

**ESTUDIO Y ANÁLISIS DEL PROCESAMIENTO A NIVEL PILOTO DE CRUDOS
PESADOS POR CONVERSIÓN TÉRMICA**

**LAURA MILENA CORREDOR ROJAS
MAGDA LILIANA VALERO ALVARADO**

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

2004

**ESTUDIO Y ANÁLISIS DEL PROCESAMIENTO A NIVEL PILOTO DE CRUDOS
PESADOS POR CONVERSIÓN TÉRMICA**

**LAURA MILENA CORREDOR ROJAS
MAGDA LILIANA VALERO ALVARADO**

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

**DIRECTOR: CRISÓSTOMO BARAJAS FERREIRA
Ing. Químico. M.Sc**

**CODIRECTOR: EDGAR FRANCISCO PANTOJA
Ing. Químico. Ph.D**

**UNIVERSIDAD INDUSTRIAL DE SANTANDER
FACULTAD DE INGENIERIAS FISICOQUÍMICAS
ESCUELA DE INGENIERIA QUÍMICA
BUCARAMANGA**

2004

AGRADECIMIENTOS

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

A los ingenieros Jesús Carrillo, Francisco Pantoja y Germán Garzón, por su amistad y valiosos participación en el avance y culminación de este trabajo.

Al Doctor Uriel Navarro por su amistad, dedicación, importantes aportes e incondicional colaboración.

Al Ingeniero Crisóstomo Barajas por su tiempo y su valiosa participación.

Al Ingeniero Carlos Sarmiento por su dedicación y aporte a nuestro conocimiento.

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

En general a todas las personas que de una u otra forma permitieron y colaboraron para que hoy este trabajo de investigación haya culminado satisfactoriamente.

DEDICATORIA

A Dios, a mis padres, mis hermanos y amigos gracias por el apoyo incondicional y la fuerza que me permitió culminar con éxito esta etapa de mi vida.

Magda Liliana

A mis seres queridos

Laura Milena

TABLA DE CONTENIDO

	pág.
INTRODUCCIÓN	1
PLANTEAMIENTO DEL PROBLEMA	4
1. FUNDAMENTACIÓN TEÓRICA	5
1.1 Generalidades de los Crudos	5
1.1.1 Alifáticos, Saturados, Parafinas o Hidrocarburos de cadena abierta	6
1.1.2 Hidrocarburos Cíclicos Nafténicos	6
1.1.3 Hidrocarburos Aromáticos	7
1.1.4 Componentes menores	7
1.2 Crudos Pesados	7
1.2.1 Modelo Molecular de un Crudo Pesado	8
1.2.2 Naturaleza y Características de los Sistemas Complejos de asfaltenos y resinas.	9
1.2.3 Comportamiento de un Crudo con la Temperatura	12
1.3 Procesos de mejoramiento de crudos y sus fracciones pesadas.	14
1.3.1 Hidrocraqueo (Hydrocracking)	14
1.3.2 Hidrotratamiento	16
1.3.3 Cracking Catalítico Fluido (FCC)	17
1.3.4 DEMEX	19

1.3.5 Coquización Retardada (Delayed Coking)	20
1.3.6 Coquización en Lecho Fluido (Fluid Coking)	21
1.3.7 Viscorreducción ó Conversión Térmica (Visbreaking)	22
1.3.8 Heavy Oil Cracking (HOC)	24
1.3.9 H-Oil / LC Fining	25
1.3.10 Flexicoking	26
1.3.11 Dynacracking	27
1.4 Límites de Severidad de la Conversión Térmica	28
1.5 Estabilidad del Fondo	29
1.5.1 Prueba Mérito	30
1.5.2 P-Value	30
1.5.3 Titulación de Heithaus	31
1.6 Química de la Ruptura Térmica	32
1.7 Formación de Coque	34
1.7.1 Factores que influyen en la formación de coque	38
1.8 Cinética de la conversión térmica	40
1.9 Tiempo de residencia	41
2. METODOLOGÍA EXPERIMENTAL	42
2.1 Descripción de los crudos en estudio	42
2.1.1 Crudo Castilla	42
2.1.2 Crudo Rubiales	42
2.1.3 Crudo Nare-Jazmín	43
2.2 Solventes	44
2.3 Ensayos Preliminares	45
2.3.1 Normalización de los crudos	45
2.3.2 Pruebas de Caracterización de los Crudos Normalizados	46
2.4 Pruebas de Caracterización de los Productos	46
2.5 Pruebas de caracterización de los maltenos y asfáltenos	47

2.6 Descripción de las Pruebas de Caracterización	48
2.7 Equipos de experimentación	54
2.7.1 Contactor Enchaquetado con Agitación	54
2.7.2 Extractor Soxhlet	54
2.7.3 Rotoevaporador	55
2.7.4 Planta Piloto de Viscosreducción – Coquización	56
2.8 Determinación de Heptano-asfaltenos solubles en Ciclohexano	60
2.8.1 Dilución con n-C7 y Filtración al vacío	60
2.8.2 Determinación de Insolubles en Tolueno	61
2.7.3 Separación de Insolubles en ciclohexano	61
2.9 Determinación de la densidad de los heptano-asfáltenos	62
2.10 Titulación de Heithaus	63
2.11 Corridas en Planta Piloto	63
2.11.1 Calibración de la Bomba	63
2.12 Balances de materia	65
2.13 Determinación de la Severidad Máxima Permisible por Temperatura de Reacción	66
2.14 Determinación de la Severidad Máxima Permisible por Tiempo de Residencia	67
3. ESTUDIO PRELIMINAR DE LOS CRUDOS PESADOS	68
3.1 Caracterización Fisicoquímica de las cargas y análisis GCD	68
3.1.1 Crudo Castilla 171 ⁺	69
3.1.2 Crudo Rubiales 171 ⁺	70
3.1.3 Crudo Náre-Jazmín 171 ⁺	71
3.2 Subdivisión de un crudo en maltenos y asfaltenos	71
3.3 Comportamiento reológico de los crudos normalizados y de sus maltenos	74

3.4 Estabilidad de los crudos	76
3.5 Formación de coque	77
4. PROCESAMIENTO DE LOS CRUDOS PESADOS EN PLANTA PILOTO.	78
4.1 Condiciones de operación	78
4.2 Balances de masa	79
4.3 Caracterización fisicoquímica de los productos	84
4.3.1 Composición química de los gases	84
4.3.2 Análisis PIANO y GCD de las naftas	85
4.3.3 Determinación de metales en los fondos viscorreducidos y en el coque	88
4.3.4 Caracterización fisicoquímica de los fondos viscorreducidos	90
4.3.5 Estabilidad de los fondos viscorreducidos	94
4.4 Comportamiento Reológico de los Fondos Viscorreducidos	98
4.5 Cinética de la conversión térmica	100
4.5.1 Determinación de las constantes cinéticas y de las energías de activación	100
4.6 Severidad equivalente	102
4.6.1 Efecto de la severidad equivalente sobre la reducción de la viscosidad	102
4.6.2 Influencia de la severidad equivalente sobre el rendimiento y la calidad de los productos	104
4.7 Máxima severidad por temperatura de reacción y tiempo de residencia	108
4.8 Estudio preliminar del transporte por oleoducto de los fondos y de sus mezclas fondo – nafta	110

5. CONCLUSIONES	145
6. RECOMENDACIONES	148
REFERENCIAS BIBLIOGRAFICAS	149
BIBLIOGRAFÍA	155
ANEXOS	163

LISTA DE FIGURAS

	Pag.
Figura 1.1 Micelas de asfaltenos formados por solventes polares	10
Figura 1.2 Agregado Resina-asfalteno	10
Figura 1.3 Estructura molecular del asfaltenos propuesto para para el crudo maya	11
Figura 1.4 Peptización por resinas de los asfaltenos precipitados	12
Figura 1.5 Hydrocracking	15
Figura 1.6 Unibón	17
Figura 1.7 Cracking catalítico fluido	18
Figura 1.8 DEMEX	20
Figura 1.9 Delay coking	21
Figura 1.10 Fluid coking	21
Figura 1.11 Conversión térmica en tubos de horno	23
Figura 1.12 Conversión térmica en cámara de reacción o soaker	24
Figura 1.13 Convertidor HOL	25
Figura 1.14 H-Oil / LCFining	26
Figura 1.15 Flexicoking	27
Figura 1.16 Dynacracking	28
Figura 1.17 Descripción macroscópica de un crudo	35
Figura 1.18 Agregación, crecimiento y floculación de los asfaltenos	36
Figura 1.19 Partícula de asfaltenos	37
Figura 1.20 Grupo de partículas de asfaltenos solvatadas	37
Figura 2.1 Factor K de algunos crudos colombianos	53
Figura 2.2 Rotoevaporador	56
Figura 2.3 Sección de carga	57

Figura 2.4	Sección de reacción	58
Figura 2.5	Horno de vapor recalentado	59
Figura 2.6	Sección de recuperación de productos	59
Figura 2.7	planta piloto de Viscorreducción – coquización	60
Figura 2.8	Metodología para la determinación de heptano Asfaltenos solubles en ciclohexano	62
Figura 2.9	Calibración de la bomba para el procesamiento del Crudo castilla171+	64
Figura 2.10	Calibración de la bomba para el procesamiento del Crudo rubiales 171+	64
Figura 2.11	Calibración de la bomba para el procesamiento del Crudo nare-jazmín171+	65
Figura 3.1	Fraccionamiento de los crudos con diferentes Solventes	72
Figura 3.2	Viscosidad de los crudos normalizados en función de la velocidad de deformación a 30°C	74
Figura 3.3	Viscosidad de los heptano-maltenos en función de la velocidad de deformación a 30°C	75
Figura 3.4	Influencia del contenido de insolubles en n-C7 sobre la viscosidad de un crudo	76
Figura 4.1	Influencia de la temperatura y del tiempo de residencia sobre la estabilidad por prueba mérito	96
Figura 4.2	Influencia de la temperatura sobre el índice de Coquización	96
Figura 4.3	Correlación entre la relación de floculación de los Fondos castilla y fondos rubiales y la temperatura de reacción a 1.2 minutos	97
Figura 4.4	Influencia de la temperatura sobre la reducción de la viscosidad a 30°C para los fondos castilla	98
Figura 4.5	Influencia de la temperatura sobre la reducción de	

la viscosidad a 30°C para los fondos Rubiales	99
Figura 4.6 Influencia de la temperatura sobre la reducción de la viscosidad a 30°C para los fondos Nare-jazmín	99
Figura 4.7 Influencia del tiempo de residencia sobre la reducción de la viscosidad a 30°C para los fondos viscorreducidos	100
Figura 4.8 Reacción de primer orden	101
Figura 4.9 Grafica de Arrhenius	102
Figura 4.10 Influencia de la severidad equivalente sobre la Reducción de viscosidad para los fondos castilla	103
Figura 4.11 Influencia de la severidad equivalente sobre la Reducción de viscosidad para los fondos rubiales	103
Figura 4.12 Influencia de la severidad equivalente sobre la Reducción de viscosidad para los fondos nare-jazmín	103
Figura 4.13 Correlación entre la severidad equivalente y la relación de floculación de los fondos castilla	104
Figura 4.14 Correlación entre la severidad equivalente y la relación de floculación de los fondos rubiales	105
Figura 4.15 Correlación entre la severidad equivalente y la relación de floculación de los fondos Nare-jazmín	105
Figura 4.16 Influencia de la severidad equivalente sobre la Conversión de los fondos castilla	106
Figura 4.17 Influencia de la severidad equivalente sobre la Conversión de los fondos rubiales	106
Figura 4.18 Influencia de la severidad equivalente sobre la Conversión de los fondos nare-jazmín	107
Figura 4.19 Influencia de la severidad equivalente sobre los rendimientos de coque en el CCN	107
Figura 4.20 Influencia de la severidad equivalente sobre los rendimientos de coque en el CRN	108

Figura 4.21 Influencia de la severidad equivalente sobre los rendimientos de coque en el CNN	108
Figura 4.22 Viscosidad de los fondos óptimos en función de la velocidad de deformación a 40°C	110
Figura 4.23 Efecto de la adición de nafta sobre la viscosidad del FC3	111
Figura 4.24 Efecto de la adición de nafta sobre la viscosidad del FR3	112
Figura 4.25 Efecto de la adición de nafta sobre la viscosidad del FN5	112

LISTA DE TABLAS

	Pag.
Tabla 1.1 Clasificación de los petróleos según su °API	5
Tabla 1.2 Comportamiento de un crudo con la temperatura	13
Tabla 1.3 Valores de prueba Mérito	30
Tabla 1.4 Parámetros de estabilidad	31
Tabla 2.1 Propiedades fisicoquímicas del crudo castilla	42
Tabla 2.2 Propiedades fisicoquímicas del crudo rubiales	43
Tabla 2.3 Propiedades fisicoquímicas del crudo nare-jazmín	43
Tabla 2.4 Propiedades fisicoquímicas de los reactivos	44
Tabla 2.5 Composición del solvente DEMEX	44
Tabla 2.6 Temperaturas iniciales de ebullición para las fracciones de un crudo	45
Tabla 2.7 Pruebas de caracterización para los crudos normalizados	46
Tabla 2.8 Pruebas de caracterización para los productos	47
Tabla 2.9 Pruebas de caracterización de maltenos y asfáltenos	48
Tabla 2.10 Factor K para algunos hidrocarburos puros	54
Tabla 2.11 Condiciones de operación de los equipos en la planta piloto de viscorreducción.	60
Tabla 3.1 Caracterización fisicoquímica y análisis CGD de los crudos normalizados	69
Tabla 3.2 Caracterización fisicoquímica de los maltenos	73
Tabla 3.3 Caracterización de los asfaltenos	73
Tabla 3.4 Parámetros de Heithaus de los crudos	76
Tabla 3.5 Volumen de solvente libre	77
Tabla 4.1 Condiciones de operación de los crudos en planta	

Piloto	79
Tabla 4.2 Rendimientos de los productos del Crudo Castilla 171 ⁺	80
Tabla 4.3 Rendimientos de los productos del Crudo Castilla 171 ⁺ corregidos por GCD	80
Tabla 4.4 Rendimientos de los productos del Crudo Rubiales 171 ⁺	81
Tabla 4.5 Rendimientos de los productos del Crudo Rubiales 171 ⁺ corregidos por GCD	82
Tabla 4.6 Rendimientos de los productos del Crudo Nare-jazmín 171 ⁺	83
Tabla 4.7 Rendimientos de los productos del Crudo Castilla 171 ⁺ corregidos por GCD	83
Tabla 4.8 Composición química de los gases obtenidos a diferentes temperaturas de reacción y tiempo de residencia	84
Tabla 4.9 Análisis PIANO y GCD de las naftas obtenidas a diferentes temperaturas de reacción	86
Tabla 4.10 Análisis PIANO y GCD de las naftas obtenidas a diferentes tiempos de residencia	87
Tabla 4.11 Contenido de metales en el coque obtenido a diferentes temperaturas de reacción	88
Tabla 4.12 Contenido de metales en los fondos obtenidos a diferentes temperaturas de reacción	89
Tabla 4.13 Contenido de metales en el coque obtenido a diferentes tiempos de residencia	89
Tabla 4.14 Contenido de metales en los fondos obtenidos a diferentes tiempos de residencia	90
Tabla 4.15 Caracterización fisicoquímica de los fondos viscorreducidos obtenidos a diferentes temperaturas	90

Tabla 4.16	Caracterización fisicoquímica de los fondos viscorreducidos obtenidos a diferentes tiempos	92
Tabla 4.17	Análisis GCD de los fondos obtenidos a diferentes temperaturas	93
Tabla 4.18	Análisis GCD de los fondos obtenidos a diferentes tiempos	94
Tabla 4.19	Parámetros de Heithaus y prueba mérito de los Fondos castilla (FC)	94
Tabla 4.20	Parámetros de Heithaus y prueba mérito de los Fondos Rubiales (FR)	95
Tabla 4.21	Parámetros de Heithaus y prueba mérito de los Fondos Nare-Jazmín (FN)	95
Tabla 4.22	Constantes de reacción	101
Tabla 4.23	Severidad equivalente para los fondos viscorreducidos	102
Tabla 4.24	Condiciones óptimas de operación	109

LISTA DE ANEXOS

ANEXO A. Trazado del oleoducto APIAY – Porvenir.

ANEXO B. Microscopia electrónica de los heptano-asfáltenos

ANEXO C. Microscopia electrónica de los ciclohexano-asfáltenos del crudo Castilla 171⁺.

ANEXO D. Planta piloto de viscorreducción - coquización

RESUMEN

TITULO

ESTUDIO Y ANÁLISIS DEL PROCESAMIENTO A NIVEL PILOTO DE CRUDOS PESADOS POR CONVERSIÓN TÉRMICA*

AUTORES

Corredor Rojas, Laura Milena. Valero Alvarado, Magda Liliana. **

PALABRAS CLAVES

Crudos Pesados, Afaltenos, resinas, solventes, Conversión Térmica ó Viscorreducción, Severidad del Proceso, Estabilidad del Fondo, Planta Piloto.

DESCRIPCION

La gran disponibilidad de crudos pesados, con altos contenidos de contaminantes y bajos rendimientos de destilados, hace necesario contar con procesos como la conversión térmica que permitan incrementar estos rendimientos en conformidad con las demandas y combustibles de calidad ecológica. Ellos constituyen una mezcla compleja de fracciones pesadas, con interacciones físicas importantes que les confieren propiedades particulares.

