

**DETERMINACIÓN DE LAS VENTAJAS DE LA ADICIÓN DE UNA ETAPA DE
VISCORREDUCCIÓN AL ESQUEMA DE PROCESAMIENTO DE FONDOS
DE VACÍO DE LA REFINERÍA DE BARRANCABERMEJA.**

AUTOR

**Sandro Faruc González Garnica, Ingeniero Químico
Universidad Industrial de Santander.**

**UNIVERSIDAD INDUSTRIAL DE SANTANDER
FACULTAD DE INGENIERIAS FISICOQUÍMICAS
MAESTRÍA EN INGENIERÍA QUÍMICA
BUCARAMANGA, 2009.**



**DETERMINACIÓN DE LAS VENTAJAS DE LA ADICIÓN DE UNA ETAPA DE
VISCORREDUCCIÓN AL ESQUEMA DE PROCESAMIENTO DE FONDOS
DE VACÍO DE LA REFINERÍA DE BARRANCABERMEJA.**

AUTOR

Sandro Faruc González Garnica, Ingeniero Químico
Universidad Industrial de Santander.

Trabajo de investigación, presentado como requisito parcial para optar al título de
Magíster en Ingeniería Química.

DIRECTOR

Profesor Aristóbulo Centeno, Ingeniero Químico, Ph.D
Universidad Industrial de Santander.

CODIRECTORES

Manuel Laureano Núñez Isaza. Ingeniero Químico Ph.D.
ECOPETROL, ICP

Jesús Alirio Carrillo Guarín, Ingeniero Químico Ph.D.
ECOPETROL, ICP

**UNIVERSIDAD INDUSTRIAL DE SANTANDER
FACULTAD DE INGENIERIAS FISICOQUÍMICAS
MAESTRÍA EN INGENIERÍA QUÍMICA
BUCARAMANGA, 2009.**



TABLA DE CONTENIDO.

1.	INTRODUCCIÓN.....	1
2.	MARCO TEORICO.....	3
2.1	Tecnologías empleadas por ECOPETROL para el procesamiento de Fondos de Vacío	3
2.1.1.	Viscorreducción o Conversión Térmica ... ¡Error! Marcador no definido.	
2.1.2.	Desasfaltado con solvente	5
2.1.3.	Hidrotratamiento.....	6
2.2	Esquema actual de conversión de residuos de vacío de la refinería de Barrancabermeja.....	8
2.3	Esquemas de conversión de residuos de vacío	10
2.4	Esquema de procesamiento propuesto	16
3.	METODOLOGÍA EXPERIMENTAL	18
3.1	Cargas Base para el estudio	18
3.2	Caracterización fisicoquímica de las cargas y los productos de los esquemas de refinación estudiados	19
3.3	Simulación del esquema actual de procesamiento de fondo de vacío de la refinería de Barrancabermeja	19
3.4	Simulación del esquema propuesto	20
3.4.1.	Viscorreducción del fondo de vacío.....	20
3.4.2.	Desasfaltado de Fondos viscorreducidos (SDA).....	20
3.4.3.	Viscorreducción de asfaltenos obtenidos a partir de fondos de viscorreducción	22
3.4.4.	Hidrotratamiento del aceite desmetalizado obtenido por extracción del fondo viscorreducido	24

3.5	Evaluación del potencial Económico del Esquema de Procesamiento Modificado	25
4.	ANÁLISIS Y DISCUSIÓN DE RESULTADOS	27
4.1	Rendimientos y calidades de productos del esquema actual de la refinería de Barrancabermeja	27
4.2	Esquema de procesamiento modificado de fondos de vacío.	28
4.2.1	Viscorreducción etapa I (VBK I).	28
4.2.2.	Desasfaltado con solvente del fondo de vacío viscorreducido	31
4.2.3.	Viscorreducción del FSDA producido a partir desasfaltado del fondo viscorreducido (Etapa VBK II)	34
4.2.4.	Etapa de Hidrotratamiento.....	35
4.3	Rendimientos Globales del Esquema de procesamiento modificado Visorreducción I- Desasfaltado con Solvente –Visorreducción II- Hidrotratamiento	39
4.4	Panorama Económico del esquema de procesamiento modificado	40
5.	CONCLUSIONES.....	42
6.	BIBLIOGRAFIA	44

LISTADO DE FIGURAS.

Figura 1. Esquema del proceso de viscorreducción.....	4
Figura 2. Esquema del Proceso de desasfaltado con solvente (SDA)	6
Figura 3. Esquema del proceso de Hidrotratamiento	8
Figura 4. Esquema Actual de Procesamiento de Fondos de Vacío (EA)	9
Figura 5. Esquema del proceso ASCOT	10
Figura 6. Esquema del proceso MCDS	11
Figura 7. Esquema de proceso propuesto por Friday	12
Figura 8. Esquema Coquización Retardada y FCC.....	12
Figura 9. Esquema FCC y Gasificación integrada con ciclo combinado (IGCC) ...	13
Figura 10. Esquema Hidrodesulfurización y FCC.....	13
Figura 11. Esquema del proceso ORMAT.....	14
Figura 12. Esquema de proceso propuesto por Shucker	16
Figura 13. Esquema de procesamiento Modificado (EPM)	17
Figura 14. Destilación Simulada de los diluyentes	23
Figura 15. Distribución del lecho del catalizador	24
Figura 16. Rendimientos volumétricos del esquema actual de procesamiento	27
Figura 17. Destilación Simulada de Fondo VBK I.....	30
Figura 18. Destilación simulada de nafta VBK II	35
Figura 19. Destilación simulada de fondos VBK II.....	35
Figura 20. Destilación simulada DMOH	36
Figura 21. Rendimientos volumétricos experimentales del esquema procesamiento modificado.....	39

LISTADO DE TABLAS

Tabla 1. Pruebas realizadas a las cargas y a los productos cada una de las etapas del esquema de proceso modificado	19
Tabla 2. Caracterización de Solvente de SDA	21
Tabla 3. Balances de las Corridas exploratorias de la etapa SDA.	21
Tabla 4. Características fisicoquímicas del <i>Slurry</i> y del <i>ALC</i>	23
Tabla 5. Caracterización de los Catalizadores de HDT	25
Tabla 6. Costos de operación de las etapas de proceso	25
Tabla 7. Costos de las corrientes de cada una de las etapas de proceso	26
Tabla 8. Caracterización de las corrientes principales del esquema de procesamiento actual.	28
Tabla 9. Características de la carga y los productos etapa VBK I.....	30
Tabla 10. Rendimiento y calidad de los productos de la etapa SDA.....	32
Tabla 11. Resumen de los Balances de las corridas de la etapa VBK II.....	34
Tabla 12. Características del DMOH.....	36
Tabla 13. Cromatografía gases HDT	37
Tabla 14. Comparación del balance volumétrico del EA y el EPM.....	40
Tabla 15. Comparación del balance económico del EA y el EPM.....	41

TITULO: DETERMINACIÓN DE LAS VENTAJAS DE LA ADICIÓN DE UNA ETAPA DE VISCORREDUCCIÓN AL ESQUEMA DE PROCESAMIENTO DE FONDOS DE VACÍO DE LA REFINERÍA DE BARRANCABERMEJA.*

AUTOR: SANDRO FARUC GONZÁLEZ GARNICA**

PALABRAS CLAVES: VISCORREDUCCIÓN, DEMEX, HIDROTRATAMIENTO, FONDOS DE VACÍO, DESTILADOS MEDIOS.

RESUMEN

El panorama mundial de la industria del petróleo muestra una preocupante escasez de las reservas de crudo, en especial de las del tipo liviano. Por esta razón se hace imperante la necesidad de implementar esquemas de procesamiento que permitan aumentar la recuperación de productos valiosos de los crudos pesados. Ante esta situación el procesamiento de los fondos de las diferentes etapas de la refinación del petróleo cobra gran importancia con el fin de maximizar la cantidad de los combustibles recuperados por barril de crudo procesado, en este sentido se plantea la modificación del esquema actual de procesamiento de fondos de vacío de la refinería de ECOPETROL en Barrancabermeja (DEMEX- Viscorreducción- Hidrotratamiento); dicha modificación consiste en la incorporación de una etapa de viscorreducción adicional, previa al proceso de Extracción DEMEX.

La investigación se realizó mediante pruebas a nivel piloto combinadas con modelos estadísticos que predicen el rendimiento y la calidad de los productos obtenidos en las plantas industriales. Estos modelos fueron desarrollados por el instituto Colombiano del Petróleo.

El esquema de procesamiento modificado Viscorreducción I-DEMEX- Viscorreducción II-Hidrotratamiento, brinda la posibilidad de incrementar el rendimiento de destilados medios y a su vez permite disminuir la cantidad de aceite desmetalizado producido en el proceso DEMEX. Esto último es muy favorable desde el punto de vista medioambiental pues permite tener un porcentaje de capacidad libre en la etapa de hidrotratamiento, la cual puede ser aprovechada para desulfurizar productos valiosos tales como el combustible Diesel y de esta manera cumplir la legislación ambiental para este tipo de producto.

.

* Trabajo de investigación.

** Facultad de Ingenierías Físicoquímicas. Maestría en Ingeniería Química. Director: Aristóbulo Centeno Hurtado. Codirector: Manuel Laureano Núñez.

TITLE: DETERMINATION OF ADVANTAGES OF AN ADDITIONAL VISBREAKING STAGE TO THE VACUUM RESIDUES PROCESSES SCHEME IN THE BARRANCABERMEJA'S REFINERY.*

AUTHOR: SANDRO FARUC GONZÁLEZ GARNICA**

KEYWORDS: VISBREAKING, DEMEX, HYDROPROCESSING, VACUUM RESIDUES, MIDDLE DISTILLATES.

ABSTRACT

The world petroleum industry shows a decreasing in the oil reserves, specially the light kind. For this reason is very important implement process schemes that give the possibility to improve the recuperation of valuable products of heavy oil. In this case the bottom processing in each one of the petroleum refining stages earns great importance with the purpose of maximizing the quantity of fuel by barrel of raw processed. Therefore, it has been proposed the modification of the currently vacuum residues process scheme in the ECOPETROL's Barrancabermeja refinery (DEMEX-Visbreaking-Hydroprocessing). That modification consists in the incorporation of an additional Visbreaking stage, previous at DEMEX extraction stage.

This investigation was developed with plant pilot tests combined with statistical models that predict the yield and the quality of the products obtained in the industrial plants. These models were developed by the Colombian institute of the Petroleum.

The modified scheme Visbreaking I-DEMEX- Visbreaking II- Hydroprocessing, gives the possibility to increase the yield of middle distillates. Besides decrease the quantity of demetalized oil produced in DEMEX stage. This reduction is very favorable since environmental point of view, because it allows have a percentage of free capacity in the Hydroprocessing unit in order to removed sulfur of valuable products like Diesel and in this way to respect the environment law to this kind of fuel.

* Trabajo de investigación.

** Facultad de Ingenierías Físicoquímicas. Maestría en Ingeniería Química. Director: Aristóbulo Centeno Hurtado. Codirector: Manuel Laureano Núñez.

1. INTRODUCCIÓN

Hoy día, ante la escasez de crudos livianos, la industria de refinación de petróleo se preocupa por incrementar el rendimiento de sus productos, dándole un importante papel a los procesos de tratamiento de fondos para tal fin.

El esquema de procesamiento de fondos de vacío, desasfaltado con solvente(SDA)¹-viscorreducción (VBK)²- hidrotratamiento (HDT), que en la actualidad se emplea en la refinería de Barrancabermeja, no es muy efectivo en cuanto a rendimiento de destilados medios y además tiene asociada una alta producción de combustóleo. Los anteriores puntos débiles se pueden atribuir a que el potencial de conversión química que brinda la viscorreducción se aplica a una carga realmente muy pobre en destilados valiosos. El alimento al proceso de viscorreducción ha sido previamente sometido a un proceso de desasfaltado con solvente, en el que se le ha retirado el aceite desmetalizado (DMO³), el cual posee un alto potencial para ser transformado químicamente vía tratamientos térmicos.

