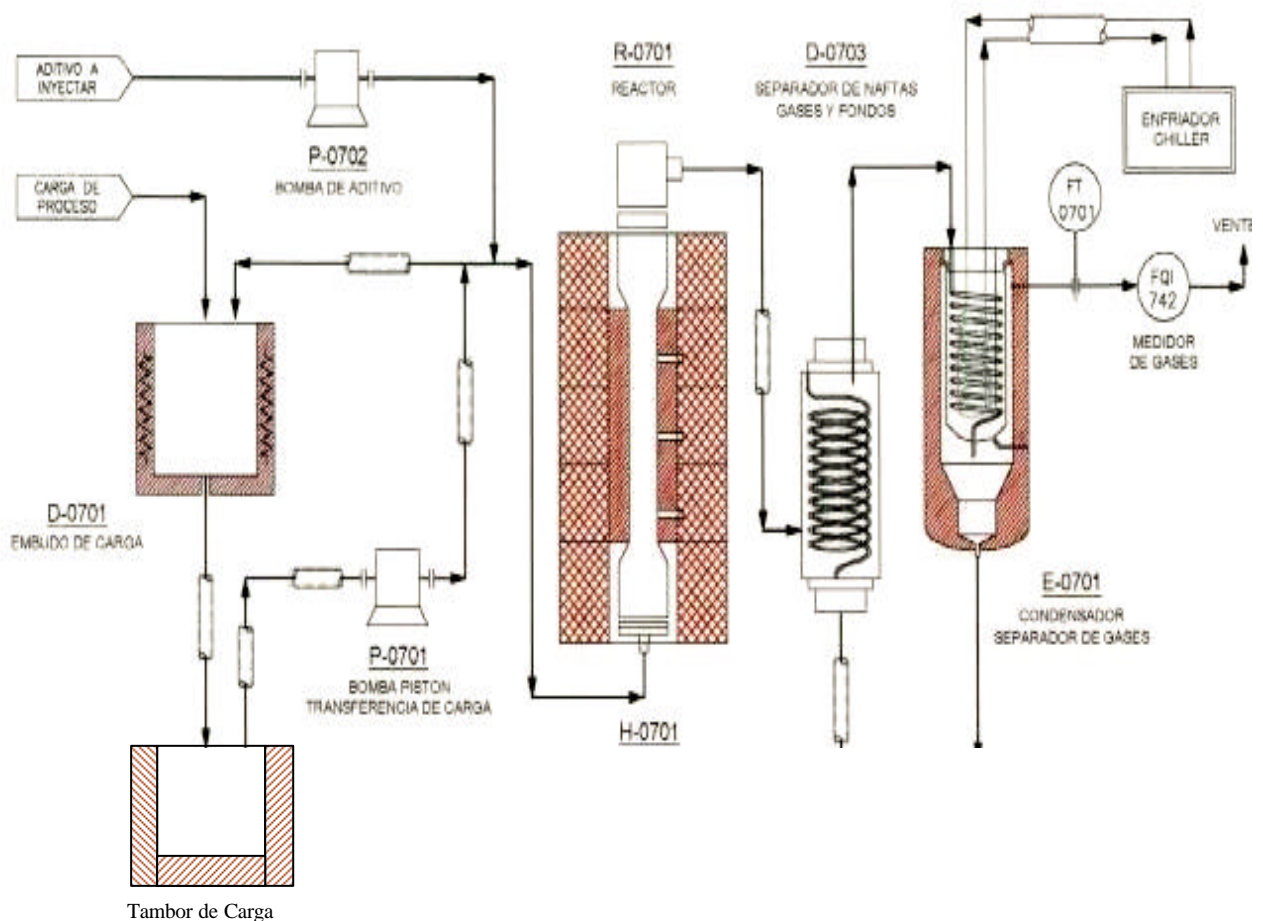
Producto	Índice de Refracción	Densidad [g/mL]	Gravedad API
SLI	1.626	1.051	3.1

Según los resultados de índice de refracción y densidad, el producto obtenido no alcanzó una hidrogenación, pero su alta concentración de aromáticos lo hace atractivo como solvente para el proceso de viscorreducción.