En este trabajo, se separaron las fracciones de los crudos Castilla 171⁺, Rubiales 171⁺ y Nare-jazmín 171⁺, en asfaltenos y maltenos con el fin de establecer su influencia sobre los resultados obtenidos durante la conversión térmica, con lo cual se establecieron los rangos de temperatura de reacción y tiempo de residencia que permitieron determinar el impacto del proceso sobre las propiedades reológicas, el rendimiento y la calidad de los productos caracterizados.

Por otra parte se estableció la tendencia de cada crudos a formar coque, con el fin de asegurar que a estas condiciones se obtuvieran fondos estables y bajos rendimientos de este componente.

El fenómeno de precipitación de asfaltenos se manifiesta tanto en el procesamiento como en el transporte de estas cargas ocasionando desde estratificación de los fondos almacenados hasta taponamiento de los equipos y líneas, por lo cual se realizó un estudio reológico de los fondos y de sus mezclas con nafta, para determinar que bajo las condiciones de operación establecidas, no es posible transportarlos por una de las líneas existentes hasta Barrancabermeja.

El aporte más importante fue establecer que el crudo Nare-jazmín es la carga más apropiada para procesos de conversión térmica, obteniéndose altos rendimientos de fracciones livianas (naftas, destilados medios y gasóleos) y un fondo estable que puede destinarse al pool de carga para producción de combustóleo. Sin embargo, ni el fondo ni su mezcla con nafta cumple los requerimientos en viscosidad que permitan transportarlos por oleoducto.

* Trabajo de Grado

** Facultad de Ingenierías fisicoquímicas. Escuela de Ingeniería Química. Crisóstomo Barajas Ferreira

ABSTRACT

TITLE

STUDY And ANALYSIS OF PROCESSING HEAVY CRUDES AT PILOT LEVEL BY THERMAL CONVERSION*

AUTHORS

Corredor Rojas, Laura Milena. Valero Alvarado, Magda Liliana. **

KEY WORDS

Heavy Crudes, Asphaltenes, Resins, Solvents, Visbreaking or Thermal Conversion, Process Severity, Bottom Stability, Pilot Plant

DESCRIPTION

The great availability of heavy crude, with high contents of sulfur, metals and low distilled yields, make necessary to count on processes like thermal conversion, that allows to increase these yields in conformity with the demands and fuels quality. They constitute a complex mixture of heavy fractions, with important physical interactions that confer particular properties to them.

In this work, the crude fractions of Castilla 171+, Rubiales 171+ and Nare-jazmin 171+ were separated, into asphaltenes and maltenes in search of establishing the influence of these components on the results obtained during the thermal conversion, with which temperature of reaction and residence time were settled down to allowed determine the impact of the process on the rheologic properties, the yield and the quality of characterized products.

On the other hand, it was determined the tendency of each crude to produce coke, with the purpose of assuring that these conditions let obtain stable bottoms and low yields of this component.

The precipitation of asphaltenes pronounces so much in the processing as in the transport of these loads and constitutes a problem causing estratification of the bottoms stored and obstruction of the equipment and line, so it was necessary to study the rheologic behavior of the bottoms and their mixtures with naphta to determine that under the established conditions, it is not possible to transport products by one of the existing line until Barrancabermeja.

The important contribution was to establish that the crude Nare-jazmin 171⁺, is the appropriate load for processes of thermal conversion, producing high performances of light fractions (naphta, midle distilled and gas oleo) and a stable bottom that could be include in the pool of load for fuel production. Nevertheless, the bottom and their mixture with naphta dosent reaches the viscosity requirements to transport it by pipe line.

* Project of Degree

** Faculty of Physicochemical Engineering. School of Chemical Engineering. Crisostomo Barajas Ferreira

INTRODUCCIÓN

Desde hace un tiempo han venido ocurriendo cambios significativos en la industria del petróleo que han repercutido en los patrones de consumo de sus productos, con efectos importantes en las refinerías, específicamente, en el planteamiento de las futuras operaciones.

El uso eficiente de crudos pesados en los procesos de refinación es cada vez más frecuente y por ende la implementación de nuevas tecnologías para el procesamiento de sus fondos. Esto se debe fundamentalmente a factores como la escasez de crudos livianos e intermedios en el mundo, al incremento continuo en la demanda de productos blancos libres de contaminantes, a la sub-utilización de las unidades de conversión catalítica y al incremento de material residual^[1,2].

Adicionalmente, debido a que el rendimiento de destilados livianos en este tipo de crudos es considerablemente más bajo que el de los crudos convencionales, los procesos de mejoramiento y refinación deben ser suficientemente rentables desde el punto de vista económico para compensar éstos bajos rendimientos.

Usualmente, el procesamiento de estos crudos en el esquema de combustibles en una refinería representa menores rendimientos de productos valiosos, más coque y una mayor producción de combustóleo, el cual adicionalmente es de menor calidad, por su alto contenido de contaminantes (Azufre, nitrógeno y metales), menor gravedad API (°API), mayor concentración de asfáltenos y menor de saturados, que dificulta no solo el transporte sino también los fenómenos físico-químicos y reológicos que tienen lugar durante su procesamiento.

Para minimizar estas situaciones en el futuro, es necesario aumentar la capacidad y mejorar la tecnología en las refinerías para convertir residuos y crudos pesados en combustibles livianos de mayor valor agregado y más fáciles de transportar.

En consecuencia, para producir cantidades mayores de combustibles livianos a partir de los crudos pesados, es necesario mejorar los procesos de refinación existentes como son: la conversión térmica ó viscorreducción, el hidrotratamiento de fracciones pesadas (UNIBON), el desasfaltado y el cracking catalítico fluido (FCC).

En procesos de refinación, la conversión térmica es empleada para reducir la viscosidad de fracciones pesadas, obtener fracciones de mayor valor agregado que la carga original, reducir el rendimiento de los fondos y mejorar su transporte.

Este trabajo de investigación a nivel piloto esta dedicado a estudiar el efecto de la conversión térmica en los crudos pesados, para determinar el impacto del proceso sobre sus propiedades fisicoquímicas y reológicas, sobre el rendimiento y sobre la calidad de los productos y comprender la evolución que sufren sus fracciones pesadas durante el proceso. Adicionalmente, se evalúa este proceso como una alternativa para convertir los crudos pesados en crudos sintéticos más fáciles de transportar por oleoducto, ya sea para aumentar su comercialización y/o su procesamiento.

Los aportes más importantes de este trabajo consisten en ampliar un valioso campo de investigación que permita fortalecer el conocimiento acerca de los crudos pesados, aumentar su aprovechamiento y mejorar el conocimiento de sus fracciones más pesadas (resinas y asfáltenos) y su influencia en el comportamiento de dichos crudos en éste proceso.

En el capítulo 1, se presenta la fundamentación teórica necesaria para conocer algunos conceptos básicos que se utilizan durante el desarrollo de éste trabajo.

En los capítulos 2 y 3, se describe la metodología experimental y se realiza un análisis preliminar a cada crudo, con el fin de establecer las condiciones de operación, para su procesamiento en planta piloto. Al final del libro se presenta el análisis de resultados, las conclusiones y recomendaciones.

PLANTEAMIENTO DEL PROBLEMA

Actualmente la Gerencia del Complejo de Barrancabermeja (GCB), tiene varios esquemas de refinación, uno de ellos, corresponde al Esquema de Crudo Mezclado (140.000 BPDO), que recibe una gran variedad de crudos, donde alrededor de 30.000 BPDO son crudos pesados con una gravedad entre 10-20°API. La presencia de estos crudos, en la dieta, incrementa los niveles de azufre, metales (Ni y V) y de asfáltenos, lo cual afecta significativamente los procesos de refinación mencionados y sus productos [3].

Por otra parte, la Gerencia Llanos presenta problemas para el transporte por oleoducto de sus crudos pesados (Castilla y Rubiales), desde sus campos hasta los puntos de refinación y/o exportación especialmente, debido a su alta viscosidad y bajo °API.

1. FUNDAMENTACIÓN TEÓRICA

1.1 GENERALIDADES DE LOS CRUDOS

Una de las desventajas para clasificar los diferentes tipos de crudos comparado, por ejemplo, con la clasificación de otros combustibles como el carbón, estriba en que su composición elemental no es reportada con la misma extensión o amplitud. La composición elemental (C, H, N, S y O) de los crudos varían ligeramente a pesar de la amplia variación en sus propiedades fisicoquímicas, que van desde crudos parafínicos, más livianos a crudos asfálticos y bitúmenes bastante pesados.

Hay varios métodos para clasificar un crudo, según: su °API, el contenido de azufre, el tipo de hidrocarburo, etc. El método más utilizado es el de °API (Tabla 1.1). Según esta clasificación, un crudo de 40 °API es de mayor valor que un crudo de 20 °API, debido a que contiene más fracciones livianas (gasolina) y menor cantidad de hidrocarburos pesados tales como residuos asfálticos; sin embargo, para su valoración es necesario incluir el contenido de azufre. Cuanto mayor sea el contenido de azufre, menor será su precio en el mercado.

Tabla 1.1. Clasificación de los petróleos según su °API

Aceite crudo	Densidad (Kg/ m³) * 10⁶	° API
Extrapesado	>1.0	0-10
Pesado	1.0 - 0.93	10 – 20
Medio	0.93 - 0.87	20 – 30
Liviano	0.87 - 0.83	30 – 39
Superliviano	< 0.83	> 39

En general, los crudos están conformados por 3 tipos de hidrocarburos [4,5,6].

1.1.1 Alifáticos, Saturados, Parafinas o Hidrocarburos de Cadena Abierta^[7-8].

♦ *Parafinas:* Son hidrocarburos saturados de fórmula $C_nH_{(2n+2)}$, en donde los átomos de carbono están dispuestos principalmente en cadenas lineales, sin embargo, pueden presentarse ramificaciones dentro de la cadena principal y conformar las iso-parafinas, que poseen propiedades diferentes. Las reacciones térmicas más probables con base a las relaciones termodinámicas son de descomposición por separación y deshidrogenación. La alquilación de parafinas con olefinas puede ocurrir a altas presiones y temperaturas.

♦ *Isoparafinas:* Son hidrocarburos de cadena abierta con ramificaciones; cuando están presentes en la fracción de gasolina, le proporcionan mejores propiedades detonantes (número de octano) y por tanto mejor comportamiento en los motores de combustión interna que los n-parafínicos y son considerados más deseables. Se pueden obtener por alquilación, polimerización o isomerización.

1.1.2 Hidrocarburos Cíclicos, Naftenos^[7-8]. Son hidrocarburos alcanos cíclicos, de cinco o seis átomos de carbono que se encuentran en todas las fracciones del petróleo. Normalmente, los anillos nafténicos tienen en su estructura cadenas lineales o ramificadas. Por acción del cracking térmico, éstas cadenas laterales se rompen principalmente por el carbono α - β (con producción de olefinas), dejando unido al anillo, radicales alquílicos pequeños como metilos o etilos. Este anillo puede romperse por la acción de temperaturas más altas, dando olefinas y diolefinas.

Igualmente, se pueden condensar y deshidrogenar, formando algunos núcleos aromáticos.

Los alcanos abarcan un amplio rango de pesos moleculares y están distribuidos en los diferentes destilados del crudo. Su estabilidad térmica está entre las parafinas y los aromáticos y presentan la fórmula $C_nH_{(2n)}$.

1.1.3 Hidrocarburos Aromáticos^[8]. Son hidrocarburos altamente insaturados de fórmula $C_nH_{(2n-6)}$, que se caracterizan por tener en su estructura por lo menos un anillo bencénico muy estable. Al igual que los hidrocarburos nafténicos, a los anillos aromáticos pueden unirse cadenas laterales parafínicas y formar estructuras mixtas, las cuales presenta propiedades físicas y químicas propias de ambos compuestos.

Los aromáticos simples son estables a temperaturas bajas y a altas temperaturas se presentan las reacciones de deshidrogenación, seguidas de reacciones de condensación intermolecular, las cuales conducen a núcleos cada vez más complejos hasta llegar al coque. La dealquilación produce parafinas, olefinas y aromáticos con cadenas laterales cortas.

1.1.4 Componentes Menores^[8]

◆ *Heteroátomos.* Son hidrocarburos que contienen S, O, N, propios de los crudos los cuales les confieren diferentes propiedades. El azufre está presente en forma de ácido sulfhídrico y compuestos como tioles, mercaptanos, sulfuros, polisulfuros, etc, o como azufre elemental. El oxígeno, se encuentra en compuestos como fenoles, cetonas y ácidos carboxílicos en cantidades variables, mientras que el nitrógeno, se encuentra formando parte de compuestos básicos, con mayor frecuencia en las fracciones pesadas o no básicos que pueden contener trazas de cobre, níquel, hierro, arsénico y vanadio.

1.2 CRUDOS PESADOS

Los crudos pesados se caracterizan por:

- Presentar una marcada disminución de los hidrocarburos parafínicos,
- Ser pobres en fracciones livianas,
- Muy ricos en asfáltenos y resinas, y tener altos rendimientos de residuos.
- Alto contenido de contaminantes como azufre, nitrógeno, níquel y vanadio.
- Alta viscosidad y una relación C/H elevada.

Dependiendo de su localización, edad y condiciones de formación del crudo, sus componentes metálicos pueden estar presentes en diferentes cantidades y estructuras. Los metales presentes en mayor proporción son el Ni y el V los cuales presentan efectos nocivos en las diferentes etapas de refinación del petróleo, ya que desactivan los catalizadores en los procesos de conversión, son grandes precursores de coque y una fuente de contaminación durante la quema de combustóleos^[5, 9].

También se encuentran en éste tipo de crudos, bajas concentraciones de otros metales como hierro, aluminio, manganeso, etc., pero su remoción no es esencial, debido a que no son perjudiciales en los diferentes procesos de refinación^[2].

1.2.1 Modelo Molecular de un Crudo Pesado. Los crudos pesados y los fondos de vacío constituyen una mezcla compleja de hidrocarburos, con interacciones moleculares importantes. Para los cortes livianos es posible identificar cada uno de los hidrocarburos y familias de moléculas presentes y predecir a partir de este conocimiento propiedades macroscópicas, considerando mezclas homogéneas.

Sin embargo, para los pesados no es posible hacer una descripción detallada, a pesar que en los últimos años ha habido un gran avance en la comprensión de la estructura molecular de un crudo pesado^[5,9], de lo que han surgido varias teorías como la de las “Unidades Complejas Estructurales”, propuesta por Syunyaev^[8,10], y el modelo “Pendant-core” de Wiehe^[8]

A partir de estos estudios, Vladimir León ha inferido un nuevo modelo molecular del crudo^[5,9]:

“Cada molécula de un crudo está compuesta por dos unidades básicas: una parte aromática, común a todos los crudos, que en su unidad mínima corresponde a un anillo aromático (llamado tronco), y otra unidad constituida por saturados (parafinas y naftenos), características de cada crudo, o de cada corte de destilación (llamadas ramas), por ejemplo en su relación H/C. La rama básica será una cadena alifática. Las moléculas del crudo, corresponden a las combinaciones posibles de troncos y ramas.

Muchas ramas con muy pocos troncos constituyen los saturados. A medida que aumentan el número de troncos por molécula, se van constituyendo sucesivamente los¹ aromáticos, las resinas y los asfáltenos. El coque corresponde a muchos troncos y muy pocas ramas. La proporción de cada una de estas familias de moléculas constituye otra de las características específicas del crudo.

¹ LEÓN, Vladimir. Nuevos enfoques sobre la visión molecular de un crudo pesado. Visión tecnológica, Vol. 5, No 2, 1998. p. 131- 138.

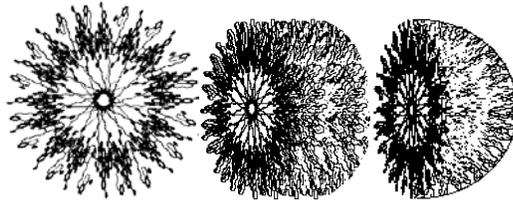
Los heteroátomos (S, N, O), en proporción característica de cada crudo, se encuentran mayoritariamente asociados a los troncos. El número por molécula será proporcional al número de troncos, así los asfáltenos tienen el mayor número de heteroátomos, seguidos por las resinas, mientras que en los aromáticos su presencia es casi nula¹.

El modelo molecular planteado permite visualizar o predecir cualitativamente el comportamiento de un crudo bajo diversas condiciones, convirtiéndose así en un importante punto de referencia, para estudiar la evolución química de éste con la temperatura.

1.2.2 Naturaleza y Características de los Sistemas Complejos de Asfáltenos y Resinas. La investigación de la estructura molecular, de las fracciones pesadas del petróleo tales como resinas y asfáltenos y su relación con las propiedades fisicoquímicas de las fracciones pesadas, es un campo bastante complejo.