El fondo de vacío aunque es una corriente residual, brinda la posibilidad de que aun le sean extraídos algunos productos valiosos. La incorporación de una etapa de transformación química vía conversión térmica, previa al proceso SDA, ofrece la posibilidad de obtener mayor rendimiento de productos valiosos dentro del esquema de procesamiento de fondos de vacío. Lo anterior es posible, ya que en los procesos de conversión térmica se presenta una serie de reacciones de rompimiento de moléculas de gran tamaño, redistribución de hidrógeno, además de reacciones de condensación y polimerización.

Adicionalmente, la legislación Colombiana ha establecido los lineamientos medio ambientales para la producción de combustible tipo diesel. Para este último, la ley determina que el contenido de azufre en el año 2008 no debe exceder el valor de

¹ SDA: Solvent Deasphalting

² VBK: Visbreaking

³ DMO: Demetalized Oil

3500 ppm y además proyecta que para el año 2010 el contenido del contaminante debe reducirse hasta 500 ppm. Este panorama dista mucho del diesel producido actualmente en el país, el cual tiene un contenido de azufre aproximado de 5000 ppm^[1-2]. Una muy buena alternativa para solucionar este problema es la remoción de azufre mediante un proceso de hidrotreatment; pero en la actualidad aunque se emplea la capacidad sobrante de la planta de hidrotreatment sólo es posible hidrotreatment aproximadamente 1300 KBarril/año de diesel con alto contenido de azufre. Esto debido a que dicha planta tiene como objetivo principal tratar el DMO, generado en el proceso de desasfaltado con solvente.

Por las razones anteriores, se desarrolló este estudio consistente en el análisis de las ventajas de un esquema alternativo de procesamiento de fondos. El cual permitió generar un mayor porcentaje de conversión a productos valiosos, reduciendo la cantidad de combustóleo producido. Además, el esquema de proceso analizado brinda la posibilidad de disminuir la cantidad de DMO proveniente del proceso de desasfaltado; con el fin de reducir la carga de trabajo de la unidad de hidrotreatment, para que una mayor cantidad de destilados medios puedan ser hidrotreatmentados y de esta forma lograr cumplir las metas trazadas en cuanto al contenido de azufre en los productos.

2. MARCO TEORICO

La disminución de las reservas mundiales de crudo liviano está moviendo a la industria de refinación hacia la búsqueda de opciones para la conversión de los fondos generados en el procesamiento del crudo pesado. Mientras que en un crudo liviano la proporción de fondos de vacío es típicamente 20 % en volumen, en el caso de un crudo pesado como el Castilla esta proporción llega a ser del 50 % en volumen. Por esta razón, muchas refinerías se han visto en la obligación de adicionar unidades de proceso con el fin de eliminar este fondo de vacío, dado que este producto solo puede ser comercializado bajo la figura de un combustible de bajo valor como el combustóleo.

Aunque existe una gran variedad de tecnologías que se pueden emplear para la conversión de fondos de vacío, a continuación únicamente se presentan, de manera resumida, las más relevantes para este proyecto

2.1 Tecnologías empleadas por ECOPETROL para el procesamiento de Fondos de Vacío

A continuación se consignan las principales características de las tecnologías de procesamiento de fondos de vacío con las que cuenta la Refinería de Barrancabermeja y sobre las cuales se centra esta investigación.

2.1.1. Viscosreducción o Conversión ^[3,4,5]

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 del cual se obtienen fracciones de mayor valor agregado que la carga.

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.

La figura 1 muestra el esquema general del proceso de viscosreducción.

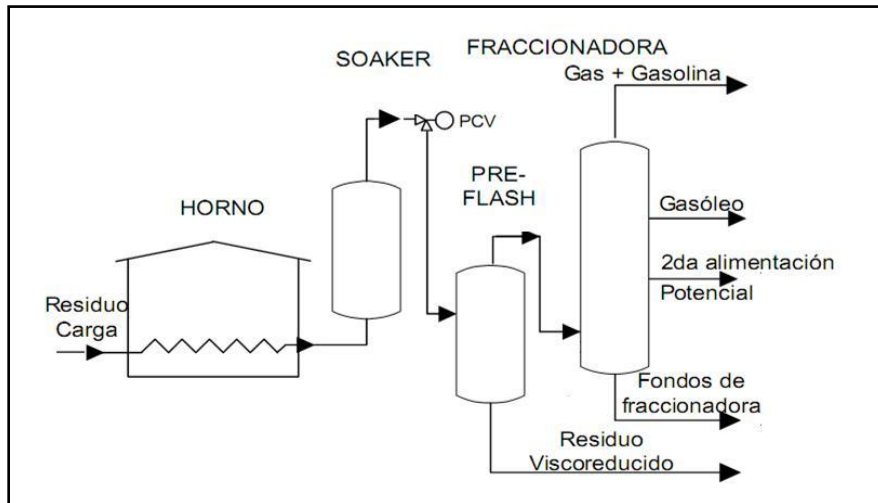


Figura 1. Esquema del proceso de viscorreducción

Las variables principales de operación son la temperatura de reacción y el tiempo de residencia en el horno. Por lo tanto, el proceso de viscorreducción puede llevarse a cabo, bien calentando el alimento a temperaturas elevadas en un horno, con tiempos de residencia muy bajos (*Tecnología Coil*), o calentando el alimento 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 (*Tecnología Soaker*)

En el caso de la tecnología *Coil*, las condiciones típicas de operación de este proceso son aproximadamente 450 °C como temperatura de reacción y 1 minuto como tiempo de residencia. La severidad de la operación de una unidad de viscorreducción está limitada por la estabilidad del fondo viscorreducido (*FVR*). Dicha estabilidad se determina mediante la Prueba Mérito aplicada al FVR. Valores superiores a 7,5 en esta prueba determinan que el producto analizado es inestable.

Prueba Mérito: Es un ensayo que consiste en una cromatografía de papel, utilizada para hacer seguimiento de la severidad a nivel operacional y con la cual se determina la estabilidad del fondo, por medio de la cantidad de o-xileno (%Volumen de xileno máx.) necesaria para solubilizar los asfáltenos presentes en la muestra.

Este parámetro se calcula por medio de la ecuación 1.

$$MERITO = \frac{\%Vol.Xilene \text{ máx.}}{10} \quad (1)$$

2.1.2 Desasfaltado con Solvente.

El proceso de desasfaltado con solvente, consiste básicamente en la obtención de extractos desmetalizados, mediante el tratamiento de los residuos pesados del petróleo con hidrocarburos livianos, precipitando los compuestos orgánicos de alto peso molecular, especialmente los que contienen metales como níquel y vanadio^[6], el diagrama del proceso de desasfaltado con solvente se puede apreciar en la figura 2.

Se basa en la alteración del equilibrio termodinámico que mantiene la fracción de asfaltenos dispersa en el hidrocarburo, provocando la precipitación de esta fracción y junto con ella una gran cantidad de azufre y metales. El producto soluble en el hidrocarburo liviano es normalmente conocido como aceite desmetalizado (DMO). Este DMO es una corriente relativamente limpia ya que tiene contenidos de metales, azufre y carbón conradson menores que los de la carga. El DMO es empleado como carga a unidades de hidrotreatmento o a unidades de ruptura catalítica^[7].

Los solventes empleados durante el proceso son parafinas livianas como propano, n-butano e i-butano y naftas livianas como el n-pentano. A través del contacto solvente-carga, se busca obtener alto rendimiento en aceite desmetalizado. El proceso de desasfaltado se realiza en contracorriente en columnas de extracción líquido-líquido o en mezcladores seguidos de decantadores. Dependiendo del solvente empleado y de la calidad deseada de los productos, se opera a temperaturas que van desde la temperatura ambiente hasta 130°C y con presiones desde 0.1 hasta 5 MPa. Las relaciones solvente-carga (S/C) se manejan en un rango de 3 a 12^[8].

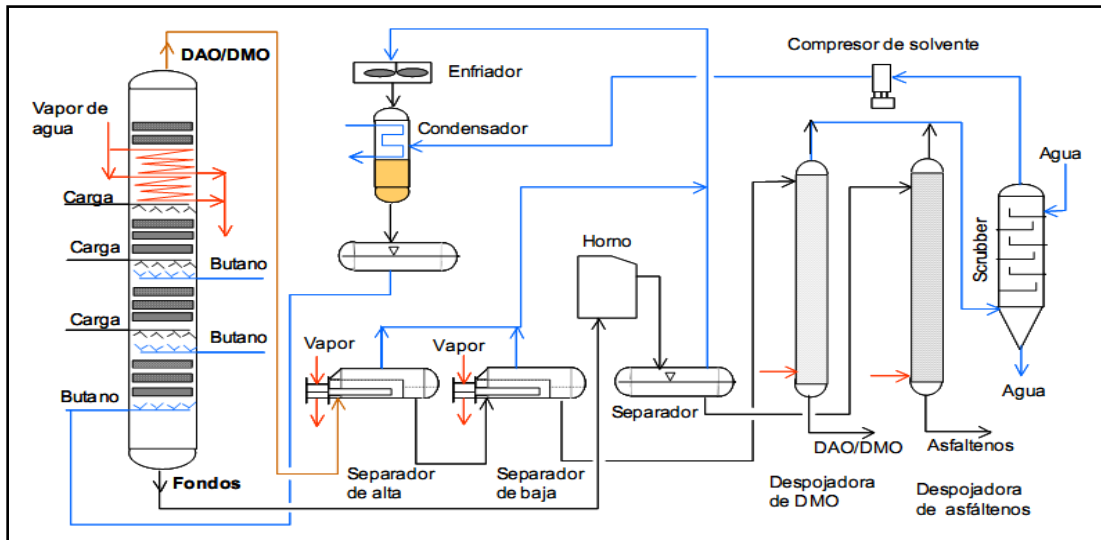


Figura 2. Esquema del Proceso de desasfaltado con solvente (SDA) [3]

2.1.3 Hidrotratamiento.

El Hidrotratamiento (*HDT*) es un proceso mediante el cual los compuestos de azufre, nitrógeno, metales y oxígeno contenidos en la carga de hidrocarburo, son removidos al reaccionar con hidrógeno en presencia de un catalizador a alta temperatura y presión. En la figura 3 se aprecia el esquema de proceso de una unidad de hidrotratamiento.

En este proceso básicamente los compuestos de azufre, nitrógeno y oxígeno se convierten en sulfuro de hidrógeno, amoníaco, agua, CO y CO₂; en lo que tiene que ver con los compuestos que contienen metales se depositan en el catalizador en la forma de sulfuros.

Las principales variables de operación en el hidrotratamiento son:

- Velocidad espacial, la cual favorece las reacciones de hidrotratamiento (Hidrodesulfurización, Hidrodesnitrificación, hidrodesmetalización e hidrogenación), a medida que disminuye debido a que el tiempo de contacto se incrementa.

- Presión parcial del hidrógeno. Su aumento favorece todas las reacciones de hidrotratamiento. A mayor presión más lenta la desactivación del catalizador lo que se refleja en más tiempo de vida de este. Esta presión es función de la presión total del reactor, la concentración de hidrógeno y de la relación hidrógeno hidrocarburo. Esta variable operacional tiene valores típicamente superiores a los 1300 psi, cuando se trata de cargas pesadas.
- Temperatura del reactor. Esta es la variable de mayor impacto y se aumenta para incrementar las reacciones de hidrotratamiento, sin embargo aumenta también la desactivación progresiva del catalizador; esta variable tiene valores típicos entre 330 y 370 °C^[9,10].

En algunos esquemas de procesamiento, las refinerías poseen unidades de hidrotratamiento de fracciones pesadas. El objetivo fundamental de este tipo de unidades es el de preparar cargas para las unidades de FCC. El aumentar el contenido de hidrógeno en las fracciones pesadas del petróleo, aumenta su craqueabilidad, al mismo tiempo que se disminuye la concentración de contaminantes^[11].

La unidad consta de una sección de reacción de alta presión, donde el hidrocarburo pesado es precalentado, mezclado con hidrógeno y cargado al reactor de lecho empacado y de una sección de fraccionamiento donde al hidrocarburo libre de gases proveniente del tambor flash, se le despoja con vapor el ácido sulfhídrico y los hidrocarburos livianos presentes^[12].

El catalizador de hidrotratamiento está compuesto por óxidos de diferentes metales (Ni, Co o Mo) soportados en alúmina. Durante la operación, el catalizador pierde actividad, debido a la acumulación de coque y metales (Ni, V) en su superficie.