ANEXO 7. PLANTA PILOTO DE VISCORREDUCCIÓN

La planta piloto de Viscorreducción adscrita al ICP tiene como propósito general simular los procesos de craqueo térmico que se presentan en las unidades de Viscorreducción de las Gerencias de Barrancabermeja (GCB) y Cartagena, cumpliendo una labor indispensable para el desarrollo de investigación y seguimiento operacional. El diagrama general de la planta se muestra en la figura A-7. [25] La planta consta de las siguientes secciones:

Figura A-7. Esquema General de la planta piloto de Viscorreducción



Sección de carga y recirculación. Generalmente la carga consiste en fondos de vacío o fondos del proceso de extracción Demex, los cuales son depositados en el embudo de carga D-701, donde se funde a una temperatura aproximada de 170 y 180 °C; luego los fondos son enviados al tambor de carga D-702 previamente calentado con resistencia eléctrica para fondos. Los fundidos se recirculan y homogenizan en la batería de carga (D0701-0702) con ayuda de la bomba P-0701, sometida a calentamiento con vapor en el cabezal de succión y descarga. El fluido permanece caliente en la línea de recirculación, con el vapor suministrado a la línea por medio del tracing.

Sección de reacción. La carga es transferida del tambor de carga D-0702 al reactor R-0701 el cual previamente es calentado en el horno H-701 para asegurar la temperatura de reacción. El recorrido de la carga al reactor y la velocidad de flujo proporcionada por la bomba, nos permite trabajar diferentes tiempos de residencia en el reactor, los productos obtenidos en el reactor son evacuados por el tope y pasan al separador de nafta, gases y fondos D-703.

Separación de productos. Los productos del reactor pasan a través del separador D-703 el cual posee internamente un sistema de calentamiento con vapor recalentado en el horno H-701 que proporciona el calor necesario para la separación por vaporización instantánea de los productos provenientes del reactor en corriente liviana (nafta y gases) y una corriente pesada (gasóleos y breas) que se acumulan dentro del separador D-703 para luego ser recogida en el respectivo toma muestra D-704. La corriente liviana pasa al condensador E-701 el cual es provisto de un sistema de enfriamiento con alcohol etílico y un enfriador (tipo chiller) asegurando que la nafta condensada sea recolectada en el recipiente de Nafta D-705. Los gases producidos son cuantificados por medio de FQI 742 para luego ser enviados al tanque de neutralización con soda.

ANEXO 8. CORRIDAS EN PLANTA PILOTO DE VISCORREDUCCIÓN

A. Calibración de la Bomba

La calibración de la bomba se llevó a cabo para cada una de las mezclas, utilizando el procedimiento descrito en la sección 2.4.1. En las Figuras A-8 a A-14, se presentan sus correspondientes gráficas, de las cuales se obtuvo un porcentaje de retención de 3% en las líneas del proceso, por lo tanto, los balances másicos se reportan sobre el 97% de la carga.