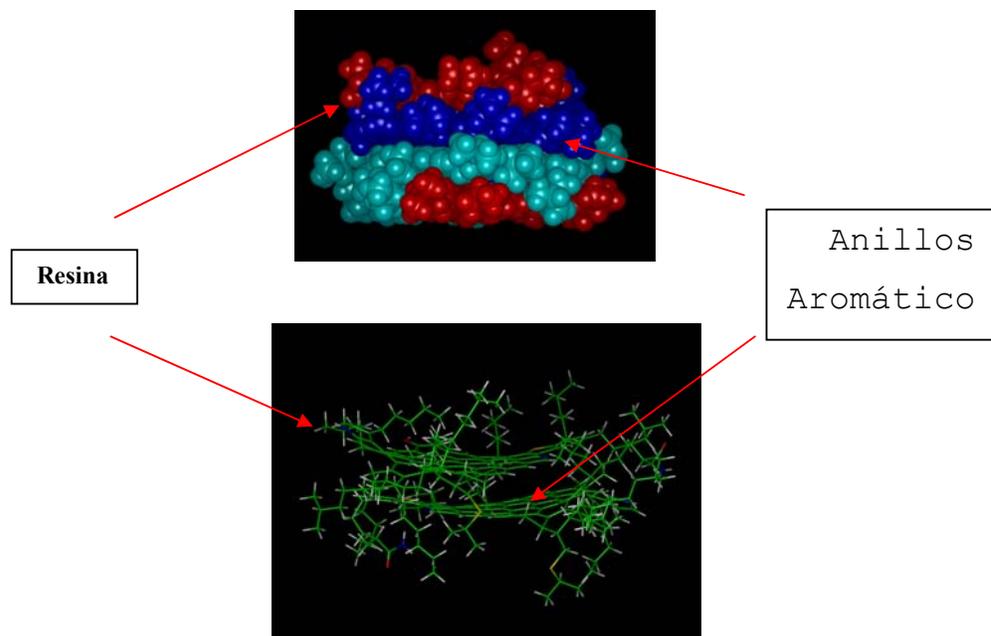
Sin embargo, se ha establecido que los asfáltenos son liofílicos con respecto a los compuestos aromáticos, en los cuales forman micelas altamente dispersas y liofóbicos con respecto a parafinas livianas (especialmente los asfáltenos de bajo peso molecular) y que las resinas se fijan a los asfáltenos por adsorción y no se pueden separar en forma cuantitativa de ellos.

Figura 1.1. Micelas de Asfáltenos formadas por la presencia de solventes polares o aromáticos^[11].



Fuente: http://tigger.uic.edu/~mansoori/Asphaltene.Molecule_html

Figura 1.2. Agregado Resina-asfalteno^[11].

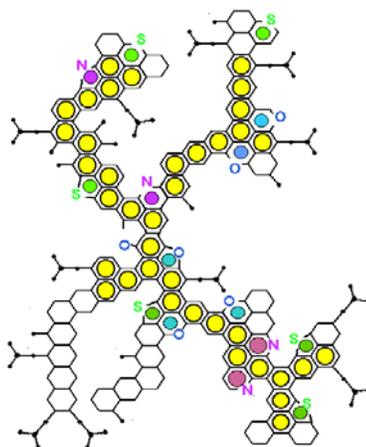


Fuente: http://tigger.uic.edu/~mansoori/Asphaltene.Molecule_html

Se han realizado considerables esfuerzos para determinar la estructura química y molecular de los asfaltenos, con base en el análisis elemental y en los tipos de carbono, para lo cual se han postulado las estructuras modelo de los asfaltenos, de las resinas y de otras fracciones pesadas,

basadas en métodos físicos y químicos. Los principales métodos analíticos utilizados son: FTIR, $^1\text{H-NMR}$, $^{13}\text{C-NMR}$, ESR, Espectrometría total, difracción, ultracentrifugación, microscopía electrónica, VPO, HPLC, GPC, entre otros, los cuales se han combinado con métodos químicos como oxidación, hidrogenación, reacciones catalíticas, etc.

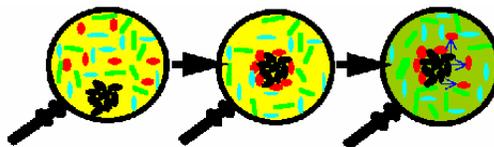
Figura 1.3. Estructura molecular del asfálteno propuesto para el crudo maya^[11].



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

El peso molecular de los asfáltenos se extiende en un intervalo alto de aproximadamente 1.000 a 2.000.000 y varía considerablemente dependiendo del método y de las condiciones de medida. Debido a que los asfáltenos no cristalizan, no pueden separarse en componentes individuales o fracciones estrechas. Sin embargo, para separar éstas fracciones del crudo, se emplea un solvente parafínico de bajo punto de ebullición (n-pentano, n-heptano, etc.), el cual produce la floculación y precipitación de los asfáltenos, debido a la migración de las resinas atrapadas por estos hacia la fase continua (aceite) (Fig. 1.4).

Figura 1.4. Peptización por resinas de los asfaltenos precipitados ● migración de las resinas por acción del solvente [11]. ●



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

El aceite se considera un sistema coloidal y los asfaltenos son la fase de la dispersión que se encuentra estabilizada por las resinas y mantenida en el aceite debido a esta estabilización. Debido a que la acción de estabilización de las resinas funciona a través del mecanismo de las interacciones polares, su efecto se debilita por el incremento de la temperatura. La floculación de Asfaltenos es la consecuencia de la inestabilidad del aceite^[12]. La alta viscosidad del aceite se deriva probablemente del tamaño y de la abundancia de los agregados de alto peso molecular que se forman a partir de las estructuras asfálticas presentes en él.^[13,14]

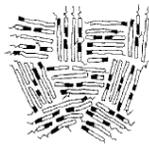
Las resinas por su parte son Compuestos insaturados de estructura policíclica, insolubles en hidrocarburos parafínicos ligeros y tienen bajo contenido de hidrógeno. Se consideran materiales semisólidos, de color amarillo ligero hasta marrón oscuro, constituidos por carbón, hidrógeno, y el oxígeno. En crudos normales, las resinas pueden solubilizar los asfaltenos debido a las interacciones por la vinculación del hidrógeno^[14].

1.2.3 Comportamiento de un crudo con la temperatura. Al elevar la temperatura de un crudo, se incrementan sus interacciones moleculares, originando una pérdida de sustituciones alquílicas que descubren los núcleos aromáticos, además, genera un aumento en el número de conformaciones moleculares accesibles, que permite asociaciones pocas probables a baja temperatura^[5]. Estos cambios estructurales han sido

estudiados por Vladimir León^[5,9], quien los ha sintetizado de la siguiente forma:

Tabla 1.2 Comportamiento de un Crudo con la Temperatura^[9].

T [°C]	COMPORTAMIENTO MOLECULAR
T _{amb.} - 100	<p>Aparecen agregados con ajustes menos precisos, pero con energía suficiente para existir en equilibrio, algo similar a una esfera de solvatación. Se forman arreglos supramoleculares por crecimiento de los agregados, solvente asociado e interpenetración de las ramas. Pueden existir puentes de hidrógeno por los heteroátomos.</p> 
100 - 200	<p>Se rompen los enlaces de hidrógeno. Se desagregan los arreglos supramoleculares y el solvente asociado. Sólo se mantienen los agregados de mayor energía. Se transforma el crudo en un líquido Newtoniano. El estado del crudo es reversible al bajar la temperatura, aunque los arreglos serán en principio distintos.</p> 
200 - 350	<p>A estas temperaturas es posible considerar mecanismos mediante los cuales aumentan los agregados de asfaltenos:</p> <ul style="list-style-type: none"> - Se favorecen las conformaciones moleculares de mayor energía. - Aumenta la difusión molecular. - Por el craqueo térmico, que se inicia en las cadenas alquílicas, va aumentando la proporción de regiones aromáticas accesibles, lo que estimula la asociación molecular. 

350 - 400	<p>El desprendimiento de ramas induce el crecimiento relativo de la parte aromática. Se inicia la separación de fase de moléculas y agregados con gran proporción de anillos aromáticos. Se hace cada vez más irreversible el proceso de asociación por la formación de enlaces químicos entre moléculas agregadas, así como por la separación de fase: la mesofase.</p>	
400	Formación de coque isotrópico.	

Fuente: Nuevos Enfoques sobre la Visión Molecular de un Crudo Pesado. Vladimir Leon

1.3 PROCESOS DE MEJORAMIENTO DE CRUDOS Y DE SUS FRACCIONES PESADAS

La mayor disponibilidad relativa de crudos pesados, con altos contenidos de azufre y metales y bajos rendimientos de destilados, hace necesario contar con unidades de proceso que permitan modificar estos rendimientos en conformidad con las demandas y combustibles con calidad ecológica.

Esto apunta hacia la introducción de procesos de conversión que aumenten la producción de destilados y disminuyan los residuos. A este tipo de procesos se les ha llamado en su conjunto procesos del fondo del barril, y constituyen una sección específica de la mayoría de las refinerías.

A continuación se citan las tecnologías más empleadas para aprovechar y mejorar los crudos pesados y sus fondos^[2-6].

- **Procesos catalíticos.** Dentro de los procesos catalíticos empleados para la refinación de los crudos o de sus fondos se encuentran el hidrotratamiento, hydrocracking y el cracking catalítico fluido (FCC).

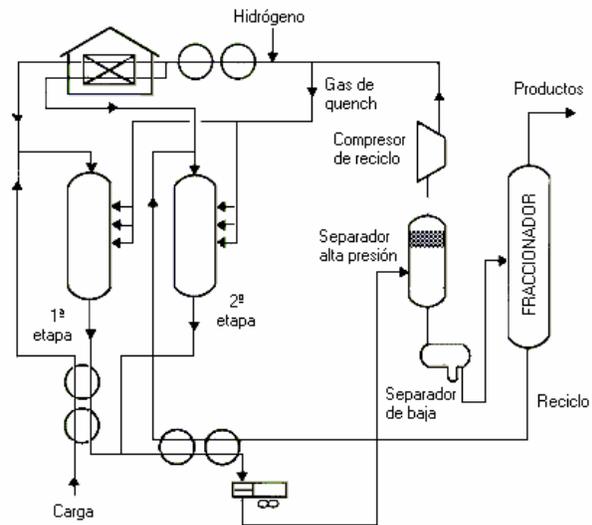
1.3.1 Hidrocraqueo (Hydrocracking). El craqueo catalítico se desarrolla en presencia de hidrógeno, con lo que las olefinas se saturan a medida que se forman, reduciendo a un mínimo la formación de coque. Los productos que se obtienen son básicamente saturados (ricos en isoparafinas y compuestos nafténicos), reteniendo sólo una parte muy pequeña de azufre, nitrógeno u oxígeno presentes en la alimentación.

Dentro del proceso de hidrocraqueo pueden seleccionarse varios esquemas que suelen denominarse de simple y de doble etapa. El primero se caracteriza por tener un solo reactor de hidrocraqueo, que a veces puede ir precedido por un reactor que sirve para hidrotratar la alimentación. La fracción pesada no convertida, puede tomarse como subproducto o reciclarse para su extinción.

En el esquema de doble etapa existen dos reactores de hidrocraqueo que pueden contener diferente catalizador. Cuando los productos del primer reactor, en el que la alimentación ha sido hidrotratada y parcialmente convertida, pasan directamente al segundo, el esquema se denomina “Flujo en serie”.

Cuando al segundo reactor le llega únicamente la fracción pesada, que se recircula desde la sección de fraccionamiento, en donde se han separado las fracciones más ligeras, el esquema se denomina “Flujo en paralelo”.

Figura 1.5. Hydrocracking^[15].



Fuente: Posibilidades técnicas para la conversión de fracciones pesadas de un crudo en fracciones ligeras. A. Treviño.

Este proceso se efectúa a temperaturas que oscilan entre 600 - 800 °F y a presiones de 3000 psi. Los catalizadores del proceso son de tipo bifuncional, al incorporar un componente hidrogenante, a un componente de cracking de gran área superficial. El componente de hidrogenación es generalmente, uno o varios metales u óxidos de metales (Cobalto, níquel, molibdeno, etc.) y el componente de cracking suele ser una mezcla de sílice-alúmina amorfa o cristalina (zeolitas)^[16].

Las reacciones que pueden ocurrir durante la hidrogenación son:

- Reacción del azufre orgánico para formar H₂S.
- Craqueo Térmico de enlaces C-C.
- Adición de hidrógeno a los asfáltenos, resinas, hidrocarburos aromáticos y nafténicos.

1.3.2 Hidrotretamiento. En éste proceso la carga pasa a través de un lecho fijo de catalizador en presencia de un exceso de hidrógeno y a

condiciones de temperatura y presión, que dependen tanto de la naturaleza de la carga como de la cantidad de contaminantes que se van a retirar.

En la refinería de Barrancabermeja, existe la unidad de hidrotratamiento de fracciones pesadas (Unibón). El objetivo fundamental de ésta unidad es preparar cargas a las unidades de FCC, a partir de la hidrogenación de la fracción liviana (DMO – aceite demetalizado) extraída mediante el desasfaltado (proceso DEMEX) de un fondo de vacío.

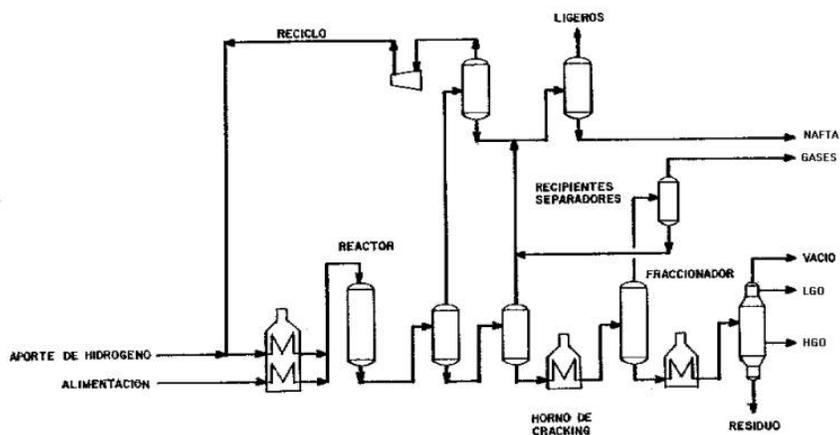
El producto hidrogenado DMOH, es una carga de buena calidad a FCC, pues con respecto al DMO, presenta menor contenido de azufre, nitrógeno, metales (Ni y V), aromáticos polinucleares, produciendo en FCC, mayor conversión, mayor rendimiento de productos valiosos (gasolina, LPG, ALC), menor rendimiento de coque y disminución del consumo de catalizador fresco.

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^[8].

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

El catalizador de UNIBON está compuesto por óxidos de diferentes metales (Ni, Co, 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 1.6 Unibón. [15],



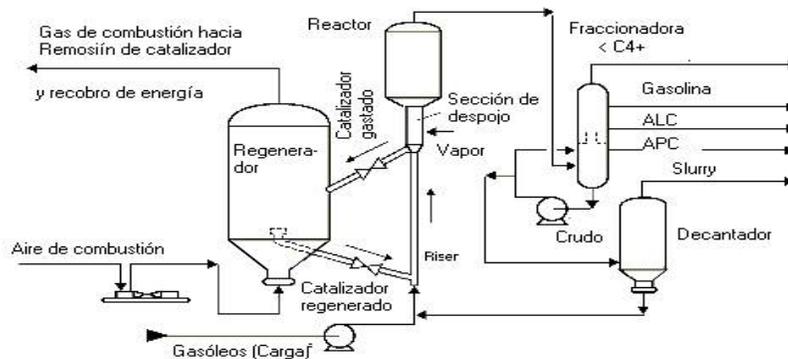
Fuente: Posibilidades técnicas para la conversión de fracciones pesadas de un crudo en fracciones ligeras. A Treviño.

1.3.3 Cracking Catalítico Fluido (FCC). FCC, ha sido por más de 60 años el proceso más importante de la industria de refinación del petróleo, debido a que convierte en combustibles valiosos la mayor cantidad por barril de crudo^[14].

Durante la operación, el catalizador circula alternadamente entre el reactor y el regenerador (Fig. 1.8), en cada ciclo el catalizador demora muy pocos segundos en el reactor y alrededor de 7-15 minutos en el regenerador. La reacción ocurre cuando el catalizador caliente proveniente del regenerador (ECAT), se encuentra en la base del elevador (riser) con la carga a una temperatura de mezcla entre 500-550°C. Los productos de reacción, la carga que no reaccionó y el catalizador gastado (catalizador con coque) son transportados hacia los ciclones del reactor, donde se separa el catalizador de los hidrocarburos, que son llevados a la fraccionadora principal, donde se separan por destilación en los diferentes productos de FCC: gas seco (H_2 , H_2S , C_1 , C_2), hidrocarburos C_3 y C_4 (GLP), gasolina liviana (LCN), gasolina pesada (HCN), con un punto final de ebullición de la gasolina de 221°C.

Otro producto importante de FCC es el aceite liviano de ciclo (LCO), correspondiente al corte 221-343°C y el slurry o fondos, con corte de 343°C⁺.

Figura 1.7 Esquema de la Unidad de Cracking catalítico fluido. [15]



Fuente: Posibilidad técnica para la conversión de fracciones pesadas de un crudo en fracciones ligeras. A Treviño.

Antes de enviar el catalizador al regenerador se pasa por el despojador donde se libera de hidrocarburos por acción de una corriente de vapor. El catalizador proveniente del despojador pasa al regenerador donde se oxida el coque en presencia de aire a CO₂, CO, H₂O, trazas de SO_x y de NO_x. El calor generado en esta combustión es suficiente para incrementar la temperatura del regenerador entre 650-790°C. El catalizador regenerado (ECAT) es enviado nuevamente a la base del elevador para un nuevo ciclo. Con el propósito de reponer las pérdidas de catalizador por la chimenea del regenerador y mantener una actividad constante del ECAT, se adiciona diariamente al regenerador catalizador fresco, en cantidad que depende de la microactividad y del nivel de los metales contaminantes en el ECAT [16].