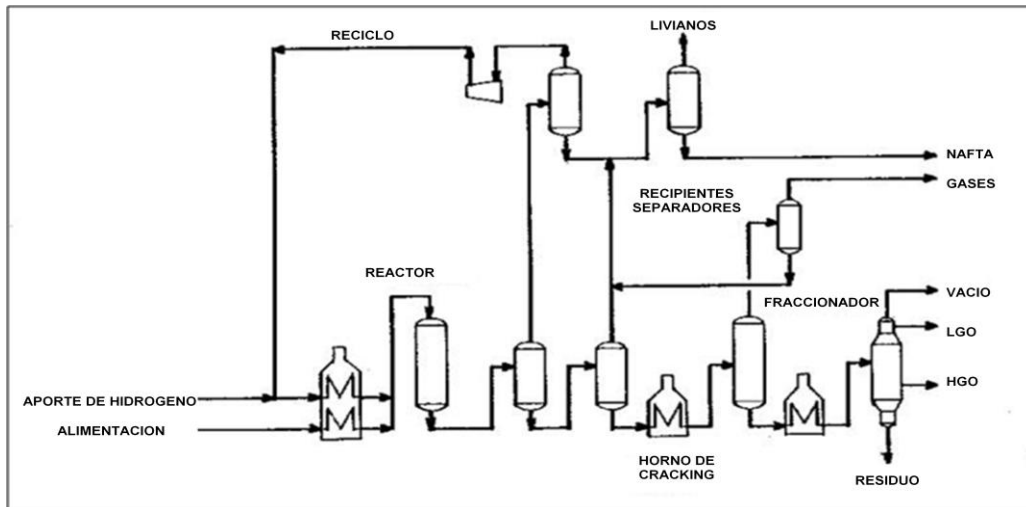


Figura 3. Esquema del proceso de Hidrotratamiento^[13]

2.2 Esquema actual de conversión de residuos de vacío de la refinera de Barrancabermeja

Existe una gran cantidad de esquemas de procesamiento de fondos de vacío muchos de los cuales han sido publicados y otros patentados. En este documento se hace referencia a los esquemas considerados de mayor relevancia, teniendo en cuenta que en este trabajo se plantea el estudio de un esquema de baja inversión de capital y además que haga sinergia con el esquema actual de procesamiento de fondos de vacío de la refinera de Barrancabermeja.

Para el caso específico de la refinera de Ecopetrol en Barrancabermeja los fondos generados en las unidades de destilación al vacío son sometidos a un esquema de procesamiento, en el cual somete el fondo de vacío a tres etapas de proceso: desasfaltado con solvente, viscorreducción e hidrotratamiento. Este esquema SDA-VBK-HDT se aprecia en la Figura 4.

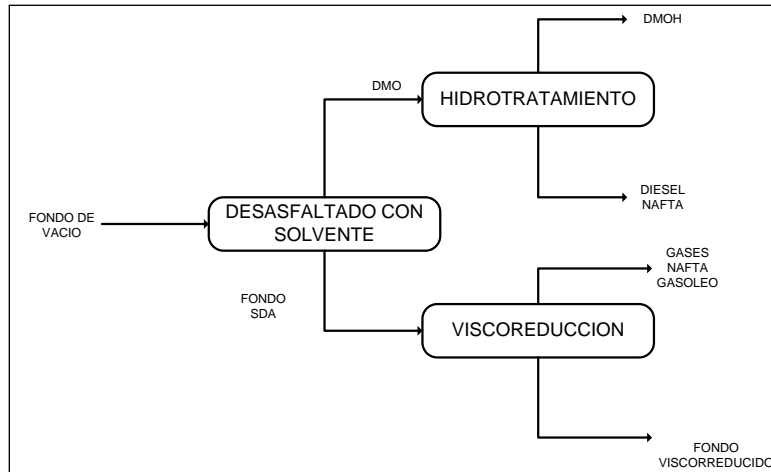


Figura 4. Esquema Actual de Procesamiento de Fondos de Vacío (EA)

En el esquema Actual (EA), el fondo de vacío es sometido a un proceso de desasfaltado con solvente en el cual se realiza una extracción líquido-líquido empleando como agente extractor un solvente compuesto principalmente por butano y propano. En esta extracción se obtienen dos corrientes, el aceite desmetalizado DMO y los asfaltenos, esta etapa busca obtener un DMO con contenido de metales inferior a 35 ppm, para ello se manipulan las principales variables de operación de la planta que son: temperatura de extracción, relación solvente/carga y composición del solvente.

EL DMO obtenido por SDA se alimenta a una etapa de hidrotreatmento con el fin de obtener un producto llamado aceite desmetalizado hidrogenado (DMOH). El producto hidrogenado DMOH, es una carga de buena calidad para el proceso de ruptura catalítica (FCC⁴), pues con respecto al DMO tiene las siguientes ventajas: presenta menores contenidos de azufre, nitrógeno, metales (Ni y V) y aromáticos polinucleares. Esta mejor calidad de carga produce en FCC, mayor conversión, mayor rendimiento de productos valiosos (gasolina, GLP⁵, ALC⁶), menor rendimiento de coque y disminución del consumo de catalizador fresco.

⁴ FCC: Fluid Catalytic cracking

⁵GLP: Gas licuado del petróleo

⁶ ALC: Aceite liviano de ciclo

El fondo de la etapa de desasfaltado constituye la carga a la etapa de viscorreducción, en la que se busca por medio del craqueo térmico reducir la viscosidad del alimento con el fin de preparar combustóleo, en esta etapa de proceso también se recupera una pequeña cantidad de productos livianos.

2.3 Esquemas de conversión de residuos de vacío

La compañía Foster Wheeler en 1985 ^[14] patentó un esquema de procesamiento de fondos en el que se combina el proceso de coquización retardada con el desasfaltado con solvente que se conoce como el proceso ASCOT (Figura 5), este esquema ofrece las siguientes ventajas:

- Mayor recobro de líquidos limpios y reducción de la producción de coque debido a la etapa previa de desasfaltado.
- Integración energética entre la etapa de coquización y la de desasfaltado.
- Recobro del solvente atrapado en el producto de fondo del proceso de desasfaltado.
- La remoción del aceite desasfaltado, antes del proceso de coquización, evita que este material sea degradado y que gran parte del mismo termine por coquizarse.

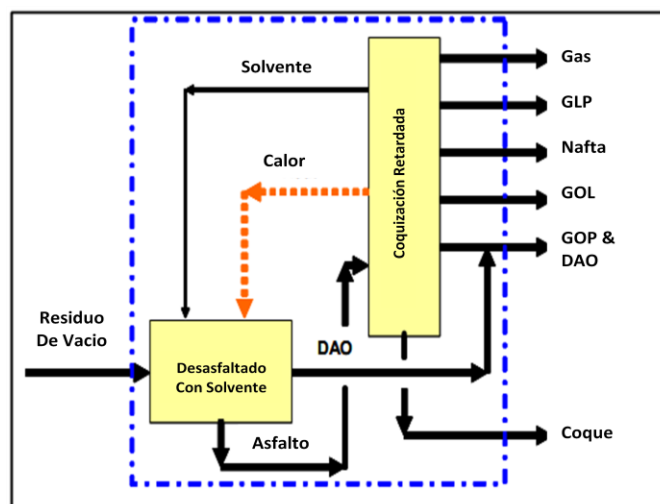


Figura 5. Esquema del proceso ASCOT

En 1994 Sheng-li Ch. y colaboradores ^[15] presentaron un esquema llamado craqueo suave- desasfaltado con solvente (MSCD) presentado en la Figura 6. La investigación concluyó que con un sencillo diagrama de proceso se puede llegar a producir más aceite desasfaltado, con menor contenido de metales y carbón conradson que el que se puede obtener con el proceso convencional de desasfaltado con solvente.

Además, establecieron que en el MSCD la desmetalización y la descarbonización se incrementan cuando se aumenta la temperatura y el tiempo de craqueo y que los rendimientos en hidrógeno y en asfalto refinado se reducen significativamente.

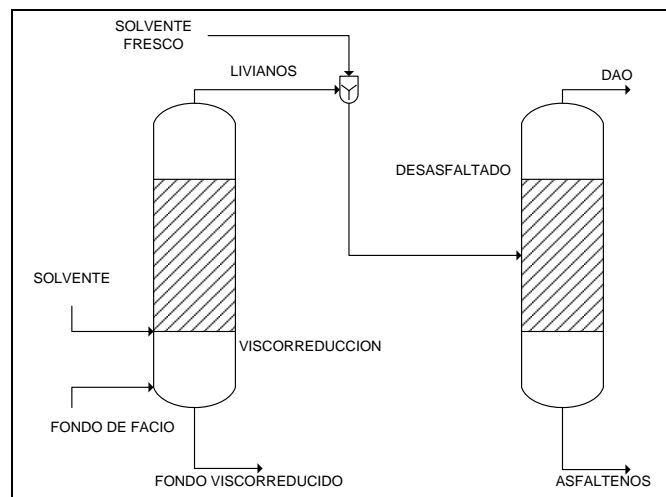


Figura 6. Esquema del proceso MCDS

En el 2001, Friday y colaboradores ^[16] presentaron un esquema de mejoramiento de hidrocarburos pesados en el que se combinan el desasfaltado con solvente y la hidroviscosreducción del aceite desmetalizado (Figura 7).

La corriente de asfaltenos obtenida como producto de fondo se puede emplear como combustible o puede ser gasificada o coquizada. Por otro lado, la corriente destilada, por tener bajo contenido de azufre, metales y asfaltenos, puede ser empleada como alimento de otros procesos para producir combustibles de alto valor.

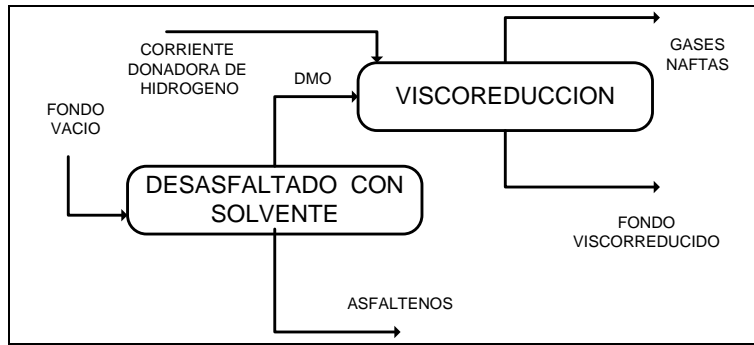


Figura 7. Esquema de proceso propuesto por Friday

En el año 2002, Grahan P. y colaboradores ^[17] realizaron un estudio comparativo de los siguientes esquemas de mejoramiento de fondos.

1. Coquización Retardada y FCC, el cual se presenta en la Figura 8.
2. FCC y Gasificación integrada con ciclo combinado (IGCC), el cual se presenta en la Figura 9.
3. Hidrodesulfurización de residuos atmosféricos (ARDS) y craqueo catalítico de residuos (RFCC), el cual se presenta en la Figura 10.