Figura A-8. Calibración con FD

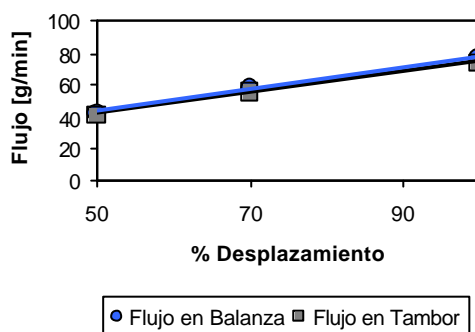


Figura A-9. Calibración con FD+EF

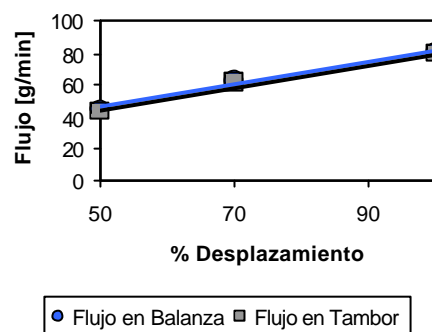


Figura A-10. Calibración con FD+APCI

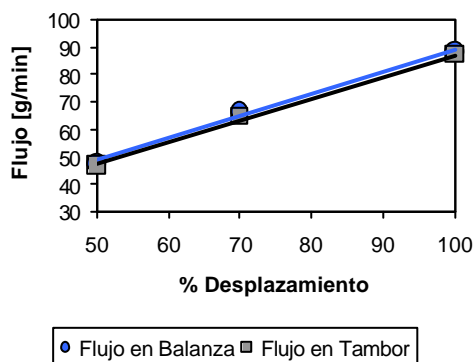


Figura A-11. Calibración con FD+APCH

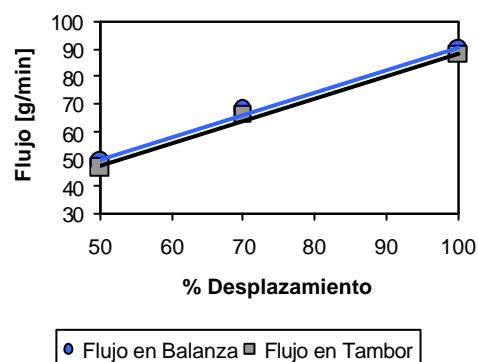


Figura A-12. Calibración con FD+SLD

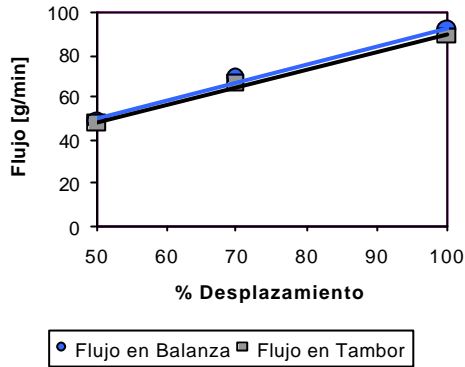


Figura A-13. Calibración con FD+SHDT

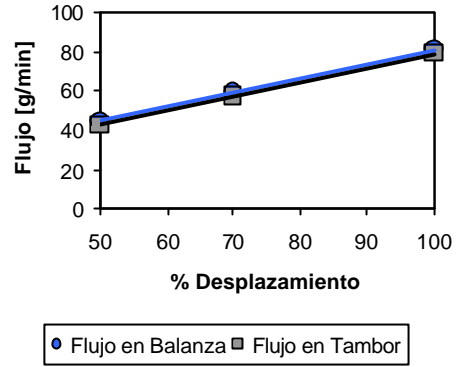
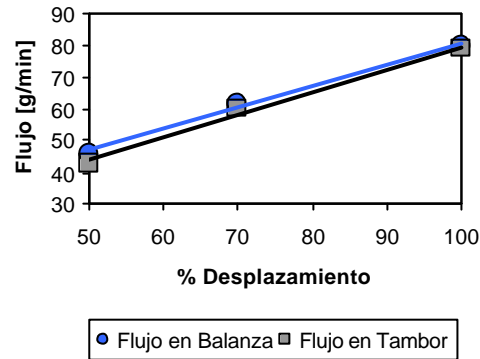


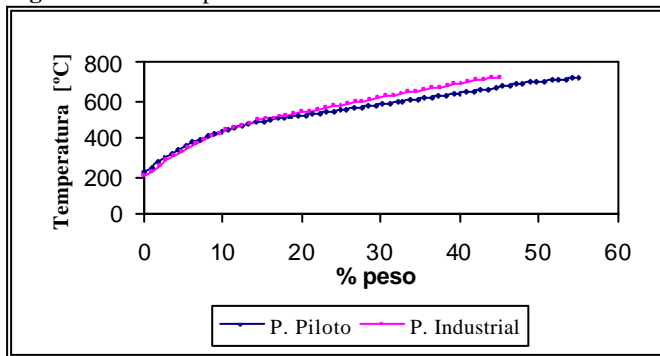
Figura A-14. Calibración con FD+SLI



B. Repetibilidad y Reproducibilidad de la planta

En la Figura A-15 se muestra la comparación de las destilaciones simuladas de los fondos viscorreducidos obtenidos tanto en Planta Industrial como en Planta Piloto.

Figura A-15 Comparación de la destilación simulada de los fondos



En la Tabla A-4 podemos observar que la reproducibilidad en cuanto a rendimiento es muy buena indicando que la planta piloto puede simular de forma veraz

el rendimiento de la planta industrial, esto se corrobora con la comparación de las destilaciones simuladas de los fondos como se muestra en la Figura A-15.

Tabla A-4 Reproducibilidad de la Planta Piloto

Producto	Planta piloto	Industrial	%Reproducibilidad
Gases	1,79	1,7	94
PIE - 200°C	1,97	2,48	79
200°C++	96,12	95,83	99
Promedio			91

La Tabla A-5 muestra los rendimientos para dos corridas sucesivas de planta piloto con la misma carga usada para la prueba de reproducibilidad. En ésta, se puede observar la excelente repetibilidad de los rendimientos de la planta con un promedio del 95%, lo cual facilita el análisis de resultados porque cualquier efecto que las corrientes produzcan sobre los rendimientos será claramente identificado.