- **Procesos no catalíticos.** Dentro de los procesos no catalíticos para la refinación de crudos o de sus fondos, se encuentran procesos como: Desasfaltado, Viscorreducción, Aquaconversión. En la refinería de Barrancabermeja, está el proceso DEMEX (desasfaltado), el cual extrae la fracción liviana y concentra los asfáltenos y metales presentes de la carga

(fondo de vacío) en la fracción más pesada. Otros procesos no catalíticos, son los de cracking térmico, tales como coquización retardada, coquización en lecho fluidizado y viscorreducción, los cuales permiten obtener productos que poseen un mayor valor agregado que la carga original, debido a que alteran la estructura química de la carga mediante el cracking a temperaturas elevadas.

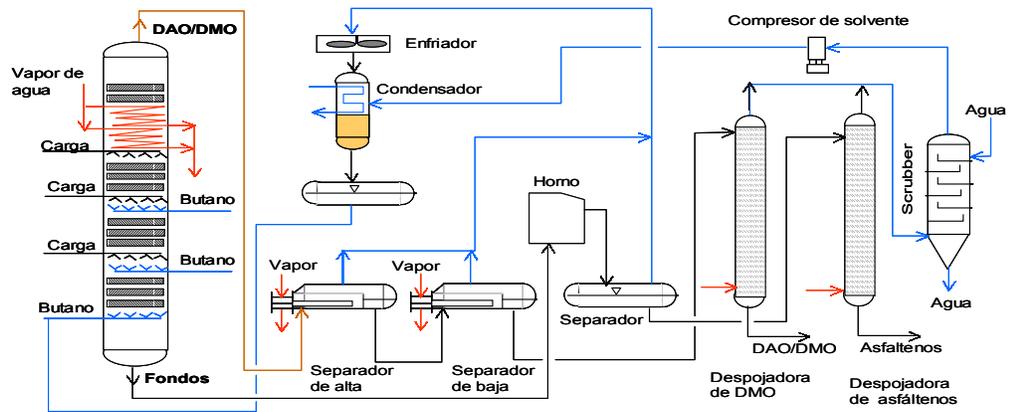
1.3.4 Desasfaltado con solventes (DEMEX). El proceso DEMEX consiste básicamente en la obtención de extractos demetalizados, mediante el tratamiento de los residuos pesados del petróleo con hidrocarburos livianos, precipitando los compuestos orgánicos que contienen metales, especialmente níquel y vanadio^[18]. Se basa en la alteración del equilibrio termodinámico que mantiene la fracción de asfáltenos dispersa en el hidrocarburo, provocando la precipitación de esta fracción y junto con ella una gran cantidad de azufre y metales. Como producto se obtienen cargas relativamente limpias, que pueden enviarse mezcladas con gasóleos a las unidades de FCC y/o a las unidades de hidrotratamiento, previo a FCC ^[2].

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 de productos (DMO o DAO), que contienen bajas concentraciones de contaminantes (Ni, V, S y N) con contenidos bajos de resinas y asfaltenos, los cuales se concentran en el fondo con los hidrocarburos aromáticos polinucleares ^[19].

El proceso de desasfaltado se realiza a contracorriente en columnas de extracción líquido-líquido o en mezcladores seguidos de decantadores. Dependiendo del solvente empleado y de la calidad de los productos, se opera a temperaturas que van desde la temperatura ambiente hasta

130°C y con presiones desde 0.1 Mpa hasta 5 Mpa. Las relaciones solvente-carga (S/C) se manejan en un rango de 3 a 12^[19].

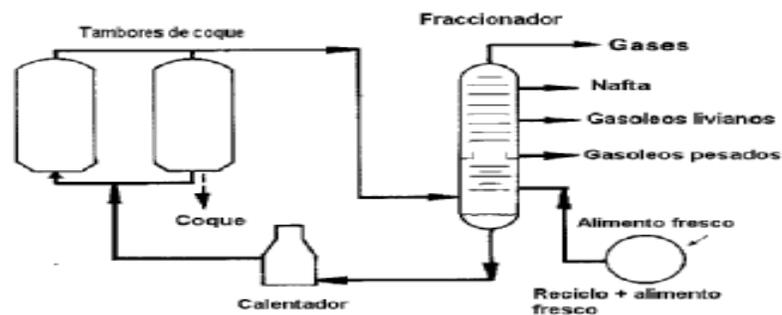
Figura 1.8 Desasfaltado con solventes (DEMEX)^[4].



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

1.3.5 Coquización Retardada (Delayed coking). Es un proceso térmico severo, utilizado para minimizar el rendimiento de combustibles pesados. Los residuos pesados se calientan por encima del punto de coquización y son transferidos a un recipiente recubierto con aislamiento donde tiene lugar la coquización. Además de coque, se producen cantidades sustanciales de destilados livianos y gases. Cuando los residuos tienen bajos contenidos de azufre y metales, el coque obtenido puede comercializarse para la manufactura de electrodos^[6].

Figura 1.9 Coquización retardada^[15]



Fuente: Posibilidad técnica para la conversión de fracciones pesadas de un crudo en fracciones ligeras. A Treviño.

1.3.6 Coquización en lecho Fluidizado (Fluid coking). Es un proceso térmico severo, con los mismos objetivos del Delay Coking; solamente difiere en el uso de un lecho fluidizado, en donde la coquización tiene lugar sobre la superficie de pequeñas partículas calientes de coque. El calor requerido para la coquización se obtiene mediante el traslado de partículas de coque a un recipiente con quemador en donde una porción de coque se quema y otra parte regresa al reactor para proporcionar calor al proceso^[6].

Figura 1.10 Coquización en lecho fluidizado^[15].



Fuente: Posibilidad técnica para la conversión de fracciones pesadas de un crudo en fracciones ligeras. A Treviño.

1.3.7 Viscorreducción ó Conversión Térmica (Visbreaking). 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, para obtener fracciones de mayor valor agregado que la carga original y reducir el rendimiento de fondos^[4-21].

El proceso consiste en someter una carga compuesta por hidrocarburos pesados de cadena larga, a condiciones severas de temperatura y tiempo de residencia hasta provocar ruptura térmica de las moléculas, a partir de las cuales se generan productos livianos y gasóleos^[3-22].

Normalmente, las unidades de viscorreducción se alimentan con los residuos procedentes de las unidades de destilación atmosférica, de destilación al vacío o de las unidades de desasfaltado (fondos DEMEX), los cuales se caracterizan por ser fracciones de gran viscosidad, con alta relación carbono-hidrógeno y un elevado contenido de contaminantes metálicos y azufre^[6].

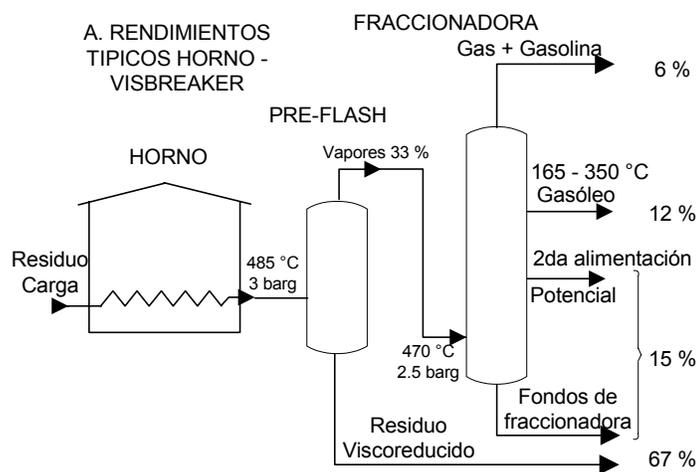
Las variables principales de operación son la temperatura de reacción y el tiempo de residencia. De acuerdo con esto, el proceso de viscorreducción puede llevarse a cabo, bien calentando la alimentación a temperaturas elevadas en un horno, con tiempos de residencia muy bajos y enfriamiento de la corriente de salida o calentando la alimentación en el horno hasta una temperatura un poco más baja y permitiendo cierto tiempo de residencia en una cámara de reacción situada a la salida del horno con el objetivo de finalizar el craqueo en el mismo^[17].

Estas dos tecnologías reciben el nombre de conversión térmica en tubos de horno y conversión térmica en cámara o soaker, respectivamente.

- **Conversión Térmica en tubos de horno (“coils”).** En ésta tecnología, el craqueo térmico se realiza en un horno que le proporciona a

la carga la energía necesaria para que se lleve a cabo el rompimiento molecular. La geometría del horno y la velocidad de carga definen el tiempo de residencia necesario para obtener la conversión deseada, sin embargo, el tiempo de residencia en la zona de reacción ($T > 450\text{ }^{\circ}\text{C}$ ($842\text{ }^{\circ}\text{F}$)) es de aproximadamente un minuto y la densidad de flujo de calor promedio a través de las paredes de los tubos está entre 25 y 30 $\text{kW/m}^3\cdot\text{h}$. La figura 1.7 ilustra el proceso de conversión térmica en tubo de horno.

Figura 1.11 Esquema del Proceso de conversión térmica en tubos de horno (“coils”)^[23]

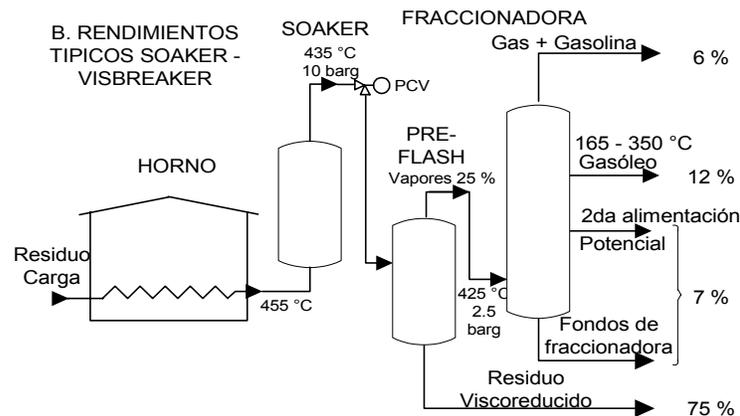


Fuente: Seminario de AXENS. Unidad Viscoreductora: Modernización con Soaker.

- **Conversión térmica en soaker ó Cámara de Reacción.** En ésta tecnología, el craqueo térmico inicia en el horno a una temperatura de reacción de 30 a 40 °C más baja que la temperatura empleada en la tecnología de tubos del horno y termina en una cámara de reacción, la 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.

Figura 1.12. Esquema del Proceso de Viscorreducción en Cámara de Reacción ó soaker^[23]



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

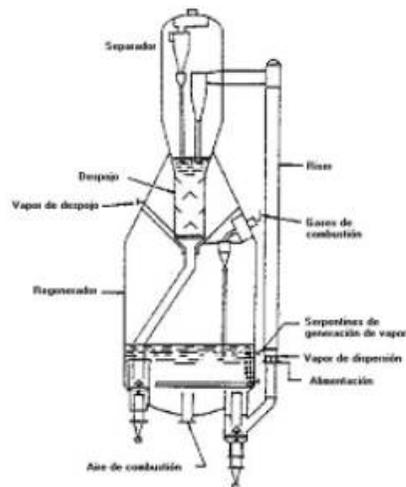
- **Otras tecnologías.** Para el procesamiento de crudos pesados y sus fondos se pueden aplicar otras tecnologías que incluyen procesos catalíticos como Heavy Oil Cracking (HOC), Black Oil Conversión (BOC Unibon), H-Oil, LC-Fining y no catalíticos como Flexicoking y dynacracking.

1.3.8 Heavy Oil Cracking (HOC). La unidad de HOC es una extensión de la unidad FCC. En éste proceso, la reacción ocurre en el “Riser”, aunque la cantidad de vapor de agua que se introduce en él y que actúa como dispersante ayudando a la vaporización del crudo es mucho mayor^[15].

La mayor diferencia entre el FCC convencional y el HOC está en la adición de serpentines de generación de vapor de agua en el regenerador, para aprovechar el exceso de calor producido por la combustión del residuo de carbono proveniente de la alimentación.

El catalizador de éste proceso, está específicamente diseñado para minimizar el efecto perjudicial de un alto contenido de metales en la alimentación.

Figura 1.13. Convertidor HOC^[15].



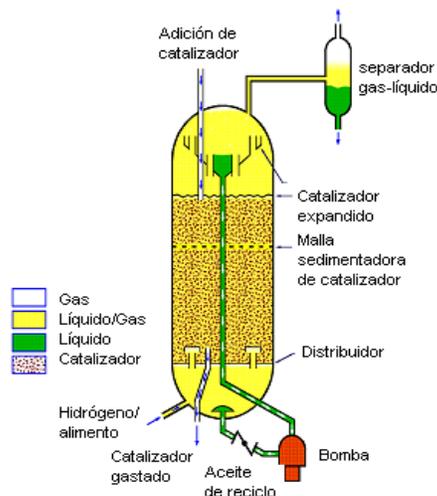
Fuente: Posibilidad técnica para la conversión de fracciones pesadas de un crudo en fracciones ligeras. A Treviño.

1.3.9 H-Oil / LC-Fining. Los procesos H-Oil y LC-Fining, son una extensión de los procesos de hidrocrackeo convencionales, diferenciándose de aquellos por que la reacción se presenta en un lecho expandido y no en uno fijo.

La alimentación a la unidad y el hidrógeno, entran por la parte inferior del reactor y pasan a través del lecho del catalizador. Los efluentes salen por la parte superior y se envían a un proceso de separación posterior.

Por estar el lecho expandido, las condiciones de operación son prácticamente isotérmicas, la caída de presión es pequeña y se debe adicionar y retirar catalizador durante la operación para mantener el nivel de actividad adecuado^[15].

Figura 1.14^[15]. Reactor H-Oil.



Fuente: Posibilidad técnica para la conversión de fracciones pesadas de un crudo en fracciones ligeras. A Treviño.

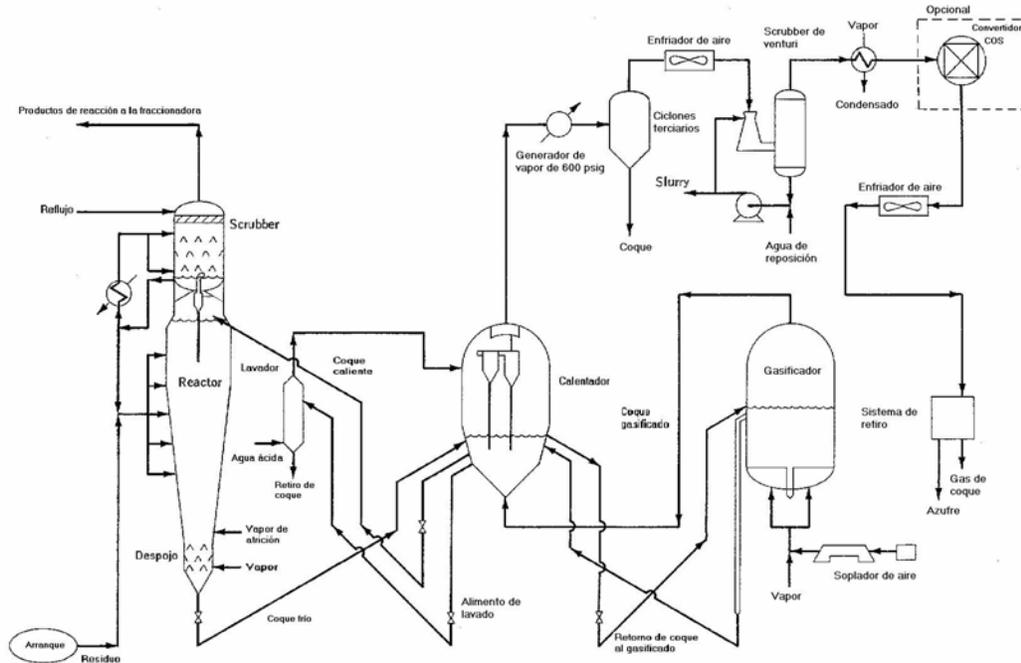
1.3.10 Flexicoking. El proceso de flexicoking es una extensión del proceso de coquización en lecho fluidizado, donde la mayor cantidad de coque es gasificada. El producto gaseoso obtenido, una vez purificado, se utiliza como combustible de bajo poder calorífico.

En éste proceso, el residuo se alimenta al reactor, donde sufre un craqueo térmico al someterse a temperaturas elevadas, obteniéndose productos gaseosos y coque. Los productos gaseosos son lavados con una corriente pesada, que tras retener las partículas de coque arrastradas, se devuelve al reactor, mientras que los vapores se envían a un sistema de fraccionamiento convencional. El coque del reactor es enviado al calentador, donde se eliminan los livianos y la mayor parte de

éste se gasifica en presencia de aire y vapor de agua a elevadas temperaturas.

En el gasificador se genera tanto el calor requerido para el craqueo térmico, como el de la reacción de gasificación. Tanto el coque como los gases del gasificador se envían al calentador, para elevar la temperatura del coque frío que llega al reactor^[15].

Figura 1.15. Flexicoking ^[24].



Fuente: Encyclopedia of Chemical Processing and Design. John McKETTA.