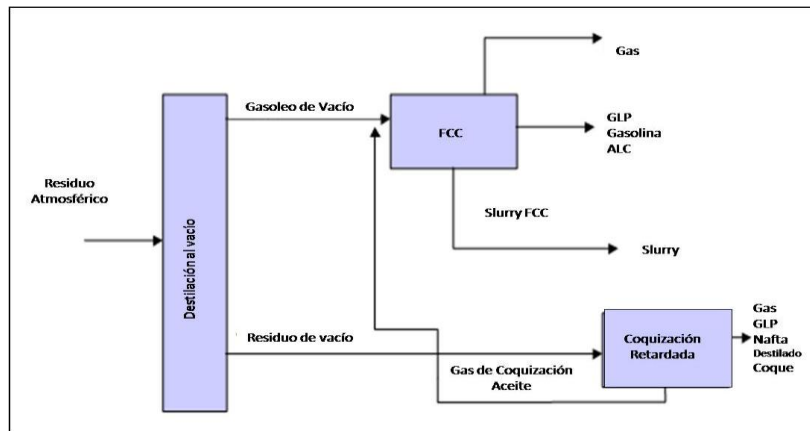


Figura 8. Esquema Coquización Retardada y FCC

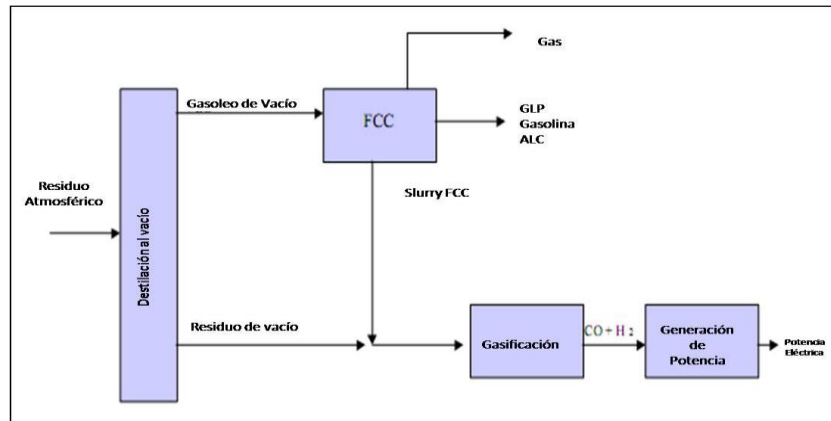


Figura 9. Esquema FCC y Gasificación integrada con ciclo combinado (IGCC)

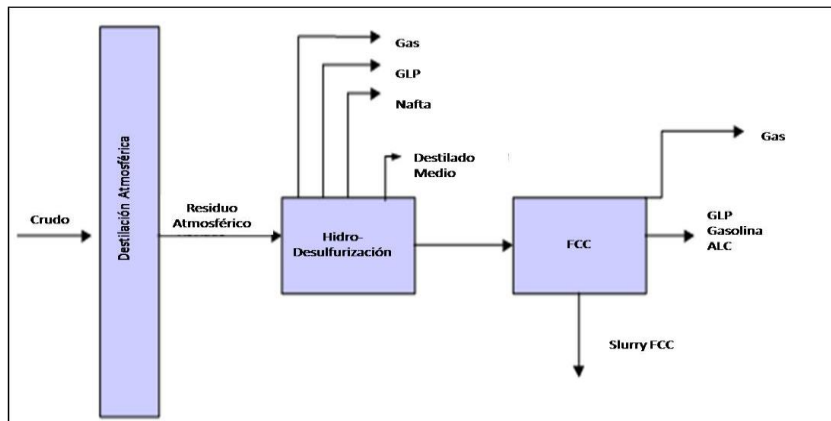


Figura 10. Esquema Hidrodesulfurización y FCC

Este trabajo concluyó, de manera general, que las tecnologías de conversión de residuos proveen una oportunidad para que la refinación avance hacia esquemas con cero producción de combustóleo, mientras se satisface la creciente demanda de productos a expensas de la reducción de productos residuales de bajo valor. Además, llegaron a las siguientes conclusiones particulares:

- Si el objetivo clave es maximizar la producción de combustibles para el transporte, el esquema basado en ARDS/RFCC aparece como la opción más atractiva.
- En cuanto al análisis económico se refiere, el esquema basado en FCC/ DC provee la más baja inversión de capital y costos de operación.

Hood R. y colaboradores^[18] patentaron el proceso conocido como ORMAT (Figura 11), proceso en el cual se combinan los procesos térmicos suaves y los procesos físicos. Este proceso consta de dos etapas, en la primera la corriente de hidrocarburo pesado es sometida al proceso de desasfaltado con solvente, luego el aceite desasfaltado resultante de la etapa inicial es el alimento a la etapa de craqueo térmico. El producto de fondo del craqueo térmico es incorporado nuevamente al proceso como alimento.

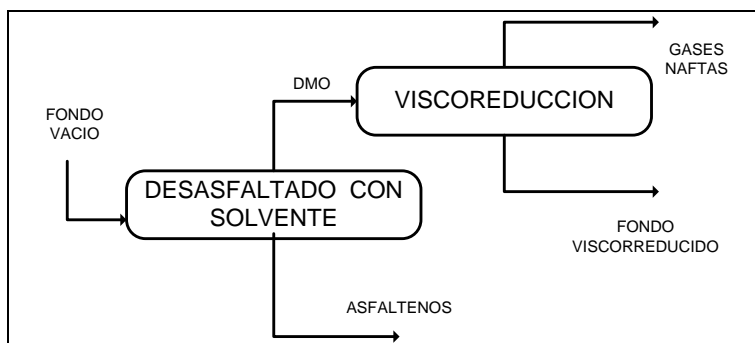


Figura 11. Esquema del proceso ORMAT

Para Zuideveld y colaboradores en 2006^[19], la tecnología de gasificación ha sido demostrada y probada en cuanto a que provee flexibilidad para integrarse con otros procesos como:

- Desasfaltado con solvente
- Conversión térmica de residuos.

Estas tecnologías de mejoramiento producen un residuo muy viscoso con alto contenido de cenizas y azufre. La gasificación convierte estos residuos en gas de síntesis que se puede usar para producir combustibles de bajo contenido de azufre o productos petroquímicos o energía.

La gasificación combinada genera las siguientes ventajas:

- Mejor desempeño financiero.
- Elimina las exportaciones de combustóleo con alto contenido de azufre.
- Reemplaza unidades obsoletas.
- Mejora el desempeño ambiental de la refinería (reduce las emisiones totales).

- Produce energía para el uso en la refinería.
- Incrementa la flexibilidad introducir cargas de bajo costo a la refinería.

Celestinos y Pérez ^[20] trabajaron en un estudio comparativo de varios esquemas de refinación para el fondo de vacío del crudo maya, que incluyó las siguientes tecnologías:

- ✓ Viscorreducción.
- ✓ Desasfaltado con solvente.
- ✓ Coquización.
- ✓ Viscorreducción + Desasfaltado con solvente + Coquización.
- ✓ Desasfaltado con solvente + Coquización.
- ✓ Viscorreducción + Desasfaltado con solvente.
- ✓ Viscorreducción + Destilación al vacío.
- ✓ Viscorreducción + Destilación al vacío + Coquización.

Luego de establecer las ventajas de cada uno de los modelos de procesamiento con respecto a un esquema de refinación del crudo Maya en el que no se realiza ningún tratamiento extra al fondo de vacío, llegaron a las siguientes conclusiones:

La combinación de viscorreducción, desasfaltado con solvente y Coquización representa la mejor posibilidad de procesamiento, puesto que la generación de combustóleo cae en un 90% y se puede considerar como coque, además se presenta un incremento de 61% en la cantidad de destilados.

En esta dirección, Shucker ^[21] y Visser ^[22] presentan un esquema en el que el fondo de vacío es sometido a un proceso de conversión térmica, usando tecnologías de viscorreducción o hidro-viscorreducción, para producir una corriente de menor peso molecular y punto de ebullición más bajo que el alimento. El producto de la primera etapa de procesamiento es sometido luego a una etapa de desasfaltado con un solvente de tipo alcano. Este esquema permite tener mayor recuperación de corrientes livianas en el proceso de desasfaltado, debido a que en el proceso de craqueo térmico, los asfáltenos pierden algunas cadenas

laterales y empiezan a aglomerarse. Además, este esquema aprovecha la aglomeración de asfaltenos, que ocurre en el craqueo térmico, para que en la etapa de extracción con solvente se reduzca la relación solvente carga, esto implica ahorro de energía y baja inversión de capital.

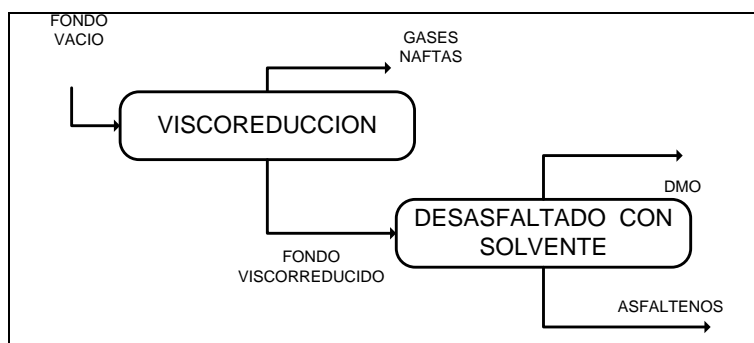


Figura 12. Esquema de proceso propuesto por Shucker

2.4 Esquema de procesamiento propuesto

Los esquemas basados en procesos de coquización, gasificación e hidrocrqueo de fondos implican altas inversiones de capital, en este trabajo se buscaba un esquema de baja inversión y de fácil implementación y que además se basará en los procesos térmicos y de separación física con los que cuenta la refinería de Barrancabermeja.

Este trabajo propone una modificación al actual esquema de procesamiento de fondos de vacío de la refinería de Barrancabermeja que consiste en someter el fondo de vacío a una etapa viscorreducción previa al proceso de desasfaltado. El esquema de procesamiento modificado (EPM) podría tener ventajas en cuanto a la producción de destilados medios, debido a que además de introducir una etapa de conversión al proceso, haría más efectiva la recuperación de corrientes livianas en la etapa de extracción con solvente. Otra etapa de viscorreducción posterior al desasfaltado, permitiría una recuperación adicional de productos livianos y por ende una disminución en las corrientes de fondo, las cuales son destinadas a la producción de combustóleo. Es de destacar que este esquema no está reportado en la literatura y por lo tanto tiene relevancia no solo para la refinería de

Barrancabermeja sino también para otras refinerías del mundo. El esquema propuesto se presenta en la Figura 13.

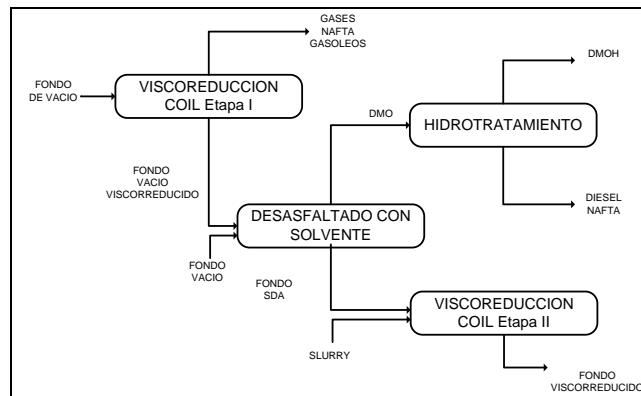


Figura 13. Esquema de procesamiento Modificado (EPM)

3. METODOLOGÍA EXPERIMENTAL

Como se concluyó en el capítulo anterior esta metodología apunta a la determinación de las ventajas que puede tener el esquema de procesamiento modificado que se propone.

El estudio de la potencialidad de un esquema de refinación implica estar en la capacidad de elaborar al menos el balance de materia del esquema propuesto con las calidades de sus productos y realizar su respectiva evaluación económica. Como establecer este balance de materia puede implicar el desarrollo de una gran cantidad de corridas de planta piloto y su respectivo trabajo analítico, en esta tesis se tomó la decisión de acelerar la producción de resultados usando una combinación de simulaciones y corridas de planta piloto. Este capítulo contiene el resumen de la metodología usada.

3.1 Cargas Base para el estudio

Para hacer una comparación en la misma base tanto del esquema actual como del esquema propuesto en este trabajo, las cargas de los dos esquemas debe ser la misma. Las evaluaciones preliminares del diseño experimental mostraron que desarrollar todo el trabajo de simulación de las dos viscorreductoras, el desasfaltado con solventes y el hidrotreatmento del aceite desasfaltado con base en datos de planta piloto tomaría demasiado tiempo. Dado que en la refinería de Cartagena el fondo de vacío se envía a una unidad de viscorreducción tipo *soaker*, se utilizó esta carga como base para el desarrollo del estudio. Se tomaron muestras tanto de la carga como de los productos de esta unidad industrial de viscorreducción que se usaron para el desarrollo de las demás corridas de simulación del esquema propuesto.

3.2 Caracterización fisicoquímica de las cargas y los productos de los esquemas de refinación estudiados

La Tabla 1 presenta las principales pruebas de caracterización que se le realizaron a las cargas y los productos de las unidades de proceso de los esquemas de procesamiento de fondos estudiados en este trabajo. En todos los casos, se utilizaron pruebas ASTM, excepto para la determinación del contenido de metales en cuyo caso se utilizó una norma del Instituto Colombiano del Petróleo (ICP), consistente en una modificación de la norma ASTM respectiva; para el nitrógeno básico se empleó una norma de UOP y para la determinación del Pvalue que es una norma de Shell.