Tabla A-5 Repetibilidad de la planta piloto

Corrida	%Gases	%Nafta	%Fondos	%Coque	%Promedio repetibilidad
85	1.79	5.69	88.92	3.60	
86	1.70	5.46	89.57	3.26	
%Repetibilidad	95	96	99	90	95

Las corridas de viscorreducción con cada una de las mezclas se realizaron por duplicado para asegurar la repetibilidad de la planta.

C. Corridas en Planta Piloto

En la Tabla A-6 se presentan todas las corridas realizadas en planta piloto, y su correspondiente % de repetibilidad.

Tabla A-6. Balances de las corridas en Planta Piloto

CORRIDAS EN PLANTA PILOTO																
Carga	Corrida No.	Temperatura [°C]	Flujo [g/min]	Balance de masa, % peso				Bce. Normalizado, % peso				% Repetibilidad				Promedio
				Gas	Nafta	Fondos	Coque	Gas	Nafta	Fondos	Coque	Gas	Nafta	Fondos	Coque	
Fondos Demex	74	424	47	0.59	2.47	93.88	1.03	0.60	2.52	95.83	1.05					
	75	485	38	2.22	6.12	85.50	4.47	2.26	6.23	86.97	4.55					
	76	480	38	1.90	5.57	85.64	3.44	1.97	5.77	88.70	3.56					
	77	493	38	2.29	7.29	84.40	4.33	2.33	7.42	85.85	4.40					
	78	482	38	1.90	6.25	85.36	3.23	1.96	6.46	88.24	3.34					
	79	475	42	1.71	5.00	89.69	2.47	1.73	5.06	90.72	2.50					
	80	480	50	1.71	5.57	86.60	3.30	1.76	5.73	89.11	3.40					
	82	460	46	2.01	6.19	81.92	4.12	2.13	6.57	86.93	4.37					
	83	452	46	1.98	6.67	84.81	3.57	2.04	6.87	87.41	3.68					
	85	481	47	1.71	5.43	84.88	3.44	1.79	5.69	88.92	3.60	95	96	99	90	95
	86	481	47	1.65	5.29	86.74	3.16	1.70	5.46	89.57	3.26					
	87	466	48	1.19	4.40	90.03	1.65	1.22	4.52	92.56	1.70					
	88	467	47	1.18	3.92	90.24	1.92	1.21	4.03	92.78	1.97					
	89	475	46	1.60	5.09	87.97	2.68	1.64	5.23	90.37	2.75					
FD+SHDT	91	474	46	1.16	5.76	87.91	3.05	1.19	5.88	89.81	3.12	96.78	96.82	99.55	91.46	96.15
	92	475	46	1.18	5.49	86.94	2.75	1.22	5.70	90.22	2.85					
FD+EF	201	470	46	1.03	5.36	87.77	1.79	1.07	5.59	91.47	1.87					
	202	475	46	1.25	5.76	89.51	2.00	1.27	5.85	90.85	2.03	95.26	97.37	99.52	90.32	95.62
	220	474	46	1.28	5.77	86.89	2.16	1.33	6.00	90.42	2.25					
FD+APCI	204	471	46	0.94	4.80	90.86	1.89	0.95	4.87	92.25	1.92	97.89	95.94	99.54	90.77	96.04
	205	471	46	0.95	4.95	89.48	2.06	1.97	5.08	91.83	2.11					
FD+APCII	207	475	46	1.11	5.57	90.79	1.72	1.12	5.62	91.53	1.73	98.15	96.43	99.98	90.23	96.20
	208	474	46	1.06	5.62	88.32	1.51	1.10	5.82	91.51	1.56					
FD+SLD	210	483	46	0.97	4.33	89.48	1.37	1.01	4.50	93.06	1.42					
	211	464	46	1.08	5.36	88.93	1.79	1.11	5.52	91.53	1.84					
	213	475	46	1.21	5.09	88.32	1.99	1.28	5.27	91.39	2.06	96.30	96.75	99.97	90.48	95.88
	215	479	46	1.32	5.73	88.40	2.13	1.35	5.87	90.59	2.18					
	216	469	46	0.88	4.33	90.65	1.92	0.90	4.43	92.71	1.96					
FD+SLI	218	474	46	1.28	5.23	87.77	1.79	1.33	5.44	91.36	1.86					
	224	474	46	1.32	7.01	84.36	1.99	1.39	7.40	89.10	2.10	95.04	96.05	99.40	91.61	95.53
	225	475	46	1.28	6.87	86.59	1.86	1.33	7.11	89.64	1.93					