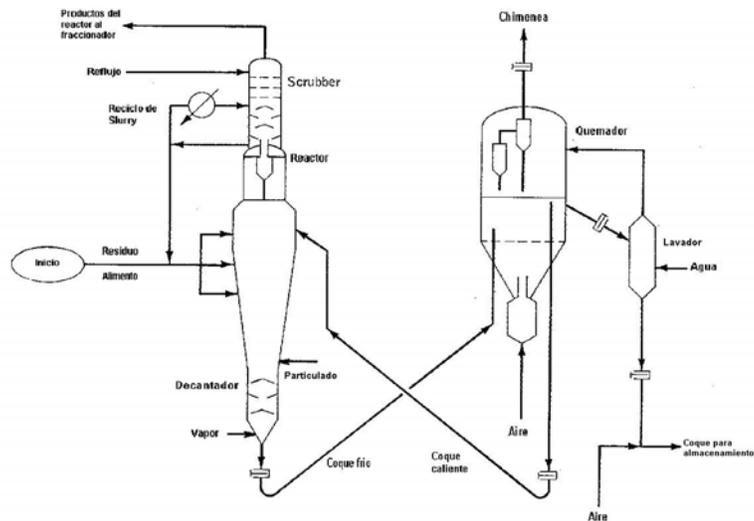
1.3.11 Dynacracking. Es un proceso no catalítico, empleado para convertir residuos en destilados y gases. El elemento básico del proceso es el reactor. La alimentación una vez calentada se envía a la zona superior del mismo denominada zona de hidrocrqueo, donde se produce la conversión en presencia de hidrógeno (que proviene de una zona

inferior) y del soporte de sólidos inerte, en el que se deposita tanto el coque formado como los metales.

Los sólidos inertes descienden continuamente, llevando hidrocarburos pesados ocluidos en él a la zona inferior del reactor donde se gasifica el coque depositado, con vapor de agua y oxígeno, para producir la corriente rica en hidrógeno que asciende hasta la zona de hidrocraqueo. Una vez coquizado el soporte inerte se recircula a la zona de hidrocraqueo.

La presencia de hidrógeno, en la zona superior del reactor disminuye la formación de coque que se produciría en un proceso térmico normal. Por otra parte, la utilización de oxígeno en lugar de aire para la gasificación, permite obtener un gas con un contenido calorífico importante^[15].

Figura 1.16. Dynacracking ^[24]



Fuente: Encyclopedia of Chemical Processing and Design. John McKETTA.

1.4 LIMITES DE SEVERIDAD DE LA CONVERSIÓN TÉRMICA

La combinación de las variables; temperatura de operación y tiempo de residencia definen la severidad del tratamiento. Éste término, usualmente cualitativo se refiere al grado de conversión obtenido en la descomposición térmica de la carga^[2].

La severidad máxima se define como la temperatura y tiempo de residencia a la cual se obtiene la máxima producción de gasolina y un residuo estable que pueda mezclarse con diluyentes para producir combustóleos de óptima calidad. Se determina por medio de pruebas a nivel piloto en las cuales se estudian dos casos^[4-6]:

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

La severidad o factor de calentamiento se puede expresar como:

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

donde:

S = Factor de calentamiento o severidad.

θ = tiempo de residencia, [s].

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

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

Se tienen tres grados de severidad: bajo, medio y alto. La severidad baja oscila en el rango de 4 a 7 minutos, la severidad media entre 7 y 10 minutos y la alta entre 10 y 13 minutos. Severidades inferiores a 4 minutos, implican bajas conversiones mientras que superiores a 13 minutos conducen a un fondo inestable y de mayor viscosidad que la carga inicial^[25].

1.5 ESTABILIDAD DEL FONDO

La estabilidad de un fondo, se define como la tendencia a precipitar los asfáltenos presentes en él. Debido a que los componentes de la carga no se encuentran disueltos, sino formando una estructura micelar, donde los asfáltenos están suspendidos en el aceite pesado en forma coloidal. Cuando la conversión obtenida durante el proceso térmico sobrepasa cierto límite, se dificulta mantener los asfáltenos y otros materiales más pesados en ésta dispersión, y se produce la precipitación de estos compuestos, obteniéndose un fondo inestable^[26].

Debido a que la mayor limitación del proceso de viscorreducción es la inestabilidad del fondo (presencia excesiva de asfáltenos en un medio químicamente desfavorable), se deben realizar pruebas que permitan determinar éste 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.

1.5.1 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 asfáltenos

presentes en él. Este parámetro se calcula por medio de la ecuación 2^[27] y los límites de aceptación se encuentran en la tabla 1.3.:

$$MERITE = \frac{\%Vol.Xilenem\acute{a}x.}{10}$$

Tabla 1.3. Valores Prueba Mérito^[27].

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

Fuente: SHELL. Thermal Cracking Processes Course.

1.5.2 P-Value. Es una medida del estado de peptización (floculación o aglomeración coloidal) de los asfáltenos presentes en una muestra y se calcula por la relación^[27]:

$$P = 1 + X$$

[3]

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

El parámetro P-value se define como la relación entre Po y Fr_{máx}, los cuales determinan, respectivamente, la aromaticidad disponible o poder de peptización de los maltenos y la aromaticidad requerida para mantener los asfáltenos en solución. La estabilidad de un fondo está dada por la relación de Po y Fr_{máx} así:

Tabla 1.4. Parámetros de estabilidad según la relación Po/FR_{máx}^[27]

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

Fuente: SHELL. Thermal Cracking Processes Course.

1.5.3 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, 28]

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

$$Pa = 1 - Fr_{max} \quad [4]$$

- Po (Poder de solvencia de los maltenos):

$$Po = Fr_{max} * \frac{1}{C_{min}} + 1 \quad [5]$$

Siendo Cmin la proporción de residuo con respecto al titulante (iso-octano) a la que los asfáltenos comienzan a precipitar.

- P (Compatibilidad global del fondo): Indica la compatibilidad general del sistema. Un Cmin más grande indica un sistema menos compatible (P más pequeño).

$$P = \frac{Po}{1 - Pa} = \frac{1}{C_{min}} + 1 \quad [6]$$

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

1.6 QUÍMICA DE LA RUPTURA TÉRMICA

Debido a la gran complejidad y al elevado número de estructuras y especies químicas presentes en un crudo o en sus fracciones pesadas, se producen simultánea y secuencialmente^[29] un gran número de reacciones químicas de ruptura, por lo que no ha sido posible explicar con precisión el mecanismo de reacción de los procesos de ruptura térmica.

En los procesos de conversión térmica 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.

En términos generales se puede definir una jerarquía para las reacciones de craqueo de hidrocarburos, de la más reactiva a la menos reactiva, así^[2]:

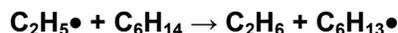
Parafinas>Olefinas lineales>Naftenos>Olefinas cíclicas>Aromáticos.

La craqueabilidad de un hidrocarburo tiende a incrementarse con el peso molecular, debido a que al aumentar el peso molecular de un hidrocarburo, aumenta su número de enlaces, y con esto, su posibilidad de reaccionar ante procesos térmicos^[2].

Dependiendo de las condiciones del proceso y del tamaño del radical se pueden presentar las siguientes reacciones^[1]:

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

2. Ellos tienen la tendencia a capturar un átomo de hidrógeno de un hidrocarburo y así formar un hidrocarburo saturado y un nuevo radical.



3. Descomponerse a olefinas y pequeños radicales:



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



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

Del mismo modo, durante el curso de la ruptura térmica de hidrocarburos, se presentan reacciones secundarias como polimerización y condensación, las cuales no son satisfactoriamente explicadas por el mecanismo de radicales libres. Otras reacciones, como ciclización, alquilación e isomerización, también tienen lugar.

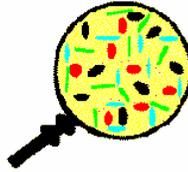
1.7 FORMACIÓN DE COQUE

En forma paralela a las reacciones de craqueo de los hidrocarburos pesados que se descomponen en fracciones más livianas, se presentan reacciones con formación de coque que dan origen a depósitos de éste material, en la superficie interna de los tubos del horno^[30-31]. Éste depósito provoca dos efectos indeseables:

- Reducción de la sección transversal de los tubos, con el consecuente incremento de la velocidad del fluido, reducción del tiempo de residencia y aumento en la caída de presión en el horno. Para contrarrestar estos efectos es necesario aumentar gradualmente la presión de carga al horno y la temperatura de operación^[29].
- Generación de una resistencia térmica adicional, que provoca la necesidad de aumentar la temperatura de la superficie metálica de los tubos del serpentín, con el fin de mantener el flujo térmico para la absorción de calor requerido por el fluido, calor sensible para aumentar la temperatura, calor latente para la vaporización que se presenta y calor para las reacciones endotérmicas de craqueo^[29].

El grado de dispersión de los asfáltenos (precursores de coque) en un crudo, depende de la composición química de éste. La correlación de las moléculas polares / no-polares y de las livianas / pesadas (figura 1.17) son los principales factores responsables de mantener la estabilidad de la mezcla polidispersa (aceite-resina-asfálteno).

Figura 1.17. Descripción microscópica de un crudo: fracciones livianas  , ceras  ,
parafínicas  aromático  , resinas  y asfáltenos  .^[11]



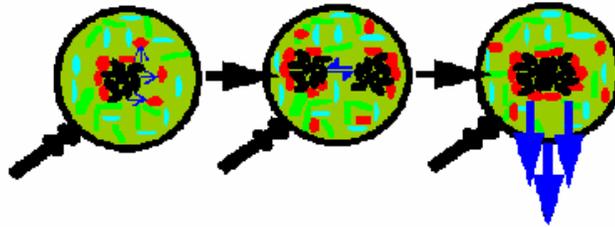
Fuente: <http://tigger.uic.edu/~mansoori/Asphaltene.Molecule.html>

Las fracciones pesadas de un crudo, pueden ser modeladas como un sistema coloidal de asfáltenos polares dispersos en un solvente de baja polaridad, mantenido en suspensión por una resina de polaridad intermedia.

Por ésta razón, la estabilidad del coloide, se considera función de la concentración del agente peptizante (resinas) en la solución, de la fracción de la superficie de los asfáltenos ocupada por éste, y de las condiciones del equilibrio entre el agente peptizante presente en la solución y el de la superficie de los asfáltenos. La cantidad de agente peptizante fijada por adsorción, es sobre todo una función de su concentración en el aceite^[30-31].

Con el incremento de la temperatura, las resinas migran del sistema hacia la fase solvente, causando la agregación de las partículas orgánicas pesadas (asfáltenos) y su posible floculación, debido al desarrollo de sitios activos libres en sus superficies (figura 1.18). La naturaleza y la forma de los agregados formados por la unión de éstas partículas de asfáltenos, determinan su efecto sobre el comportamiento de la fase líquida del crudo^[31].

Figura 1.18. Agregación, crecimiento y floculación de los asfáltenos ^[11].



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

Debido a que la formación de coque y la estabilidad del fondo viscorreducido son factores que limitan la severidad del proceso de conversión térmica, se han establecido índices para predecir la tendencia que presenta un crudo o sus fondos a formar coque y por consiguiente las condiciones óptimas de operación. Con éste fin, se utilizan Índices como el de coquización y el volumen de solvente libre.

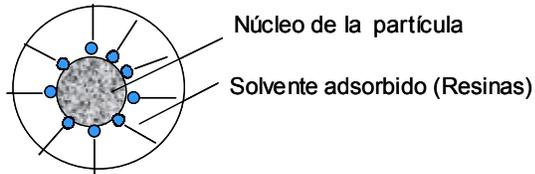
El índice de coquización (IC), como se explicó en el numeral 1.5.3, se determina por medio de los parámetros obtenidos mediante la titulación de Heithaus.

El volumen de solvente libre (ϕ_{fs}), está relacionado con la cantidad de sólidos precipitados cuando una carga se somete a temperaturas por debajo de las temperaturas de ruptura térmica ($T < 340^{\circ}\text{C}$) y con la cantidad de coque que se forma en las primeras etapas de éste proceso. Se calcula por medio de la siguiente expresión^[30-31]:

$$\phi_{fs} = 1 - K_s K_F \phi_a \quad [7]$$

- **Cálculo de K_s .** El factor K_s , es la relación del volumen de solvente adsorbido (resinas 1) alrededor del núcleo de la partícula de asfálteno más el volumen del núcleo de la partícula con respecto al volumen del núcleo de la partícula^[30-31].

Figura 1.19. Partícula de asfalto.



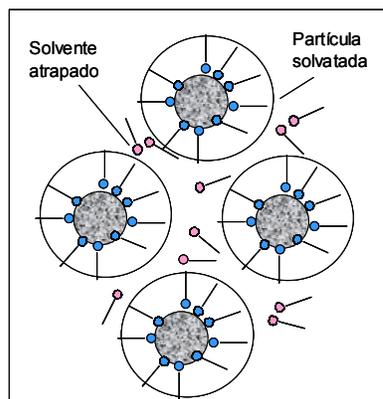
El factor K_s se calcula mediante la expresión:

$$K_s = \frac{1}{1 - X_{cy}} \quad [8]$$

siendo, X_{cy} = Fracción másica de heptano-asfáltenos solubles en ciclohexano.

- **Cálculo de K_F .** El factor K_F , es la relación del volumen de solvente atrapado en un grupo de partículas solvatadas (resinas 2) más el volumen de la partícula solvatada con respecto al volumen de la partícula solvatada^[31-32].

Figura 1.20. Grupo de partículas de asfáltenos solvatadas.



La ecuación [9], permite calcular el factor K_F :

$$K_F = \frac{1}{1 - P_a} \quad [9]$$

donde: P_a = Peptizabilidad de los asfáltenos (parámetro de Heithaus).

El producto de K_s y K_f representa la constante de solvatación K .

- **Cálculo de φ_a .** El factor φ_a , es el volumen de la fracción de asfáltenos presente en un crudo o sus fondos^[31]. Se calcula así:

$$\varphi_a = \frac{X_a}{\rho_a} \quad [10]$$

donde:

X_a = Fracción másica de heptano-asfáltenos.

ρ_a = Densidad de los asfáltenos (generalmente 1,2 g/cm³)

Se ha establecido otra correlación para calcular el factor K_s , derivada de la ecuación de Pal-Rhodes^[30]:

$$K_s = \frac{1 - \eta_{rel}}{X_a / \rho_a} (1 - p_a) \quad [11]$$

Donde:

η_{rel} = viscosidad relativa, definida como la relación entre la viscosidad del fondo con respecto a la del heptano-maltenos del mismo fondo (η/η^0).

Experimentalmente se ha demostrado que los crudos que presentan un valor de φ_{fs} bajo, forman una mayor cantidad de coque.

1.7.1 Factores que influyen en la formación de coque. El estudio de la química de la ruptura térmica, permite plantear diferentes factores que influyen en la formación de coque y que tienen como punto de partida el carácter precursor de coque de los asfáltenos^[9]. Cinco factores han sido planteados:

1. Craqueo de los asfáltenos. Los asfáltenos son sometidos a diferentes reacciones de descomposición térmica. Es posible que los asfáltenos en su primera etapa de craqueo, temperaturas alrededor de los 800°F (427°C), presenten reacciones de dealquilación, en los enlaces de átomo de carbono de un anillo con el átomo de carbono de una cadena alquílica o arílica. Lo anterior conducirá a que los asfáltenos se separen de las resinas y aceites y es probable que ésta desestabilización del sistema coloidal genere la formación de depósitos de asfáltenos^[4,33,34].

En una segunda etapa del craqueo y a temperaturas superiores a 860°F (460°C), los radicales libres originados de naturaleza alquílica se unirán con otros produciendo gases livianos y compuestos oleofínicos. Estos últimos pueden presentar reacciones de ciclización para convertirse en especies nafténicas, las cuales reaccionan con radicales arílicos para formar nuevas moléculas de asfáltenos. El asfálteno dealquilizado, se une a compuestos de su misma naturaleza a través de reacciones de ciclización. A temperaturas de 900°F (482°C), el craqueo se acentúa en las reacciones de deshidrogenación y condensación principalmente en los asfáltenos, conduciendo a la formación de coque^[33,35, 36].

2. Acción catalítica del níquel. El níquel está presente en los asfáltenos de la carga, formando complejos porfirínicos. Investigaciones en craqueo catalítico muestran que el níquel actúa como acelerador de reacciones de deshidrogenación, polimerización y condensación, además, absorbe radicales de hidrógeno libre por quimisorción y a las condiciones de

severidad de la viscorreducción no se remueve, a diferencia del vanadio y azufre, lo cual favorece su acción catalítica en la conversión de asfáltenos a coque^[4,35,37].

3. Composición química de la carga. La carga a los procesos térmicos no debe contener residuos de carbón, ya que estas partículas al estar suspendidas en el fluido, pueden sedimentar o servir como medio de difusión de sustancias ensuciantes que se depositan en la superficie del tubo, por lo tanto, si se presentan, se deben mantener en suspensión modificando la polaridad o el pH del medio^[4].

4. Precipitación de compuestos orgánicos. Como consecuencia de la vaporización progresiva del fluido dentro de los tubos se produce inestabilidad de las micelas ocasionando precipitación de los compuestos aromáticos polinucleares que se forman por craqueo térmico^[4].