Tabla 1. Pruebas realizadas a las cargas y a los productos cada una de las etapas del esquema de proceso modificado

PRUEBA	NORMA
Densidad	ASTM D4052
Viscosidad	ASTM D445
Carbón Conradson	ASTM D4530
Contenido de azufre	ASTM 4294
Destilación simulada	ASTM D5480
Análisis SAR	ASTM D2549
Numero de Bromo	ASTM 1159
Determinación de metales	ICP/MS1
Nitrógeno Básico	UOP 269
P _{value}	SMS1600

3.3 Simulación del esquema actual de procesamiento de fondo de vacío de la refinería de Barrancabermeja

Dado que las características del fondo de vacío de la refinería de Cartagena son ligeramente diferentes de las del fondo de la refinería de Barrancabermeja, se emplearon los modelos previamente desarrollado por el ICP, para simular el procesamiento del fondo de vacío que se usó como base en este estudio. Estos

modelos de las unidades de desasfaltado con mezclas propano – butano, hidrotratamiento de aceite desmetalizado y viscorreducción de asfaltenos se elaboraron con base en corridas en planta piloto de diferentes tipos de cargas y diferentes condiciones de operación, las cuales se validaron con datos de las unidades industriales de esta refinería. Por lo tanto, son modelos que combinan correlaciones estadísticas y modelos cinéticos pseudohomogéneos, además usan las propiedades de las cargas y las principales condiciones de operación de estas unidades para predecir el rendimiento y las calidades de sus productos.

3.4 Simulación del esquema propuesto

Esta parte del estudio se desarrollo en las plantas piloto del Instituto Colombiano del Petróleo.

2.4.2. Viscorreducción del fondo de vacío

Se tomaron muestras de la carga y de los productos de la unidad industrial de viscorreducción de la refinería de Cartagena; se verificó que el balance de materia de la corrida de desempeño en la que se tomaran las muestras no sobrepasara el 2%_m. El fondo viscorreducido de la refinería de Cartagena se utilizó como carga para las plantas piloto de desasfaltado con solventes.

2.4.3. Desasfaltado de Fondos viscorreducidos (SDA)

Se cargó a la unidad de desasfaltado una mezcla de fondos de vacío viscorreducidos de la unidad de viscorreducción de la refinería de Cartagena (46%) con fondos de vacío de la misma refinería (54%).

Estas corridas se realizaron en la planta piloto de desasfaltado del ICP a condiciones típicas de operación para representar la unidad industrial.

Las condiciones típicas de operación del proceso SDA son:

- Temperatura de rectificación: 125-130 °C

- Relación solvente/ carga: 6,5 y 8,5.
- Presión de rectificación: 500 psi.
- La Composición aproximada del solvente empleado se puede observar en la Tabla 2.

Tabla 2. Caracterización de Solvente de SDA

Identificación solvente	C3 [% masa]	i-C4 [% masa]	n-C4 [% masa]	Olefinas [% masa]	C5+ [% masa]
22/02/2006	9,19	22,57	65,84	0,57	1,83

En la Tabla 3 se presenta el conjunto de corridas exploratorias que se realizaron con el fin de establecer las condiciones de operación que produjeran un mejor rendimiento en DMO y que tuvieran un contenido máximo de metales de 35 ppm que es el límite operacional establecido por la refinería para la unidad de hidrotratamiento de aceite desmetalizado.

Tabla 3. Balances de las Corridas exploratorias de la etapa SDA.

Corrida	Relación ste/C ¹	Temperatura [°C]	DMO [%m]	FSDA [%m]	DMO Ni+V [ppm]
1	6,5	125	40,9	56,8	23,9
2	6,5	130	36,8	63,2	29,2
3	8,5	125	43,8	56,2	31,4
4	8,5	130	39,3	60,7	28,2

¹ste/C: Solvente/Carga

Con base en los rendimientos de la operación, además de la calidad del DMO producido se seleccionaron las condiciones de operación de la “Corrida 1” como las más apropiadas para los fines de esta investigación, ya que presentó un alto rendimiento de DMO (40,9%) y además la mayor remoción de metales (23,9 ppm), En ese orden de ideas, las condiciones operacionales seleccionadas fueron:

- Relación solvente/carga = 6,5.
- Temperatura de operación = 125 °C.
- Presión de extracción = 250 psig.

- Presión de rectificación = 452 psig.

Los productos de la etapa SDA el DMO y el fondo SDA (FSDA) son el alimento a las etapas siguientes del proceso; el DMO a la etapa de hidrotratamiento y el FSDA a la etapa de viscorreducción II. Por esta razón, bajo las condiciones seleccionadas se realizaron 17 corridas para obtener el volumen de de productos necesarios para las posteriores etapas del esquema.

2.4.4. Viscorreducción de asfaltenos obtenidos a partir de fondos de viscorreducción

Las pruebas se llevaron a cabo en la planta piloto de viscorreducción del ICP^[23]. En las pruebas iniciales no fue posible bombear el fondo viscorreducido desasfaltado debido a su alta viscosidad, por esta razón el fondo viscorreducido desasfaltado se mezcló con muestras de diluyente de la refinería de Barrancabermeja , dicha mezcla se elaboró con base en las proporciones de diluyentes disponibles en la refinería. La mezcla que se cargó en la planta piloto tenía la siguiente composición:

- Fondo: 82,7%.
- *Slurry*: 15,4%.
- ALC: 1,9 %.

Con esta mezcla se realizó un conjunto de corridas dentro del rango de condiciones típicas de operación de la planta piloto, ya que con estas condiciones establecidas con anterioridad, se reproducen satisfactoriamente los resultados obtenidos a nivel industrial.

Estas condiciones son:

- Corridas tipo viscorreducción en serpentín del horno.
- Tiempos de residencia: 1,2 – 1,4 – 1,6 min.
- Temperaturas de reacción: 473 – 477 - 481°C.

La Tabla 4 y la Figura 14, muestran la caracterización de los diluyentes empleados, el *Slurry* y *ALC*.

Los dos productos empleados como diluyentes son corrientes provenientes de las unidades de ruptura catalítica de la refinería de Barrancabermeja.

Tabla 4. Características fisicoquímicas del *Slurry* y del *ALC*

Análisis	Slurry	ALC
Azufre, % masa	1,24	0,97
Carbón conradson, % masa	2,3	
Viscosidad 50°C, cP	120	2,12
Viscosidad 100 °C, cP	13	
Densidad a 15 °C g/ml	1,08	0,93
Gravedad API, ° API	-1	20
Peso molecular, g/mol	555	
Punto de ablandamiento, °C	50	
Saturados, % masa	15,1	
Aromáticos, % masa	52,5	
Resinas, % masa	23,5	
Asfaltenos, % masa	7,4	
Punto inicial de ebullición, °C	254	174
Nitrógeno Total, ppm		422
Índice de Cetano		23,3
Punto final de ebullición, °C	536	238

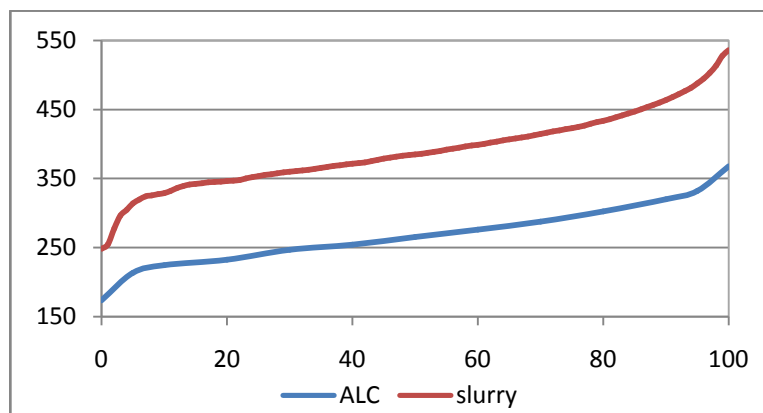


Figura 14. Destilación Simulada de los diluyentes

2.4.5. Hidrotratamiento del aceite desmetalizado obtenido por extracción del fondo viscorreducido

Estas pruebas se realizaron en la unidad 700 de hidrotratamiento del ICP^[12], a las condiciones típicas de operación de la planta piloto, pero teniendo en cuenta el efecto de la temperatura de reacción.

Las condiciones típicas de operación fueron:

- Velocidad espacial “LHSV” =1, Flujo 90 ml/h.
- Presión de operación: 1300 psi.
- Temperatura: 330-350-370 °C.
- Catalizadores: Ni – Mo/ Al₂O₃ lecho de tres catalizadores comerciales de diferente tamaño.
- Relación Hidrógeno/hidrocarburo= 624.

Distribución del lecho de catalizador:

La Figura 15 muestra la distribución de catalizador en el lecho del reactor, la cual se realizó basada en la mezcla de catalizadores de una planta de hidrotratamiento industrial en la que se incorpora en la parte superior del lecho un catalizador de tamaño de 1/16”; en la parte media uno de 1/10” y en el fondo uno de 1/8”.

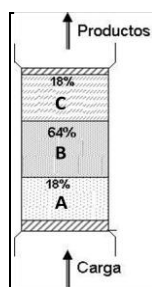


Figura 15. Distribución del lecho del catalizador

En la Tabla 5 se presenta la caracterización de cada uno de los catalizadores que conforman el lecho.

Tabla 5. Caracterización de los Catalizadores de HDT

Prueba	Catalizador A	Catalizador B	Catalizador C
Área total, m ² /g	158,84	155,03	218,19
Área externa (mesoporo), m ³ /g	147,24	146,29	209,50
Volumen total de poro, cm ³ /g	0,53	0,56	0,60
Diámetro promedio de poro, A°	134,45	143,61	109,26
Tamaño, In	1/8"	1/10"	1/16"
Contenido Mo, % peso	2,13	7,22	7,22
Contenido Ni, % peso	0,80	2,91	2,06

3.5 Evaluación del potencial Económico del Esquema de Procesamiento Modificado

Se realizó un estudio preliminar para comparar el esquema propuesto y el esquema actual en términos económicos. Con base en la información de los datos de la planta industrial de viscorreducción de la refinería de Cartagena y los de planta piloto se elaboraron los balances de materia tanto del esquema actual como del esquema propuesto.

Los precios de productos y costos de operación de las unidades se obtuvieron de la herramienta utilizada por Ecopetrol para planear sus refinerías, la cual se basa en programación lineal. Para este análisis se utilizó el escenario de precios de marzo de 2008.

Los Costos de operación de plantas y de las materias primas se encuentran consignados en las Tablas 6 y 7.

Tabla 6. Costos de operación de las etapas de proceso

COSTOS DE OPERACIÓN DE PLANTA US\$/bbi	
VBK I	0,270
SDA	0,640
VBK II	0,830
HIDROTRATAMIENTO	1,5

Tabla 7. Costos de las corrientes de cada una de las etapas de proceso

CORRIENTES DE PROCESO US\$/ 1000 bbl			
FSDA	35,49	DMO	95,48
GAS	0,605	KERO	99,24
NAFTA	114,64	GASOLEO	95
GLP	84,30	BREA	37,25
FVRII	32,98	SLURRY	67,9
DMO	95,48	ALC	94,6
DMOH	100,4	COMBUSTOLEO	54,7
DIESEL HDTTDO	109,72	DIESEL BAJO AZUFRE	123,4
FONDO VACIO	65,32	DIESEL MEZCLA	104,9

4. ANÁLISIS Y DISCUSIÓN DE RESULTADOS

En este capítulo se presenta los resultados de este trabajo. En primer lugar se muestran los resultados de la simulación del esquema actual de refinación de la refinería de Barrancabermeja, después se presentan los resultados de la simulación del esquema propuesto en este trabajo Viscorreducción-Desasfaltado-Hidrotratamiento-Viscorreducción y finalmente se presentan los resultados de la evaluación económica preliminar.

4.1 Rendimientos y calidades de productos del esquema actual de la refinería de Barrancabermeja

La Figura 16 muestra el diagrama de bloques y los flujos de las corrientes del esquema de procesamiento de fondos actual de la refinería de Barrancabermeja, que se calcularon con el modelo de simulación desarrollado por el ICP.