5. Reacciones químicas entre varias especies. Los residuos pesados pueden aglomerarse y crear materiales insolubles que se adhieren a la superficie del tubo, sedimentan en las zonas de baja velocidad, convirtiéndose en catalizadores que promueven reacciones químicas entre las sales formadas^[4]. Se debe tener en cuenta que los dos primeros factores involucran mecanismos primarios de formación de coque, mientras que los últimos se relacionan con el movimiento de las especies ensuciantes sobre la superficie de los tubos.

1.8 CINÉTICA DE LA CONVERSIÓN TÉRMICA

El proceso de conversión térmica de una mezcla de hidrocarburos, normalmente se describe como una reacción de primer orden, la cual depende solamente del tiempo de residencia y de la temperatura de reacción^[2]:

$$K = \frac{1}{\tau} \ln \left(\frac{A_0}{A_0 - X} \right) \quad [12]$$

donde:

- k es la constante cinética, 1/s.
- X es el % en volumen con respecto a la carga total de fondo a 510°C+.
- At = A0 - X es la conversión, %v
- τ 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]:

$$K = K_0 e^{-E_a/RT} \quad [13]$$

donde:

- E_a : Energía de activación, Kcal/mol.
- K₀ : Constante empírica.
- T : Temperatura a la salida del horno, °C.
- R: Constante universal de los gases.

1.9 TIEMPO DE RESIDENCIA

Como se expresó anteriormente, el tiempo de residencia es una variable muy importante en los procesos de conversión térmica, debido a que permite determinar la severidad del proceso.

Con el incremento del tiempo de reacción se aumentan los destilados, gases y coque, y disminuye la producción de fondos. Este tiempo depende de la geometría del reactor, de los flujos volumétricos de los hidrocarburos en fase líquida y gaseosa y de la rata de vapor de agua adicionado al sistema de reacción^[4-5].

La expresión para determinar el tiempo de reacción a nivel piloto es^[4]:

$$\tau = V/(Q_1 + Q_2 + Q_3) \quad [14]$$

donde:

- Q_1, Q_2, Q_3 : Rata volumétrica del vapor de agua, del hidrocarburo en fase líquida y del hidrocarburo en fase gaseosa respectivamente [mL/s].
- V: Volumen del reactor [mL].

2. METODOLOGÍA

2.1 METODOLOGIA EXPERIMENTAL

2.1.1 Descripción de los crudos de estudio. Para llevar a cabo la investigación en la planta piloto de viscorreducción del Instituto Colombiano del Petróleo se utilizaron los crudos Castilla, Rubiales y Náre-Jazmín.

2.1.1.1 Crudo Castilla. Es un crudo pesado de naturaleza naftenoaromática, con características similares a las de algunos asfaltos líquidos. Una vez sale del pozo, se somete a deshidratación para retirar el excedente de agua y dejarlo en condiciones de ser utilizado como ligante asfáltico. La tabla 2.1 muestra las propiedades fisicoquímicas del crudo.

Tabla 2.1 Propiedades fisicoquímicas del Crudo Castilla.

Análisis	Unidad	Resultado
Viscosidad Aparente a 30°C	Poises	42,77
Viscosidad Aparente a 50°C	Poises	7,60
Viscosidad Aparente a 80°C	Poises	1,37
Densidad a 15°C	g/mL	0,98
Gravedad API	° API	12,2
Residuo carbón micro	% Peso	15,3
Azufre Horiba-ASTM D 4294	% Peso	2,25
Insolubles en n-C7	% Peso	14,5
Insolubles en N-C5	% Peso	17,17
Número de ácido	mg KOH/g	<0,05
Calcio	ppm	2,51
Hierro	ppm	14,37
Níquel	ppm	96,35
Vanadio	ppm	345,4

2.1.1.2 Crudo Rubiales. Se clasifica como un crudo pesado por su alto contenido de asfaltenos, aunque presenta valores altos en saturados lo

cual le confiere propiedades parafínicas. Hace parte del pool de crudos pesados procesados en la

refinería como crudo OMIMEX del cual se obtienen asfaltos para pavimentación, de calidad internacional. Las propiedades del crudo se recopilan en la tabla 2.2.

Tabla 2.2 Propiedades fisicoquímicas del Crudo Rubiales.

Análisis	Unidad	Resultado
Densidad a 15°C	g/mL	0,98
Gravedad API	°API	12,4
Azufre horiba	% Peso	1,34
Punto de fluidez	°C	12,0
Número de ácido	mg KOH/g	0,28
Viscosidad cinemática a 50°C	mm ² /s	1049,20
Viscosidad cinemática a 80°C	mm ² /s	136,83
Insolubles en n-heptano	% Peso	13,17
Residuo carbón micro	% Peso	12,65
Calcio	ppm	1,35
Vanadio	ppm	141,0
Hierro	ppm	3,12
Níquel	ppm	41,0

2.1.1.3 Crudo Náre-Jazmín. Es un crudo extra-pesado, rico en ácidos nafténicos y se emplea al igual que el crudo Rubiales y el Castilla para producir asfaltos. La tabla 2.3 muestra las propiedades fisicoquímicas del crudo.

Tabla 2.3 Propiedades fisicoquímicas del Crudo Náre-Jazmín.

Análisis	Unidad	Resultado
API 15,6°C (60°F)	°API	11,3
Densidad a 15°C	g/mL	0,99
Azufre	%peso	1,71
Residuo de carbón micro	%peso	9,45
Número de ácido	mg KOH/g	6,91
Ins n-C7 (%w)	%peso	2,28

Factor K (UOP)		11,45
Viscosidad Aparente a 30°C	Poises	
Viscosidad Aparente a 50°C	Poises	3881,7
Viscosidad Aparente a 80°C	Poises	344,5
Cenizas (%w)	%peso	0,16
Vanadio	ppm	77,0
Níquel	ppm	61,0
Sodio	ppm	29,0
Hierro	ppm	27,0

2.2 SOLVENTES.

En la tabla 2.4, se presentan los reactivos empleados en éste estudio y algunas de sus propiedades fisicoquímicas y en la tabla 2.5 la composición del solvente DEMEX.

Tabla 2.4 Propiedades fisicoquímicas de los reactivos empleados en el estudio.

Parámetro	n-heptano	Tolueno	Ciclo hexano	Cetano	metil naftaleno	i-octano	o-xileno
Fórmula	C ₇ H ₁₆	C ₇ H ₈	C ₆ H ₁₂	C ₁₆ H ₃₄	C ₁₀ H ₁₁	C ₈ H ₁₈	C ₈ H ₁₀
Masa, g/mol	100	92	84	226	142	114	106
d ₄ ²⁰	0,68	0,87	0,78	0,77	1,015	0,692	0,882
Pureza, %v	99,75	99,5	99	95	>96	99	99
Punto de ebullición, °C	98,42	110,62	81	283	240	99,2	144,41

Tabla 2.5 Composición del solvente DEMEX.

Componente	% vol
Dióxido de Carbono	0,019
Etileno	0,0064
Etano	0,13
Propano	5,33
Propileno	0,63
i-Butano	23,73
n-Butano	65,54
Trans, 2-Butileno	0,87
Butileno	0,65

Iso-Butileno	0,69
Cis, 2-Butileno	0,66
i-Pentano	1,21
n-Pentano	0,22
1,3 Butadieno	0,021
Olefinas C5	0,11
Hexanos	0,14
Heptanos	0,047

2.3 ENSAYOS PRELIMINARES.

Antes de iniciar las corridas en planta piloto, se realizó una serie de pruebas preliminares dentro de las cuales se encuentran la normalización y caracterización fisicoquímica de los crudos empleados para la investigación.

2.3.1 Normalización de crudos (ASTM 2892). Es un proceso que consiste en la separación de los componentes livianos de un crudo pesado, por medio de una destilación atmosférica.

La temperatura a la cual se realiza un corte, está determinada por el intervalo de ebullición del producto que se desee separar. La tabla 2.6 muestra las temperaturas iniciales de ebullición de los componentes de un crudo.

Tabla 2.6 Temperaturas iniciales de ebullición de los componentes de un crudo.

Compuesto	Temperatura [°c]
Gases	>15
Nafta Liviana	15 - 82
Nafta Pesada	82 - 171
Kerosene	171 - 248
ACPM Liviano	248 - 315

ACPM Pesado	315 - 371
Destilado Liviano	371 - 482
Destilado Pesado	482 - 565
Fondo de Vacío	565+

Este proceso se realiza con el fin de remover los componentes livianos de tipo parafínico, debido que éstos afectan los parámetros de estabilidad de los fondos (como se estudió en el capítulo 1).

2.3.2 Pruebas de caracterización fisicoquímica de los crudos normalizados. A cada uno de los crudos normalizados, se les realizaron pruebas en los distintos laboratorios del Instituto Colombiano del Petróleo con el propósito de determinar su composición y propiedades.

Tabla 2.7 Pruebas de caracterización fisicoquímica para los crudos normalizados.

Análisis	Norma
Contenido de azufre	ASTM D4294
Contenido de metales (Ni, Ca, Fe, V)	ASTMD 5863PE
Residuo de carbón micro	ASTM D4530
Insolubles en n-C7	UOP 614
Insolubles en n-C5	UOP 614
Viscosidad @ 30, 50, 80 Y 100°C	ASTM D445
Densidad @ 15°C	ASTM D5002
Gravedad API	ASTM D1298
Análisis SARA	IP143/ASTM 2007;D2549
Número ácido	ASTM D664
Insolubles en Tolueno	UOP-614
Destilación simulada	ASTM D5480
Punto de Inflamación	UOP-614

2.4 PRUEBAS DE CARACTERIZACIÓN DE LOS PRODUCTOS.

La caracterización se realizó a los productos (naftas, gasóleos y fondos viscorreducidos) obtenidos a las diversas condiciones de operación. Las pruebas de caracterización son recopiladas en la tabla 2.8.

Tabla 2.8 Pruebas de Caracterización de los Productos.

Análisis	Norma	Productos		
		Naftas	Fondos	Gases
Gravedad API	ASTM D1298	X	X	
Contenido de azufre	ASTM D4294		X	
Contenido de metales (Ni, Ca, Fe, V)	ASTMD 5863PE		X	
Residuo de carbón micro	ASTM D4530		X	
Insolubles en n-C7	UOP 614		X	
Comportamiento reológico @ 30 y 40°C	ASTM D445		X	
Densidad @ 15°C	ASTM D4052	X		
Análisis SARA	IP143/ ASTM D2007;D2549		X	
Análisis PIANO	ASTM G3623	X		
Prueba Mérito	IFP375/ ISO10307		X	
Cromatografía de gases	UOP 539			X
Destilación simulada	ASTM D5480	X	X	
Insolubles en n-C5	UOP-614		X	
Titulación de Heithaus			X	

2.5 PRUEBAS DE CARACTERIZACIÓN DE LOS MALTENOS Y ASFÁLTENOS.

Las pruebas de caracterización se presentan en la tabla 2.9.

Tabla 2.9 Pruebas de Caracterización de los maltenos y asfáltenos.

Análisis	Norma	Producto	
		Asfáltenos	Maltenos
Gravedad API	ASTM D1298		X
Contenido de azufre	ASTM D4294	X	X
Contenido de metales (Ni, Ca, Fe, V, Na)	ASTMD 5863PE	X	X
Residuo de carbón micro	ASTM D4530		X
Número ácido	ASTM D-664		X
Comportamiento reológico @ 30 y 40°C	ASTM D445		X
Densidad	ASTM D4052 ²	X	X
Análisis SARA	IP143/ ASTM D2007;D2549		X

2.6 DESCRIPCIÓN DE LAS 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⁽³⁾.

² Esta norma no fue aplicada a los asfáltenos.

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

$$API = \frac{141.5}{Densidad} - 131.5 \quad [15]$$

- 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 ^[24-58]

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). La viscosidad varía considerablemente con la temperatura, mientras que las variaciones de presión por el contrario, no tienen influencia. La viscosidad cinemática, es igual a la viscosidad dinámica sobre la gravedad específica a la misma temperatura:

$$\nu = \frac{\mu}{\rho} \quad [16]$$

- Destilación Simulada (ASTM D-5480 y D-5307). La destilación simulada (DS) por cromatografía de gases es aplicada en la industria

petroquímica para obtener la distribución de puntos de ebullición real (TBP) de crudos y fracciones del petróleo.

Para realizar éste análisis, se utiliza una columna empacada de cromatografía de gases (no polar) en conjunto con un detector de ionización de llama. La máxima temperatura registrada por este método es aproximadamente 540°C. Los resultados permiten obtener una curva que relaciona el porcentaje destilado en función de la temperatura^[58]

- Residuo de Carbón micro (ASTM D-189). Se refiere a la tendencia para generar coque en condiciones específicas de operación. Éste análisis consiste en una destilación destructiva realizada con el propósito de determinar el porcentaje masa (%m) de material carbonoso no volátil después de quemar la carga.

El CCR es una propiedad que se puede correlacionar con la viscosidad, con el contenido de asfaltenos y de azufre entre otros. No solo los residuos de destilación forman coque, sino también los destilados de alto punto de ebullición. Los residuos de carbón son aditivos, es decir la suma del residuo de carbón de todos los cortes, es equivalente al contenido de la muestra original. Éste método se aplica a las fracciones relativamente no volátiles del petróleo.

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

Los asfáltenos tiene relación directa con el contenido de residuo de carbón, esto permite emplear este valor como un indicativo de la tendencia de coquización de la muestra.

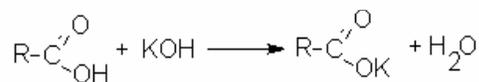
- Adsorción cromatografía (PIONA, SARA). Las fracciones pesadas del petróleo, mediante una separación por cromatografía de columna, pueden separarse en cuatro fracciones distintas: saturados, aromáticos, resinas y asfáltenos. En éste método un adsorbente es empacado en una columna o en un lecho en el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

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

- Contenido de azufre (ASTM D-124, D-155 y D-4294). El azufre es el heteroátomo más abundante en los crudos, seguido por el nitrógeno, oxígeno y metales. El contenido de azufre en crudos livianos e intermedios varía entre 0,1-3%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 H₂S y el azufre de tipo aromático presente en las cargas no craquea y se deposita en los diferentes productos.

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

- Número ácido (ASTM D-664). Mide la cantidad de ácidos carbónicos libres que hay en un crudo. Se expresa como la cantidad en miligramos de hidróxido de potasio (KOH), necesarios para neutralizar un gramo de la muestra. La reacción que se presenta es:



- Factor KUOP. Es un indicador general del origen, de la naturaleza del crudo y de los tipos de hidrocarburos que prevalecen en su composición. Fue concebido originalmente para mostrar las características de craqueo de las fracciones pesadas.

El factor KUOP de Watson, mide la resistencia de la asociación molecular y de las fuerzas intermoleculares. El punto de ebullición esta relacionado con la actividad intermolecular, mientras que la gravedad especifica esta relacionada con la forma en que las moléculas se encuentran acoplada dentro de un cierto volumen^[57].

El factor KUOP se calcula en función de la destilación y de la densidad del hidrocarburo y esta definido por:

$$K = \frac{\sqrt[3]{T_B}}{SG} \quad [17]$$

donde :

TB es el Punto de Ebullición Promedio en grados Rankine, °R (°R=°F+460)

SG es la gravedad específica 60°/60°F (15.56°C).

El Punto de ebullición Promedio TB, se calcula de la siguiente manera:

$$T_B = \frac{T_{10} + T_{30} + T_{50} + T_{70} + T_{90}}{5} \quad [18]$$

siendo:

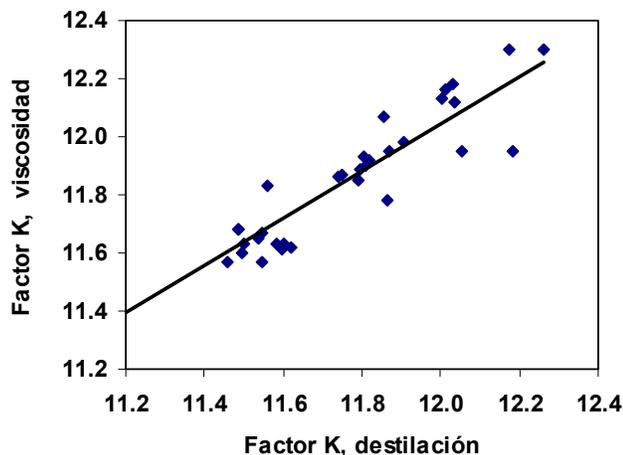
T10, T30, T50, T70, T90, corresponden a la temperatura de ebullición en °F del recuperado al 10, 30, 50, 70 y 90% de la destilación, de acuerdo con el método de destilación escogido.

Algunos crudos pesados, no permiten calcular la Temperatura de Ebullición Promedio, TB, debido a que no alcanzan a llegar hasta el porcentaje máximo de destilación (T90), por lo que no es posible calcular el factor K a partir del método anteriormente descrito. Por lo tanto, se recurre a un método alternativo, el cual aplica la °API y la Viscosidad Cinemática relacionadas de la siguiente manera:

$$K = 8.7 + \left[0.0825 * \text{°API} + \left(0.82 * \text{Ln}(\text{Ln} \mu_{40^\circ\text{C}}) \right) \right] \quad [19]$$

La figura 2.1 presenta la relación del factor K calculado con las ecuaciones 17 y 19, para un grupo de crudos colombianos. Los resultados obtenidos por los dos métodos son bastante similares, sin embargo, se observa que el factor K calculado por el método de viscosidad (ecuación 19) es ligeramente superior y se ajusta a la ecuación: (Y = 0,817 X + 2,244).

Figura 2.1 Factor K de crudos colombianos calculados por las ecuaciones 17 y 19.



Los rangos de factor K de los crudos y de sus diferentes fracciones fueron establecidos teniendo en cuenta el factor K de los hidrocarburos puros. Como se observa en la tabla 2.10, los hidrocarburos parafínicos tendrán los mayores valores del factor K y los aromáticos los menores, estando los nafténicos en valores intermedios.

Por otro lado, dentro de una misma familia de hidrocarburos, (Parafínico, Nafténico o Aromático), el Factor K se incrementa con el aumento del peso molecular. Para los hidrocarburos nafténicos y aromáticos, el factor K aumenta con el aumento del número de carbonos de la cadena lateral, aspecto bien importante teniendo en cuenta que un crudo y sus fracciones es una mezcla compleja de hidrocarburos parafínicos, cicloparafínicos y aromáticos y que estas dos últimas familias tienen cadenas parafínicas en posiciones laterales de los anillos, la longitud de la cadena define en buena parte las propiedades del producto, por ejemplo, el n-decilciclohexano (tabla 2.10), a pesar de tener un anillo cicloparafínico, la presencia de una cadena lateral de 10 átomos de carbono orienta sus propiedades hacia los hidrocarburos parafínicos. El valor del Factor K de los hidrocarburos puros, permitió establecer los rangos para los diferentes

tipos de crudos. Crudos que predominen los hidrocarburos parafínicos, tienen valores de K mayores a 12,0, mientras que los crudos con hidrocarburos nafténicos presentan valores de K entre 11,5-12,0 y los crudos aromáticos valores menores de 11,5.

Tabla 2.10. Factor K para algunos hidrocarburos puros¹⁶

Tendencia	Tipo de Hidrocarburo	N° de Carbonos	Factor K
Parafínica	n-Octano	8	12,68
	n-Octadecano	18	13,05
Nafténica	Ciclohexano	6	11,00
	n-decilciclohexano	16	12,27
Aromática	Benceno	6	9,58
	Isobutilbenceno	10	10,84

2.7 EQUIPOS DE EXPERIMENTACIÓN.

Los equipos utilizados para llevar a cabo la experimentación se describen a continuación:

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

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

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

desde el balón hasta el condensador, el cual se encuentra en la parte superior del portamuestras.

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

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

Los solventes utilizados en esta experimentación fueron el n-heptano y el ciclohexano y la muestra procesada fueron los heptano-asfáltenos procedentes de cada crudo.

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

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

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

El proceso se realiza a unas condiciones de temperatura, velocidad de rotación y vacío, determinadas por el tipo de solvente que se desea separar. Los vapores se condensan y descienden hasta el balón recolector.

Figura 2.2 Rotaevaporador.



2.7.4 Planta piloto de viscorreducción-coquización. La planta piloto de viscorreducción-coquización, está diseñada y construida con tecnología desarrollada en el ICP. El propósito general es simular los procesos de

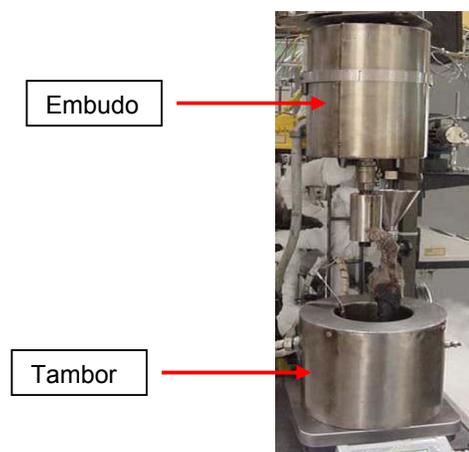
craqueo térmico que se presentan en las unidades de viscorreducción de las Gerencias de Barrancabermeja (GCB) y Cartagena, siendo la herramienta clave en el desarrollo de proyectos de investigación y seguimiento operacional. [22].

- **Sección de carga.** La carga (fondos de vacío, fondos DEMEX ó crudos pesados) previamente calentada, es almacenada en el embudo de carga (D-1), el cual es un recipiente de 0,6 m de altura y una capacidad de 2500 gramos, donde la carga se mantiene a una temperatura de 60°C aproximadamente, mediante el sistema calentamiento eléctrico del cual está provisto el embudo. El embudo se encuentra alineado con el circuito D-2 y P-1, con el fin de permitir la homogenización y calentamiento de la carga, antes de iniciar la corrida.

Ésta sección, cuenta con un tambor de carga (D-2), de las mismas características que el embudo, el cual está soportado sobre una balanza (B-1) que permite cuantificar la cantidad de carga procesada en una corrida.

Figura 2.3 Sección de carga.

•



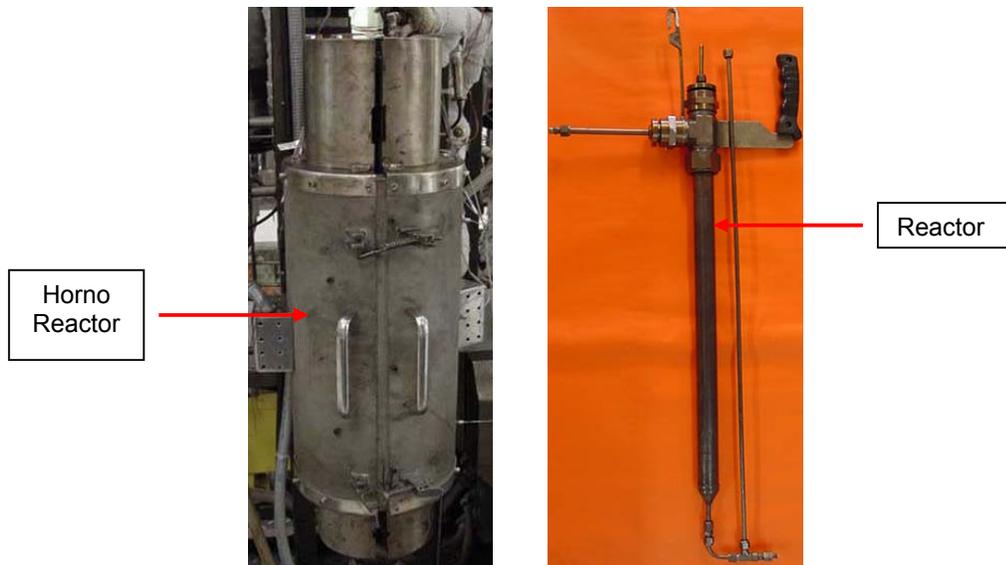
Sección de reacción. La carga precalentada en la sección de carga, es bombeada hacia el horno-reactor (H-1), mediante una bomba tipo pistón (P-1), con capacidad de bombeo de 0-85 g/min.

El horno es un cilindro de monel de 0,1 m de diámetro y 0,4 m de altura, calentado por dos resistencias eléctricas de 220 voltios, las cuales se encuentran recubiertas con un aislamiento térmico protegido por una coraza de acero inoxidable. El reactor es tubular de acero inoxidable 316 con bajo contenido de níquel, de 0,025 m diámetro interior y 0,34 m de longitud. La carga al reactor se realiza por la parte inferior.

Para el control de la temperatura del horno-reactor, se dispone de termocuplas tipo K ubicadas en las zonas superior, media e inferior de éste.

Cuando el horno-reactor ha alcanzado la temperatura de reacción, el reactor se carga e inicia la descomposición o craqueo térmico.

Figura 2.4 Sección de reacción.



- *Sección de recuperación de productos.* El efluente del reactor se envía a un separador (S-1), que consiste en un tambor de acero inoxidable 316, que internamente posee un espiral por medio del cual circula vapor a 140 °C, suministrando el calor necesario para llevar a cabo la separación por vaporización instantánea de los productos provenientes del reactor, en una corriente liviana (naftas y gases) que pasa a un condensador (S-2) y una corriente pesada (gasóleos y fondos) que se acumula dentro del separador hasta el final de la corrida.

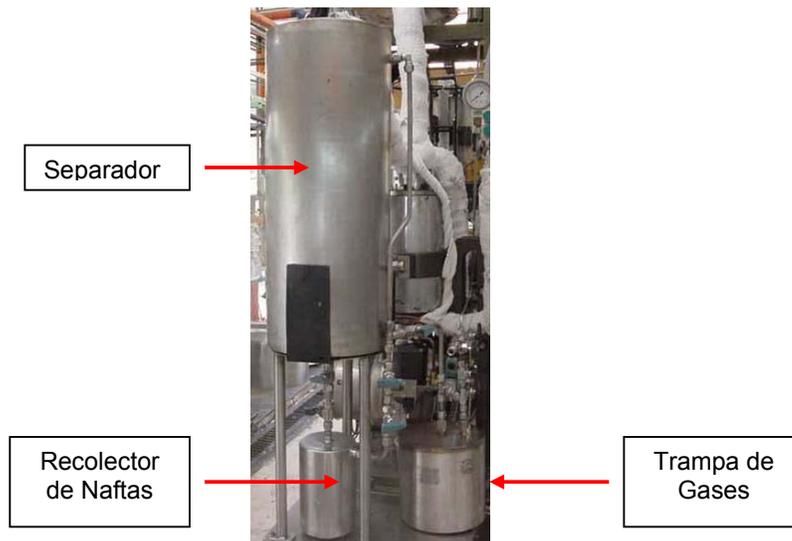
La nafta proveniente del condensador, se recolecta por el fondo en un tambor (D-6) de acero inoxidable de 1L de capacidad y los gases, los cuales salen por la cima, son llevados a un tanque de neutralización con soda, debido a su alto contenido de ácido sulfhídrico.

El gas es medido por medio de un equipo, el cual registra el volumen (en litros) producidos durante la corrida.

Figura 2.5 Horno de vapor recalentado.



Figura 2.6 Sección de recuperación de productos.



- *Sección de carga de aditivos.* Esta sección es utilizada cuando se desea adicionar algún aditivo a la carga inicial y consta de recipientes de vidrio aforado (D-3/D-4) cuya capacidad es de 0,25 L y que cuentan con una válvula reguladora la cual permite el flujo, por medio de una bomba (P-2) de tipo pistón, hacia el tambor de carga.

En el procesamiento de crudos pesados no se utilizó ésta sección, debido a que a estos no se les adicionó ningún tipo de aditivo.

La tabla 2.11 muestra las condiciones de temperatura a las cuales se operan los equipos, para el procesamiento de los crudos en la planta piloto de viscorreducción.

Tabla 2.11. Condiciones de operación de los equipos de la planta piloto de viscorreducción.

<i>Variable</i>	Condiciones de operación
Temperatura del embudo de carga D-1	50 °C
Temperatura del tambor de carga D-2	90-100 °C
Temperatura del separador S-1	230-240°C
Temperatura del condensador S-2	3°C
Temperatura en el cabezal de la bomba P-1	140°C

2.8 DETERMINACIÓN DE HEPTANO-ASFÁLTENOS SOLUBLES EN CICLOHEXANO.

2.8.1 Dilución con n-heptano y filtración al vacío. Para precipitar los asfáltenos de los crudos, se tomaron 160 gr de cada uno y se diluyeron con n-heptano en una relación de 6:1. La mezcla fue cargada al contactor, en donde el proceso de precipitación se llevó a cabo a una temperatura de 50°C, manteniendo la agitación en 500 rpm, durante un tiempo de contacto de 150 min.

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

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

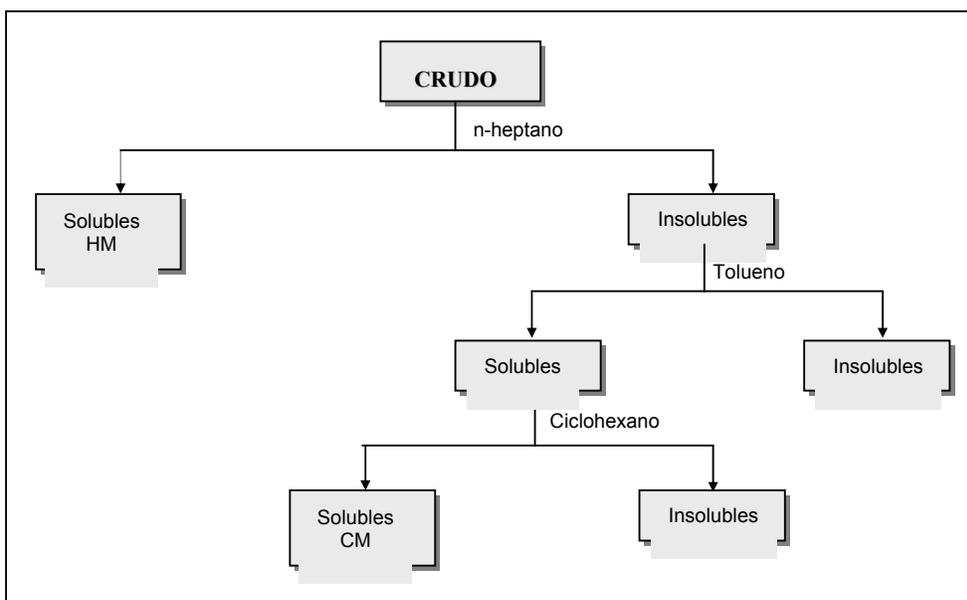
Los maltenos procedentes de las etapas de filtración, lavado y extracción se llevaron al rotaevaporador con el fin de retirar el solvente. Los maltenos libres de solvente se clasificaron como heptano-maltenos (HM).

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

El material insoluble se secó y se pesó, y el soluble se cargó al rotaevaporador donde se retiró el solvente.

2.8.3 Separación de insolubles en ciclohexano. Los solubles en tolueno libres de solvente, se sometieron a un proceso de extracción con ciclohexano, durante 72 horas en el equipo soxhlet. A los solubles en ciclohexano se les retiró el solvente y se clasificaron como ciclohexano-maltenos (CM). El material insoluble se secó y se pesó.

Figura 2.8 Metodología para la determinación de Heptano – asfaltenos solubles en ciclohexano.



2.9 DETERMINACIÓN DE LA DENSIDAD DE LOS HEPTANO-ASFÁLTENOS.

La densidad fue medida usando un picnómetro estándar de 10 mL y n-heptano como fluido displasante.

Se pesaron en el picnómetro 0,5 gr de asfáltenos. Posteriormente, el picnómetro fue llenado con n-heptano y pesado. El volumen de n-heptano es determinado conociendo su masa (peso final del picnómetro – peso de los asfáltenos) y su densidad y el volumen de los asfáltenos es calculado como la diferencia entre el volumen del picnómetro y el volumen de n-Heptano contenido en él. La densidad de los asfáltenos se calculó mediante la ecuación que define la densidad:

$$\rho_a = \left(\frac{m}{V} \right)_{\text{asfáltenos}} \quad [20]$$

2.10 TITULACIÓN DE HEITHAUS.

Se tomó una muestra de 2 gr, a la cual se le adicionaron 5 mL de o-xileno y 1 mL de iso-octano y se agitó durante 10 minutos. Una vez homogenizada la muestra, se dejó caer una gota sobre el papel de filtro.

El punto inicial de floculación de los asfáltenos, se determina por medio de la aparición de dos círculos concéntricos, si esto no ocurre se le adiciona gradualmente 0,1 mL de iso-octano y se agita por un periodo de 10 minutos (cada vez que se haga una nueva adición). Nuevamente se deje caer una gota sobre el papel filtro. El procedimiento se repite hasta que se observe la aparición de los círculos concéntricos.

Este procedimiento también se realizó empleando 7 y 9 mL de o-xileno.

2.11 CORRIDAS EN PLANTA PILOTO

2.11.1 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:

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

Las figuras 2.6, 2.7 y 2.8 muestran las gráficas de calibración de la balanza para los tres crudos, en función del desplazamiento y del flujo. Las calibraciones se ajustan a las ecuaciones $y = 0,9015x - 8,9392$ para el CCN, $y = 0,8476x - 1,1684$ para el CRN, $y = 0,8546x - 0,6423$ para el CNN.

Figura 2.9 Calibración de la bomba para el procesamiento del CCN.

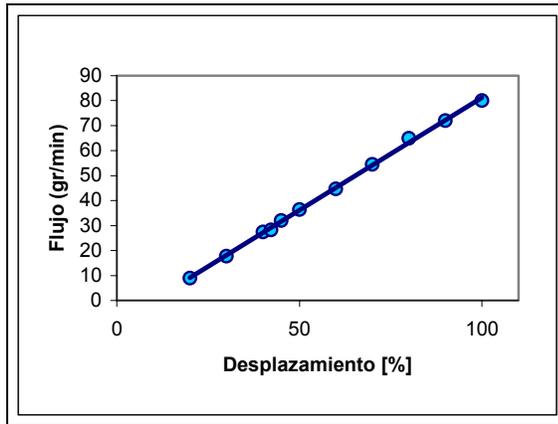


Figura 2.10 Calibración de la bomba para el procesamiento del CRN.