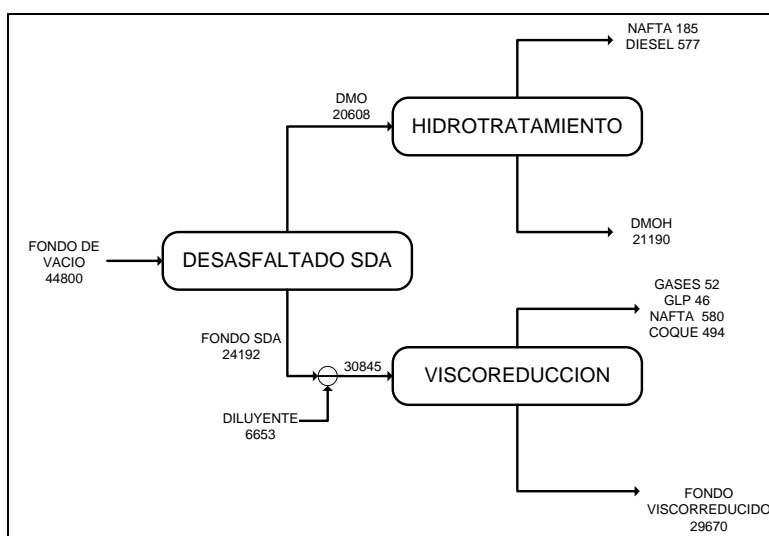


Figura 16. Rendimientos volumétricos del esquema actual de procesamiento

La Tabla 8 presenta las principales características de las corrientes de este esquema de procesamiento.

Tabla 8. Caracterización de las corrientes principales del esquema de procesamiento actual.

	ALIMENTO	DESASFALTADO SOLVENTE		HIDRO TRATAMIENTO	VISCORREDUCCIÓN	
	FONDO DE VACIO	FSDA	DMO	DMOH	FONDO VISCORREDUCTORA	NAFTA VBK
Rendimiento, %V	N.A.	54	46	97	96,2	1,88
Densidad, %m	1,02	1,075	0,956	0,94	1,048	
Gravedad API	7,6	0,13	16,51	19	3,5	
Azufre, %m	1,8	2,2	1,34	0,443	2,5	0,8
Nitrógeno, %m	0,2		0,12	0,003		
Ni ppm	140	237	13,1	1,6		
V ppm	240	413,9	12,6	1,05		
Carbón Conradson, %m	19,6	30,9	4,8	2,44		
Contenido de Aromáticos, %m	44,7		16,5			
Insolubles n-C7, %m	10,8	22			29	
Viscosidad V50	42	53,4	35		50,4	

En la etapa de desasfaltado con solvente, se destaca la reducción del contenido de metales y de azufre que se presenta en el DMO y el incremento en el contenido de carbón conradson en los asfaltenos. En lo que tiene que ver con la etapa de viscorreducción, el aspecto que vale la pena mencionar es la reducción de la viscosidad del fondo con respecto a la carga y el alto contenido de azufre que éste presenta. Los tópicos mencionados anteriormente son la muestra de que el modelo predice muy bien el comportamiento de las cargas en cada uno de los procesos estudiados.

4.2 Esquema de procesamiento modificado de fondos de vacío.

4.2.1 Viscorreducción etapa I (VBK I).

En este proyecto por limitaciones operativas no se realizaron corridas a nivel piloto en esta primera etapa, ya que implicaba un trabajo en planta piloto de varios

meses debido a la cantidad de producto necesaria para la investigación, además en la refinería de Cartagena se someten los fondos de vacío a este proceso, esta situación fue favorable para los intereses del proyecto, pues se contó con muestras de fondos de vacío viscorreducidos. Esta consideración se validó por intermedio del modelo de simulación de la unidad de viscorreducción de la refinería de Barrancabermeja, desarrollado por Ecopetrol-ICP, en dicha validación se obtuvo una reproducción satisfactoria de los rendimientos y calidades de productos.

Esta extrapolación se realizó considerando como objeto de comparación el rendimiento de la suma de la fracción nafta y queroseno considerándolos como una sola corriente y el contenido de azufre de estas corrientes predicho usando el modelo. Luego de alimentar el modelo con las características fisicoquímicas del fondo de vacío (alimento etapa VBK I) se destacan los siguientes aspectos:

- La diferencia de rendimiento de nafta y queroseno entre el proporcionado por el modelo y el dato de operación de la planta industrial fue de 6,57% en volumen (5,4 % del modelo contra 5,78% real).
- El contenido de azufre en la nafta resultante del modelo fue de 0,9 % masa y el dato de la caracterización de la nafta es de 0,912% masa teniendo como diferencia 1,31 %.

En la Tabla 9 y la Figura 17 se muestra la caracterización de la corriente de alimento y los productos y los rendimientos respectivos de la Viscorreducción de fondos de vacío de Cartagena.

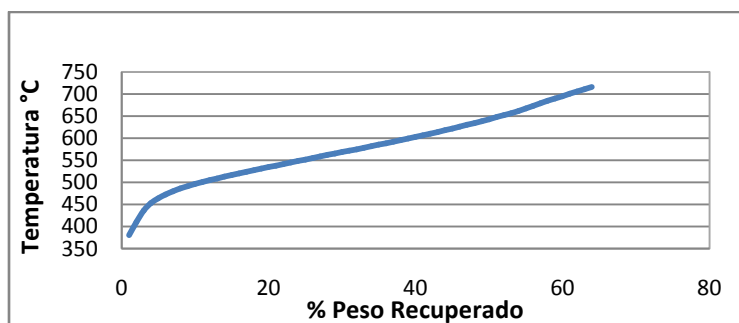


Figura 17. Destilacion Simulada de Fondo VBK I

Tabla 9. Características de la carga y los productos etapa VBK I

	FONDO VACIO	NAFTA	KEROSENE	GOA ¹	GOL ²	GOP ³	FONDO VBK
RENDIMIENTO	-	3.84	1.94	10.61	1.06	13.59	68.1
Densidad – 15°C, g/ml	1,02	0,7416	0,8076	0,8845	0,8685	0,9356	1,05
Gravedad API, °API	7,6	59,2	43,6	28,4	31,3	19,7	3,1
Viscosidad 79°C, cP	367	23400	--	--	--	--	742000
Viscosidad 100 °C, cP	279	3580	--	--	--	--	216000
Viscosidad 121 °C, cP	248	886	--	--	--	--	10600
Azufre, %m	1,8	0,912	0,913	1,258	1,373	22,715	1,97
CCR., %m	19,6	--	--	<0,10	<0,10	0,19	30,6
Hierro, ppm	23	--	66,331	6,22	6,22	365,765	19,265
Vanadio, ppm	240	--	<7,20	<7,20	<7,20	--	340,24
Níquel, ppm	140	--	1,066	17,274	17,274	1,47	171,761
Saturados, %m	12,5	--	--	--	--	--	15
Aromáticos, %m	44,7	--	--	--	--	--	40,1
Resinas, %m	32,3	--	--	--	--	--	23,6
Asfaltenos, %m	10,5	--	--	--	--	--	12
Nitrógeno básico, %m	0,2	--	--	--	--	--	0,292
Insolubles en nc5, %m	16,7	--	--	--	--	--	26,21
Insolubles en nc7, %m	10,8	--	--	--	--	--	26,84
Punto Inicial Ebullición, °C	217		169	207	206	270	380
Punto Final Ebullición, °C	716		256	396	387	520	716

¹Gasoleo atmosférico; ²Gasoleo liviano; ³Gasoleo pesado.

Como se puede apreciar en la Tabla 9, el fondo de vacío tiene un alto contenido de compuestos aromáticos, por lo tanto basados en los estudios de Raseev sobre el impacto de las características de la carga en los procesos de craqueo térmico, se puede predecir que debido al alto porcentaje de especies de tipo aromático en la carga durante la conversión térmica se obtienen altos rendimientos de fracciones tanto livianas como pesadas y una menor conversión hacia destilados medios y gasóleos.^[24,25]

Luego del proceso de Viscorreducción se obtiene una recuperación de destilados medios de 7,2 % , de gasóleos de 25,8 %, además de una conversión de gases de 4,56%.

El incremento de la producción de destilados valiosos, en el esquema de procesamiento modificado, según Meyers, se atribuye a la acción del craqueo térmico sobre la carga, en este craqueo el rompimiento de algunas cadenas de tipo alifático que están ligadas a las complejas estructuras aromáticas presentes en la carga permite obtener un mayor porcentaje de conversión. Este resultado concuerda con los datos reportados por Meyers en los que muestra que en la viscorreducción de fondos de vacío se obtiene un rendimiento significativo de gasóleos^[26].

El fondo de vacío viscorreducido, al ser comparado con la carga, muestra un aumento en el contenido de Carbón Conradson y del contenido de níquel y vanadio. Fainberg y sus colaboradores encontraron que estos contaminantes están fuertemente ligados a estructuras aromáticas complejas y ante la dificultad de que sean removidos por acción de la ruptura térmica, dichos compuestos se concentran en el producto de fondo ^[27].

3.2.3. Desasfaltado con solvente del fondo de vacío viscorreducido

La Tabla 10 presenta los rendimientos y calidades del aceite desmetalizado y de los asfaltenos obtenidos en esta etapa de procesamiento.

Tabla 10. Rendimiento y calidad de los productos de la etapa SDA

	ESQUEMA ACTUAL			ESQUEMA PROPUESTO		
	FONDO VACIO	DMO	ASFALTENOS	FONDO VACIO	DMO	ASFALTENOS
RENDIMIENTO, %m	-	46,2	53,8	-	40,9	59,1
DENSIDAD, g/ml	1,02	0,956	1,075	1,05	0,96	1,09
AZUFRE, %m	1,8	1,34	2,2	1,97	1,3	2,01
NÍQUEL, ppm	140	13,1	237	340	10	213
VANADIO, ppm	240	12,6	414	171	14	451
CCR, %m	19,6	4,8	30,9	30,6	5,8	36,6
V50	42	-	53,4	47	-	-
INSOLUBLES n-C7, %m	10,8	-	19,4	26,8	-	33,1
NITROGENO BASICO, %m	0,2	0,12	-	0,292	0,129	-
N TOTAL, ppm	-	3200	-	-	4058	-
NUMERO DE BROMO	-	-	-	-	8,04	-
MONO-AROMATICOS, %m	-	4,6	-	-	4,3	-
DI-AROMATICOS, %m	-	3,3	-	-	3,1	-
TRI-AROMATICOS, %m	-	3,6	-	-	4,3	-
TETRA-AROMATICOS	-	5	-	-	3,7	-

El rendimiento en aceite desmetalizado que se obtiene a partir de fondos de vacío viscorreducido es 40,9 %, mientras que con fondo de vacío, el rendimiento es 46,2 %. Estos resultados se explican debido a que al comparar el fondo de vacío viscorreducido con el fondo de vacío, el primero presenta menor contenido de resinas, lo cual concuerda con la investigación de Ditman, quien estableció que en el proceso de desasfaltado el solvente extrae principalmente la fracción de resinas presentes en la carga las cuales se concentran en el DMO^[28].

A pesar de que el contenido de azufre del fondo viscorreducido es mayor que el del fondo de vacío, el contenido de azufre del aceite desmetalizado obtenido a partir del fondo viscorreducido es igual al del aceite desmetalizado obtenido a partir de fondo de vacío; esto podría atribuirse a que en la etapa de viscorreducción los átomos de azufre de más fácil remoción fueron extraídos y en el fondo de vacío viscorreducido, los átomos de azufre restantes en su mayoría quedaron ligados a estructuras poliaromáticas complejas, por lo tanto basados en

el trabajo de Bonilla, se podría afirmar que en el proceso de desasfaltado el solvente no extrajo dichos compuestos azufrados por que están ligados a estructuras aromáticas complejas lo que implica que se obtenga un DMO similar al DMO que resulta del esquema de procesamiento actual^[29].

Al comparar las propiedades fisicoquímicas del DMO obtenido mediante el esquema de procesamiento modificado (DMO-EPM) contra las del DMO del esquema actual (DMO-EA) además de la mejora obtenida en la reducción del Ni+V se presenta un valor de carbón conradson (CCR) que se encuentra 17% por encima del DMO EA, este fenómeno se atribuye a que el DMO EPM es una corriente proveniente de un fondo que ha sido sometido a un craqueo térmico y en este proceso se alcanza una concentración de asfaltenos lo que implica un incremento de la propiedad en cuestión. Esta conclusión se basa en que estos resultados concuerdan con los presentados por Meyers y Bonilla, quienes comparan el desasfaltado de dos cargas de diferentes propiedades entre ellas el carbón conradson^[30].

El mayor contenido de nitrógeno que se presenta en el DMO del esquema propuesto es una propiedad que afecta el desempeño de esta corriente en el posterior proceso de hidrotreamiento pues implica un consumo adicional de hidrogeno para su procesamiento.

El contenido de metales en el DMO EPM solo es 6% menor que el DMO EA, esta propiedad, según lo afirmado por Valeri et al, impacta positivamente en los procesos posteriores que implican el uso de catalizadores, pues disminuye su desactivación a causa del envenenamiento con metales^[31].

3.2.4. Viscorreducción del FSDA producido a partir desasfaltado del fondo viscorreducido (Etapa VBK II)

Determinación de máxima Severidad permisible

La variable de control más importante del proceso de viscorreducción es la estabilidad del fondo viscorreducido, ya que un fondo viscorreducido no estable genera sedimentos y por lo tanto, problemas de almacenamiento y transporte. Esta estabilidad se mide a través de la prueba de mérito. Se realizaron entonces una serie de experimentos preliminares con el fin de determinar cuál es la máxima severidad permisible en el proceso de viscorreducción. La Tabla 11 resume los rendimientos y prueba de mérito del fondo viscorreducido de estas pruebas.

Tabla 11. Resumen de los Balances de las corridas de la etapa VBK II

Corrida	1	2	3	4	5	6	7	8	9
T reacción, °C	473	473	473	477	477	477	481	481	481
Tiempo, min	1,2	1,4	1,6	1,2	1,4	1,6	1,2	1,4	1,6
Prueba merito	6,5	7	7,5	7	7	7,5	6,5	7	7,5
Nafta, %	0,73	0,86	1,29	1,02	1,02	1,36	0,89	1,00	1,32
Fondo, %m	97,2	96,3	95,0	97,1	96,4	96,5	96,7	96,2	96,4
Gases, %m	0,53	0,59	0,89	0,56	0,75	0,91	0,70	0,71	0,85
Coque, %m	1,53	2,21	2,82	1,34	1,87	1,24	1,75	2,08	1,44

Las condiciones de operación de la viscorreducción que producen el menor rendimiento en fondos viscorreducidos y coque además del más alto rendimiento de naftas es la “Corrida 6”, Dicha corrida fue realizada a las siguientes condiciones de proceso:

- Temperatura de reacción = 477 °C.
- Tiempo de residencia = 1,6 minutos.
- Prueba merito = 7,5 (en el límite de estabilidad).

En la etapa VBK II se tuvieron en cuenta únicamente como análisis de caracterización de interés la viscosidad del fondo viscorreducido y la destilación

simulada de naftas y fondos viscorreducidos los cuales se presentan en las Figuras 18 y 19.

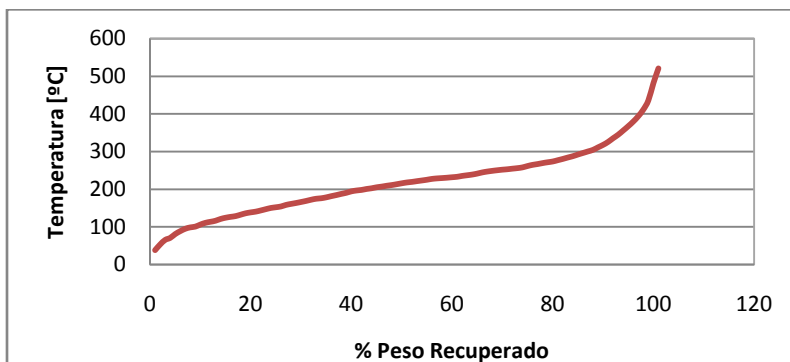


Figura 18. Destilación simulada de nafta VBK II

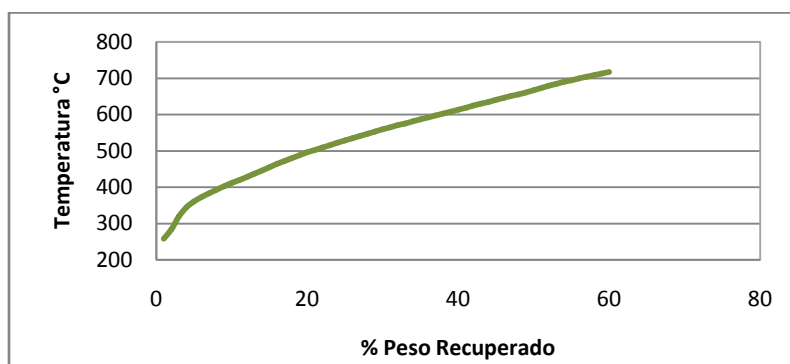


Figura 19. Destilación simulada de fondos VBK II

La viscosidad V50 del fondo obtenido en la segunda etapa de viscorreducción fue de 52,8 este valor al ser comparado con el 50,4 del fondo viscorreducido obtenido mediante el esquema actual, implica mayor porcentaje de diluyente empleado para la preparación del combustóleo.

Otro aspecto a destacar en este proceso es el de la recuperación de aproximadamente 1,3% de nafta.

3.2.5. Etapa de Hidrotratamiento.

En esta etapa el alimento empleado fue el DMO producido en la unidad piloto SDA y su caracterización se encuentra en la Tabla 10.

En esta etapa se realizaron tres corridas a diferentes temperaturas (330, 350 y 370 °C) y con las otras variables operacionales fijas, las cuales están consignadas en el numeral 3.4.4.

Luego de finalizada la etapa operativa se procedió a la caracterización del DMOH y los gases obtenidos en cada una de las pruebas y los resultados de caracterización correspondientes a estos productos se presentan en las Tablas 12 y 13 además de la Figura 20.

Tabla 12. Características del DMOH

Análisis	DMOH C-330 °C	DMOH C-350 °C	DMOH C-370 °C
Azufre, %masa	0,635	0,422	0,235
Densidad, g/ml	0,9467	0,9409	0,9345
Nitrógeno básico, % masa	0,129	0,121	0,098
CCR, % masa	3,41	2,97	2,28
Nitrógeno total, ppm	3450	3317	3050
Numero de bromo, g Br ₂ /100g	4,51	4,42	4,25
Sodio, ppm	19,82	8,556	8,25
Níquel, ppm	1,661	1,225	0,369
Vanadio, ppm	1,388	1,161	>0,005
Níquel + vanadio, ppm	3,049	2,386	>0,374

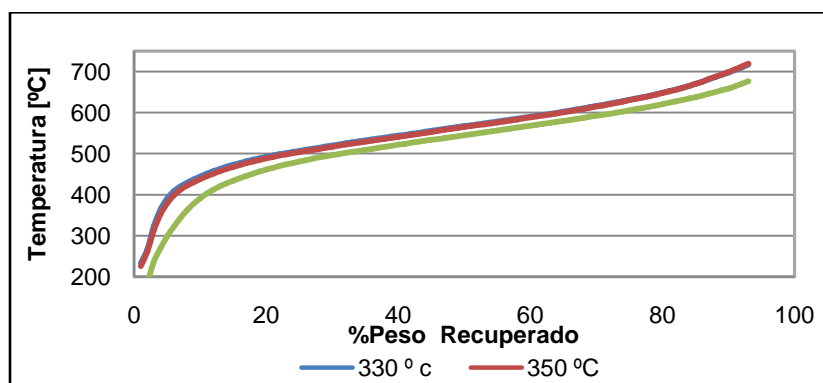


Figura 20. Destilación simulada DMOH

Tabla 13. Cromatografía gases HDT

Compuestos	c 330 °C % m	c 350 °C %m	c 370 °C %m
Hidrogeno	91,339	91,160	87,701
Hexanos+	--	0,396	1,191
CO2	0,352	0,033	0,900
Propano	0,215	0,416	1,172
i-Butano	0,173	0,324	0,248
n-Butano	0,396	0,845	0,624
H2S	6,660	5,635	5,526
i-Pentano	0,062	0,134	0,171
N Pentano	0,043	0,109	0,176
Etileno	0,078	--	--
Etano	0,321	0,355	1,024
Metano	0,228	0,495	1,267
CO	0,134	0,097	--

En la prueba realizada a 370 °C fue en la que se presentó la mayor remoción de azufre, pues fue posible retirar aproximadamente 82% del contaminante en cuestión, llegando a un producto final con 2350 ppm de azufre.

Luego de la comparación de los resultados consignados en las Tablas 10 y 12 se resalta el comportamiento del contenido de nitrógeno básico, pues es de destacar que en el DMOH procesado a 330°C no se presentó disminución de este con respecto al contenido presente en el DMO; sin embargo a temperaturas de 350 y 370°C si se logró una reducción del nitrógeno básico; basados en los estudios de Sumbogo y sus colaboradores^[32], esto se puede atribuir a que a la temperatura menor se presenta la remoción de nitrógeno en especies con nitrógeno básico, simultáneamente con el hecho de que algunos compuestos de nitrógeno no básico son hidrogenados a compuestos de nitrógeno básico, antes de eliminar la molécula de nitrógeno del compuesto.

El DMOH obtenido en la corrida a 370°C presenta una disminución en la suma de la cantidad de níquel y vanadio presente en la muestra ya que según los resultados obtenidos esta reducción fue aproximadamente de 98,5%, esto indica que estos metales se han depositado como sulfuros metálicos sobre la superficie

del catalizador envenenando los sitios activos y taponando los poros catalíticos, conduciendo a la desactivación irreversible del catalizador.

Además, cabe destacar que a pesar de ser una carga en donde están presentes más compuestos del tipo olefínico que los que se encuentran en una carga típica, no se presentaron problemas de flujo durante la operación, una muestra de esto fue el comportamiento del catalizador en lo que a remoción de azufre se refiere pues el porcentaje del contaminante retirado está dentro del rango que usualmente se obtiene con productos de menor contenido de olefinas.

En cuanto al número de bromo se refiere, es de destacar que en las tres pruebas de hidrotratamiento, su valor en los productos se redujo en promedio en un 45 % con respecto al valor de la carga. Lo anterior es prueba de la reducción de la cantidad de olefinas presentes en los productos, luego del proceso de hidrotratamiento, según Cabrera y Meyers este fenómeno se debe a la ruptura de los enlaces dobles en compuestos insaturados, a causa de las reacciones de hidrogenación^[33].

Según lo observado en la cromatografía de gases (Tabla 13) el hecho de aumentar la temperatura de operación implica un incremento en las cantidades de metano, etano, propano, n-pentano, y hexanos+ presentes en la muestra, por otro lado el análisis muestra que un aumento en la temperatura de operación origina disminución sobre las cantidades de H₂S, CO, etileno. En el caso particular de la reducción de H₂S, los resultados obtenidos distan de los resultados esperados, ya que debido al aumento de la temperatura de operación se incrementa la cantidad de azufre removido del producto líquido y este azufre retirado debería salir transformado en H₂S en el efluente gaseosa del proceso. Lo anterior se podría atribuir a que ante la relación directamente proporcional de la solubilidad con la temperatura, el compuesto en mención presenta problemas de separación luego de la reacción ya que queda solubilizado en mayor proporción dentro de la muestra líquida.

4.3 Rendimientos Globales del Esquema de procesamiento modificado Viscorreducción I- Desasfaltado con Solvente –Viscorreducción II- Hidrotratamiento

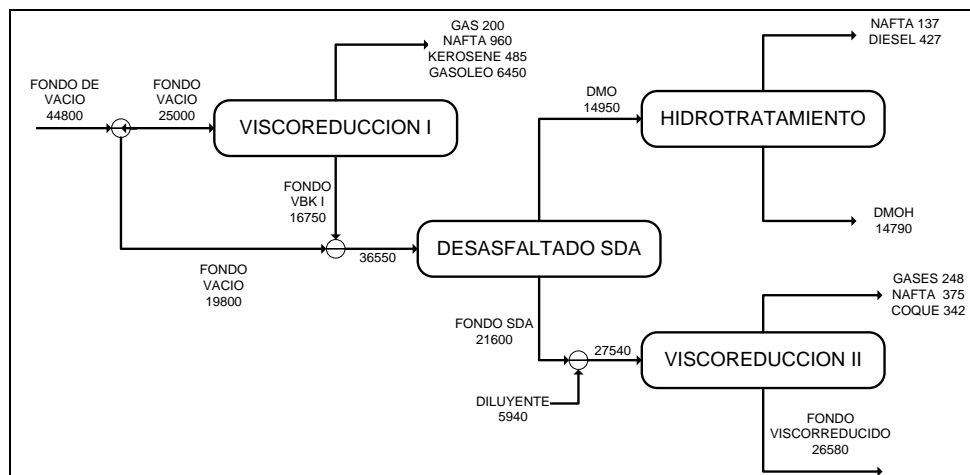


Figura 21. Rendimientos volumétricos experimentales del esquema procesamiento modificado

Luego de la comparación de los rendimientos volumétricos de los productos en cada uno de los esquemas de proceso mostrados en la Figura 16 y 21 se destacan los aspectos principales que aventajan al esquema de procesamiento modificado con respecto al actual.

- El rendimiento de destilados (nafta, querosene, diesel) pasa de ser del 3,1%, en el esquema actual de procesamiento de fondos, a ser del 5,3% en el esquema de procesamiento modificado.
- La cantidad de destilados recuperados con el esquema actual es de 0,5 KBPD, cantidad pequeña, si se considera que con el esquema de procesamiento modificado la recuperación de estos productos llega a un valor de 0,6 KBPD y que además se recuperan 6,45 KBPD de gasóleos en la etapa de Viscorreducción.
- La producción de combustóleo se reduce en un 11%, ya que su principal materia prima, la breña viscorreducida disminuye en ese mismo porcentaje.

- En el esquema de procesamiento modificado, la carga a la etapa de hidrotratamiento disminuye, ya que la producción de DMO cae en un 27%. Esta situación es favorable ya que se puede optar por aprovechar la capacidad sobrante para hidrogenar otro tipo de productos.

En la Tabla 14 se presenta el balance volumétrico, en unidades de barriles, tanto del esquema de refinación de procesamiento de fondos actual y del propuesto.

Tabla 14. Comparación del balance volumétrico del EA y el EPM

	ESQUEMA ACTUAL EA		ESQUEMA PROPUESTO EPM	
	CARGAS	PRODUCTOS	CARGAS	PRODUCTOS
FONDO DE VACIO	44800		44800	
SLURRY	18599,6		17950	
ALC	11405,7		12040	
GAS		52,4		447,9
NAFTA		765,4		1471,8
DIESEL		577		426,9
KERO		-		485
GLP		46,267		-
Gasóleos		-		6450
COQUE		493,5		341,5
COMBUSTOLEO		53025,1		50627
DMOH		20189,7		14790,5
TOTAL	74805	75149	74790	75041

4.4 Panorama Económico del esquema de procesamiento modificado

En este estudio preliminar se tuvieron en cuenta los costos operacionales de las unidades de proceso, el costo estimado de las materias primas y productos de cada una de las etapas del esquema.

En la Tabla 15 se presenta el flujo de caja en dólares de los dos esquemas de refinación.

Tabla 15. Comparación del balance económico del EA y el EPM

	ESQUEMA ACTUAL [us\$]		ESQUEMA PROPUESTO[us\$]	
	CARGAS	PRODUCTOS	CARGAS	PRODUCTOS
FONDO DE VACIO	2,926,336.00		2,926,336.00	
SLURRY	1,262,909.52		1,218,822.82	
ALC	1,078,975.62		1,138,986.48	
GAS		31.72		270.96
NAFTA		87,740.21		168,726.41
DIESEL		60,529.82		44,786.22
KERO		0.00		48,131.40
GLP		3.90		0.00
Gasóleos				612,750.00
COQUE		0.00		0.00
COMBUSTOLEO		2,900,473.55		2,769,318.34
DMOH		2,027,041.62		1,484,965.31
TOTAL	5,268,221.14	5,075,820.83	5,284,145.31	5,128,948.64
OPERACIÓN	85,185.18		89,424.74	
DELTA	- 277,585.50		- 244,621.40	
MARGEN/bbl (us\$/bbl)	- 6.20		- 5.46	

Aunque el balance económico es negativo para los dos casos, como conclusión principal se resalta, que mientras que el esquema actual de procesamiento de fondos se obtiene una utilidad de -6,2 us\$/ barril de carga, el esquema propuesto alcanza valores de -5,46 us\$/ barril de carga. Este mejoramiento en el margen de refinación permite un ahorro de alrededor de us\$ 10'000000 al año.

4. CONCLUSIONES

- Una de las principales ventajas de la adición de una etapa de viscorreducción, al esquema de procesamiento de fondos de vacío de la refinería de Barrancabermeja es el incremento que se presenta en el porcentaje de recuperación de productos valiosos provenientes del fondo de vacío. El porcentaje en cuestión pasa de ser del 3,1% a tener un valor de 5,3%.
- El incremento en el rendimiento de productos valiosos obtenido en el esquema de procesamiento modificado se atribuye a la acción modificadora del craqueo térmico sobre la estructura química del fondo de vacío.
- En el esquema de procesamiento modificado, la cantidad de carga a la etapa de hidrot ratamiento disminuye, pues la producción de DMO cae en un 27%. Esta situación es favorable ya que se puede optar por aprovechar la capacidad sobrante para hidrogenar otro tipo de productos dentro de los que se encuentra el diesel y de esta forma cumplir con las metas impuestas en la legislación ambiental.
- La mezcla de fondos de vacío virgen con fondos de vacío viscorreducidos favorece la calidad del DMO obtenido durante la etapa SDA, debido a la disminución del contenido de níquel+vanadio. Esta reducción de contaminantes tiene un significativo efecto sobre el proceso de hidrot ratamiento ya que alarga la vida útil del catalizador.
- Si bien, el balance económico es negativo tanto para el esquema de procesamiento actual como para el esquema modificado, este último aventaja desde el punto de vista económico al esquema actual ya que, el margen de utilidad por barril de fondo de vacío procesado en el esquema propuesto, se

encuentra u\$ 0,74 por debajo del margen de utilidad alcanzado con el esquema actual de procesamiento de fondos.

5. BIBLIOGRAFIA

- [1]. Resolución 1180 de junio 23 de 2006. Ministerio de Minas y energía. Colombia.
- [2]. Contreras E., " Tratamiento para un mejor ambiente". Carta Petrolera ed. 116; Diciembre de 2006. ECOPETROL S.A.
- [3]. Carrillo J., Pantoja E., "Procesamiento del fondo del barril". Editorial Ltda. Bucaramanga; 1999. p. 12-80.
- [4]. Carrillo J., Pantoja E., "Estudio de optimización de procesamientos de fondos del barril estableciendo las condiciones ideales de operación para diferentes variables del proceso". ECOPETROL-ICP. Sic editorial Ltda Bucaramanga; 1999. p. 63-66.
- [5]. Speight J., Petroleum Chemistry and Refining. Washington: Taylor & Francis; 1998. p. 27-30 .
- [6]. BYCOSINCORP., On the nature of asphaltenes; 2000. p. 1-3. bycosincorp.com/Asph_more.htm
- [7]. Garzón G., "Determinación de la orientación del consumo de hidrógeno en la reacción de viscorreducción de fondos de vacío, asistida por generación de hidrógeno *in situ*". Tesis de Maestría. Escuela de Ingeniería Química, Universidad Industrial de Santander. Bucaramanga; 2001.
- [8]. Instituto Colombiano del Petróleo, Manual de Operación Planta de Desasfaltado a presión- SDA. Bucaramanga; 2000.
- [9]. Van Looijf F., Van Der Lan P., Stork W., Dicamillo D., Appl.Catal A. 170; 1998. p. 1-12.
- [10]. Berger D., Landau V., Herskowitz V., Boger Z., Fuel 75; 1996. p. 7-13.
- [11]. Rojas E., Russi J., "Estudio de la Adición de Corrientes Intermedias al Fondo de Vacío en el Proceso SDA". Tesis de Grado. Universidad Industrial de Santander. Escuela de Ingeniería Química. Bucaramanga; 2002. p. 5-6.
- [12]. Instituto Colombiano del Petróleo, Unidad de Servicios Técnicos. Manual Planta Piloto de Hidrotratamiento Unidad 700. Bucaramanga; 2008.
- [13]. Treviño A., "Posibilidades técnicas para la conversión de fracciones pesadas de un crudo en fracciones ligeras". Ingeniería Química ALCION; Mayo 1982. p. 65-82.

- [14]. McGrath , Houde , “Upgrading Options For Processing Heavy Crudes”. AIChE Spring National Meeting; March 1999.
- [15]. Sheng-Li Ch., Sheng-Sheng J., Yun-Hua L., Suo-Qi Z., “Mild cracking solvent deasphalting: a new method for upgrading petroleum residue”. Fuel 73; 1994. p. 85-91.
- [16]. Rettger P., Friday J., Goldstein R., ”Apparatus for upgrading hydrocarbon feeds containing sulfur, metals and asphaltenes”. US Patent 6,274,00; 2001.
- [17]. Grahan P., Fang L., “Advances in residue upgrading technologies offer refiners cost-effective options for zero fuel oil production”. European Refining Technology Conference Paris; November 2002. p. 1-31.
- [18]. Hood R., Rettger P., Golstein R., Bronicki L., Doron B., Sinai J., “Method of and means for upgrading hydrocarbons containing metals and asphaltenes”. US Patent 5,976,361; 1999.
- [19]. Zuideveld P., Wolff J., “ New methods upgrade refinery residuals into lighter products”. Hydrocarb. Process. 85; 2006. p. 73-76.
- [20]. Celestino J., Hernández R., “Processes compared for upping maya distillate yield”. Oil & Gas J. 80, N° 16; 1982. p.111-116.
- [21]. Schucker R., “Heavy Oil Upgrading Process”. US Patent 6,352,469 B1; 2003.
- [22]. Viesser, Diederick, “Process for the conversion of a heavy hydrocarbonaceous feedstock”. EP 0-372-652 A1, 1989.
- [23]. Instituto Colombiano del Petróleo, Unidad de Servicios Técnicos. Manual Planta Piloto de Viscosreducción Coquización y Pirolysis. Bucaramanga; 2008.
- [24]. Di Carlo S., Janis B., “Composition and Visbreakability for Petroleum Residues”. Chem. Eng. Sci. 47; 1992. p. 2675-2670.
- [25]. Raseev S., “Thermal Processes in petroleum refining”. Ed. Marcel Decker Inc. New York; 2003. p. 119-120.
- [26]. Salazar J., Meyers R., “Handbook of petroleum refining processes”. Ed. McGraw Hill. New York; 1986. p.7-66.
- [27]. Fainberg V., Podorozhasky M., Hetsroni G., Brauch R., Kalchouck H., Changes in the Composition and properties of the vacuum residues as a result of visbreaking. Fuel Sci Technol. Int. 14; 1996. p. 839-845.
- [28]. Ditman J., Van Hook, “Upgrading of residual oils by solvent deasphalting and delayed coking”. ACS meeting, Atlanta, Abril 1981.

- [29]. Bonilla J., "Delayed coking and solvent deasphalting: options for residue upgrading." AICHE national meeting, Anaheim, Calif., June 1982.
- [30]. Bonilla J., Meyers R., "Handbook of petroleum refining processes". Ed. McGraw Hill. New York; 1986. Cap. 8 p.8-35.
- [31]. Valeri F., Dufresne P., Jacquier Y., " From Catalyst Services and to Catalyst Management" . Upgrading heavy ends with IFP. Instituto Francés del Petroleo. Rueil-Malmaison; 1997. p. 17-18.
- [32]. Sumbogo S., Yang H., Choi K., Korai Y., Mochida I., Appl. Catal. A. 252; 2003. p. 331-346.
- [33]. Cabrera C., Meyers R., "Handbook of petroleum refining processes". Ed. McGraw Hill. New York; 1986. Cap 6 p.6-23