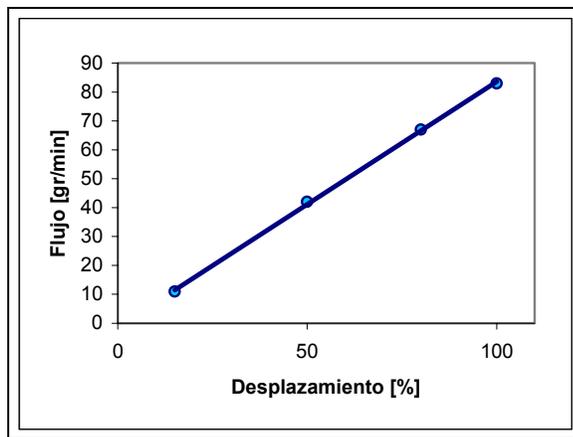
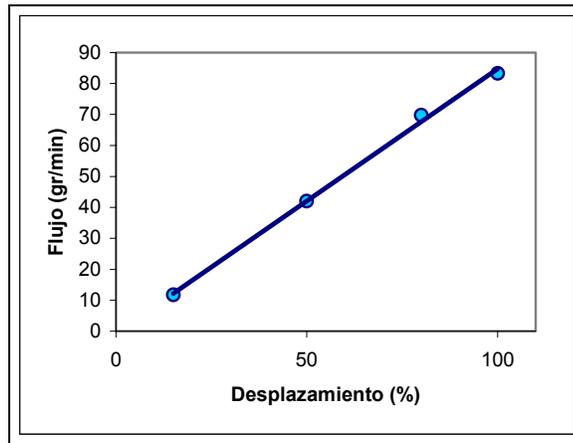


Figura 2.11 Calibración de la bomba para el procesamiento del CNN.



2.12 BALANCES DE MATERIA.

Para realizar el balance de materia de una corrida se debe conocer:

- Peso neto de la carga procesada (crudo).
- Peso de las naftas y de los fondos viscorreducidos.
- Peso del coque producido durante la reacción, determinado mediante la diferencia de peso entre el reactor antes de la corrida y después de ésta.
- Peso de los gases, el cual se determina por el producto entre la densidad del gas con 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:

$$\% \text{producto} = \frac{W_{\text{producto}}}{W_{\text{carga}}} * 100 \quad [21]$$

siendo:

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 balance de materia esté entre un 95% y 100% para aceptar la corrida.

2.13 DETERMINACIÓN DE LA SEVERIDAD MÁXIMA PERMISIBLE POR TEMPERATURA DE REACCIÓN.

Con el fin de determinar la máxima severidad permisible por temperatura, se realizó una serie de pruebas a nivel piloto, variando las temperaturas de reacción en un intervalo de 420-457°C y manteniendo el tiempo de residencia constante (el cual se fijó según el crudo procesado).

El intervalo de temperatura de reacción se estableció con base en la información existente del procesamiento de fracciones pesadas por conversión térmica, las cuales se trabajan 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^[28].

No se consideraron temperaturas inferiores a 420°C debido a que los rendimientos de los productos valiosos son muy bajos.

La estabilidad del fondo se determinó mediante la prueba Mérito y titulación de Heithaus (descrita en el capítulo 1).

2.14 DETERMINACIÓN DE SEVERIDAD MÁXIMA PERMISIBLE POR TIEMPO DE RESIDENCIA.

Para determinar la máxima severidad permisible por tiempo de reacción, se realizaron tres corridas para cada crudo, a una temperatura de

reacción constante y a diferentes tiempos de residencia comprendidos entre los 1.2 y 1.7 minutos.

Las corridas se realizaron con tiempos de residencia relativamente cortos, con el fin de controlar la formación de coque y de ésta forma, evitar una reducción drástica de la sección transversal de los tubos del reactor, lo cual causa efectos indeseables como la generación de una resistencia térmica y un aumento en la caída de presión en el horno^[28].

No se consideraron tiempos inferiores a 1 minuto, debido a que los rendimientos de los productos valiosos son muy bajos.

3. ESTUDIO PRELIMINAR DE LOS CRUDOS PESADOS

El comportamiento fisicoquímico y reológico de crudos, como los pesados, resulta indispensable para predecir su evolución en cualquier proceso. Los crudos constituyen una mezcla compleja de fracciones pesadas, con interacciones físicas importantes que les confieren propiedades particulares, como la alta viscosidad a temperatura ambiente, contenido de asfaltenos y residuo de carbón entre otros.

En éste capítulo se realiza un análisis preliminar de los crudos Castilla 171⁺ (CCN), crudo Rubiales 171⁺ (CRN) y crudo Náre-Jazmín 171⁺ (CNN), con base en sus propiedades fisicoquímicas y reológicas, con el fin de predecir su comportamiento en los procesos de conversión térmica.

3.1 Caracterización fisicoquímica de las cargas y análisis GCD. Los crudos se caracterizaron según los análisis estipulados en el capítulo 2 y los resultados se reportan a continuación.

Tabla 3.1 Caracterización fisicoquímica y análisis GCD de los crudos normalizados.

Prueba		CCN	CRN	CNN	PRUEBA	CCN	CRN	CNN		
Pruebas Estándar	Insolubles en n-C7	%m	15,90	13,19	4,5	Destilación Simulada	% Destilado Acumulado	Temperatura (°C)		
	Insolubles en n-C5	%m	16,42	13,29	6,35		PIE	187,50	200,40	186,6
	Residuo de Carbón	%m	16,63	13,42	9,49		5	257,80	261,30	259,4
	Azufre Horiba	%p	2,4	1,3	1,6		10	298,40	295,40	299,8
	Gravedad API	°API	9,6	11,9	11,1		15	328,50	319,20	329,8
	Densidad 15 °C	g/ml	1,0	0,9	0,9		20	356,80	340,80	356,4
	Número de Acido		0,18	0,5	6,68		25	383,60	361,60	380,2
	% ceras,	% p	5,19	6,83	1,75		30	410,90	381,80	403,4
	Insolubles en Tolueno	%p	0	0	0		35	435,30	402,40	425,1
	Pto de Inflamación	°C	179	193	186,6		40	459,90	422,30	445,5
S A R A	Saturados	%m	24,0	39	26,1	45	487,70	441,50	466,4	
	Aromáticos	%m	41	37	40	50	517,40	461,90	489,5	
	Resinas	%m	16,7	9,5	31	55	548,60	484,40	513,5	
	Asfaltenos	%m	14,1	11,4	2,6	60	-	508,30	-	
Metales	Níquel, ppm	%m	103,1	49,7	77,5	65	-	534,60	-	
	Vanadio, ppm	%m	374,3	171,2	93,2	70- 100	-	-	-	
	Hierro, ppm	%m	9,5	5,0	47,78	%p Recuperado	-	-	-	

3.1.1 Crudo Castilla 171⁺. Se pueden resaltar los siguientes aspectos:

- El CCN presenta una gravedad API de 9,6, su contenido de asfáltenos es de 14,1 %m, y una concentración de Ni + V de 477,406 ppm, que lo clasifica como un crudo tipo III³ y cuyo factor Kuop es de 11,49⁴, es decir permanece en estado semisólido y poco fluido y por lo tanto no puede ser bombeado a las temperaturas normales.
- Presenta un alto contenido de asfáltenos (15,3%m), lo cual indica que es un crudo de estructura compleja.
- Los insolubles en n-C7 y el %m en contenido de asfáltenos tienen valores cercanos ($15,6 \pm 0,3$) y los valores de insolubles en n-C5 coinciden con el %m de residuo de carbón presente en el crudo ($16,25 \pm 0,1$).
- La diferencia entre insolubles en n-C7 y en n-C5 es de aproximadamente el 6%, el cual se atribuye a algunas resinas insolubles en éste último solvente.
- El contenido de hidrocarburos saturados es de 27,4%m y el de aromáticos es 35,4%m, lo que concuerda con su baja °API. El alto porcentaje de aromáticos de éste crudo, permite suponer que durante su procesamiento por conversión térmica, proporcionará altos rendimientos de fracciones livianas y pesadas y una menor conversión hacia destilados medios y gasóleos.

³ Clasificación según Instituto Francés del Petróleo

⁴ Calculado mediante la ecuación 17 del capítulo 2.

- Su alto contenido de azufre supera el 2% establecido por normas de calidad, por lo tanto se espera que sus productos presenten altos niveles de éste heteroátomo, debido a que el azufre no interviene en las reacciones de conversión térmica, se espera que sus productos presenten niveles altos de éste heteroátomo.
- Presenta valores altos de níquel y vanadio comparado con las cantidades de estos metales en los CRN y CNN, lo que implica un menor beneficio de este crudo en los procesos de refinación, ya que estos metales son considerados contaminantes que se concentran principalmente en el coque.

3.1.2 Crudo Rubiales 171[†].

- El CRN tiene una gravedad API de 11,9, su contenido de metales Ni + V es de 220,954, menos de la mitad de los presentes en el CCN, su contenido de asfaltenos es de 11,4, que lo clasifican como un crudo tipo I⁵. Su factor Kuop es 11,51⁶.
- La cantidad de resinas + asfaltenos es de 20,9%_m, valor inferior al del CCN en un 10%. La cantidad de insolubles en n-C7 y de asfaltenos presentan valores muy cercanos ($12,3 \pm 0,8$), estos valores son superiores en un 21% a los presentados por el CCN, lo que supone un crudo mas maduro; es decir un sistema estructural más organizado.

⁵ Clasificación según Instituto Francés del Petróleo.

⁶ Calculado mediante la ecuación 17 del capítulo 2.

- El total de insolubles en n-C5 (13,3%*m*) corresponden a la cantidad de asfáltenos más un 20% de resinas que precipitan con este solvente y tienen la tendencia a generar residuos de carbón..
- Según el análisis SARA, presenta el mayor contenido de saturados (39%), mientras que el de resinas es el menor, 9,5%, lo que indica que en los procesos de conversión térmica presentará altos rendimientos de coque y fondos inestables. Su contenido de aromáticos es similar al del crudo CCN.

3.1.3 Crudo Náre-Jazmín 171⁺.

- Para el CNN el contenido de metales Ni +V es de 170,72%*m*, siendo el menor de los tres crudos. Su °API es de 11,1, contenido de asfaltenos es solo 2,6%*m*, y el porcentaje de residuo de carbón es 9,49%*m*. Su factor Kuop es de 11,55⁷.y se clasifica como un crudo tipo intermedio⁸.
- Presenta el menor contenido de asfáltenos (2,6%*m*) y el mayor de resinas, lo cual permite establecer que éste crudo podrá ser procesado a mayores severidades sin que se esperen altos rendimientos de coque.

Por medio del análisis GCD se puede concluir que el CRN presenta una fracción mucho mayor de destilados medios y gasóleos, por lo que se espera que durante su procesamiento por conversión térmica, sea el crudo que produzca los mayores rendimientos de fracciones con corte inferior a 510°C.

⁷ Calculado mediante la ecuación 17 del capítulo 2.

⁸ Clasificación según Instituto Francés del Petróleo.

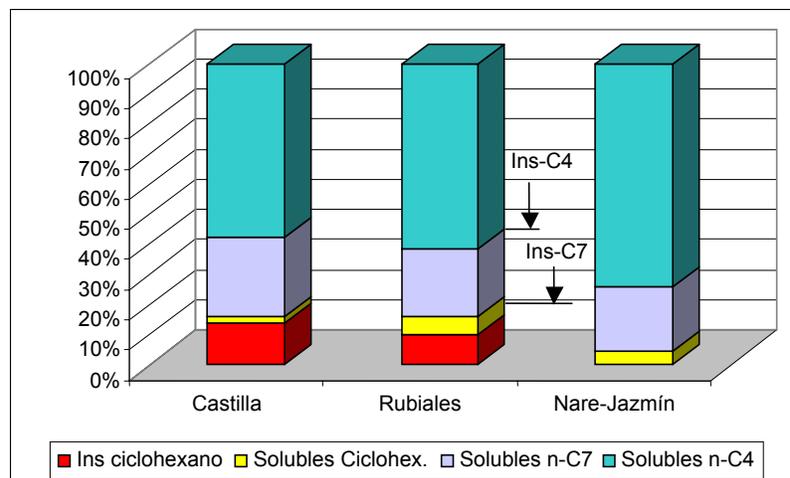
Es importante resaltar que en éste capítulo, solo se pretende dar una idea global de lo que se puede obtener, ya que para explicar a fondo la conversión de cada fracción se requiere del estudio y análisis de los resultados obtenidos a nivel planta piloto.

3.2 Subdivisión de un crudo en maltenos y asfáltenos. El fraccionamiento de un crudo en maltenos y asfáltenos utilizando solventes como n-butano, n-heptano y ciclohexano y las caracterización de éstas fracciones, permiten predecir la formación de coque en los procesos y la distribución de metales como níquel y vanadio. Es importante tener en cuenta que la cantidad de asfáltenos precipitados, se incrementa a medida que el número de carbonos del agente precipitante es menor.

Éste estudio facilita la toma de decisiones para el procesamiento de los crudos y para el manejo de contaminantes.

En la gráfica 3.1 se muestra el fraccionamiento de los crudos con los diferentes solventes.

Figura 3.1 Fraccionamiento de los crudos con diferentes solventes.



El crudo que presenta el mayor contenido de insolubles en n-C7 y en ciclohexano es el CCN seguido por los crudos CRN y el CNN. El CNN presenta no presenta ningún porcentaje de insolubles en ciclohexano, por lo que se espera que bajo el proceso de conversión térmica no presente altas producciones de coque.

La caracterización de cada fracción, se presenta en las tablas 3.2 y 3.3.

Tabla 3.2 Caracterización de los maltenos.

Componente	Unidad	CCN			CRN			CNN	
		Crudo	HM ⁹	CM ¹⁰	Crudo	HM	CM	Crudo	HM
Número ácido	mg KOH/g	0,2	0,2	-	0,6	0,3	-	6,7	5,9
Punto de fluidez	°C	21,0	9,0	-	15,0	<-30	-	12,0	0,0
Vanadio	ppm	374,3	117,5	1320,5	171,2	25,7	690,4	93,2	73,9
Níquel	ppm	103,1	32,9	343,3	49,8	9,2	163,5	77,5	63,9
Hierro	ppm	9,1	3,1	13,9	5,0	1,7	11,0	47,8	42,7
Azúfre LECO	%peso	2,4	2,2	-	1,3	1,0	2,5	1,6	1,5
Análisis SAR									
S	%peso	24,0	28,5	-	39,0	40,9	-	26,1	26,3
A	%peso	41,0	46,4	-	37,0	35,7	-	40,0	40,8
R	%peso	16,7	18,1	-	9,5	11,5	-	31,0	22,5
CCR	%peso	16,5	8,8	-	13,4	5,1	-	9,5	8,8
Densidad @ 15°C	g/mL	1,0	1,0	-	1,0	0,9	-	1,0	1,0
Gravedad API	°API	9,6	14,3	-	11,9	21,0	-	11,1	12,6

Tabla 3.3 Caracterización de los asfáltenos.

CCN	CRN
-----	-----

⁹ El término HM se refiere a heptano-maltenos.

¹⁰ El término CM se refiere a ciclohexano-maltenos.

Componente	Unidad	FD ¹¹	HA ¹²	CA ¹³	FD	HA	CA
Vanadio	ppm	598	1015	1613	194,8	778,7	1173,7
Niquel	ppm	168,4	254,1	392	62,3	207,8	313,3

Teniendo en cuenta los resultados de la caracterización, se deduce que:

- Los contenidos níquel y vanadio se concentran en los HA y dentro de ésta fracción, en los insolubles CA.
- La distribución de los grupos COOH, dada por el número ácido, para los crudos CCN y CNN es uniforme en todas sus fracciones tal como se muestra en la tabla 3.2; sin embargo, el crudo CRN presenta una reducción de la concentración de éstos grupos en sus HM, desde 0,6 hasta 0,3 mgKOH/g.
- El CRN presenta la menor concentración de azufre con 1,3%_m seguido del CNN con 1,6%_m y del CCN con 2,4%_m. Por otra parte, se observa que el azufre, tiene una distribución relativamente uniforme en todas las fracciones.
- Los heptano - asfáltenos aumentan el punto de fluidez en 12°C , en los crudos CCN y CNN. El CRN, presenta un cambio de 45°C.
- No se observan cambios significativos en la distribución de las fracciones SAR, en los HM de los crudos.

3.3 Comportamiento reológico de los crudos normalizados y de sus maltenos. Mediante la información de las pruebas de comportamiento

¹¹ El término FD se refiere a fondos DEMEX.

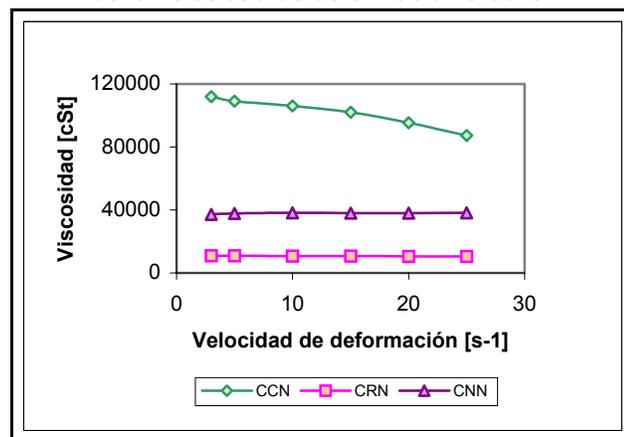
¹² El término HA se refiere a heptano-asfáltenos.

¹³ El término CA se refiere a ciclohexano-asfáltenos.

reológico, se concluye que el CCN, presenta la mayor viscosidad y un comportamiento altamente pseudoplástico, el cual se caracteriza por exhibir menor viscosidad con el incremento en la velocidad de deformación.

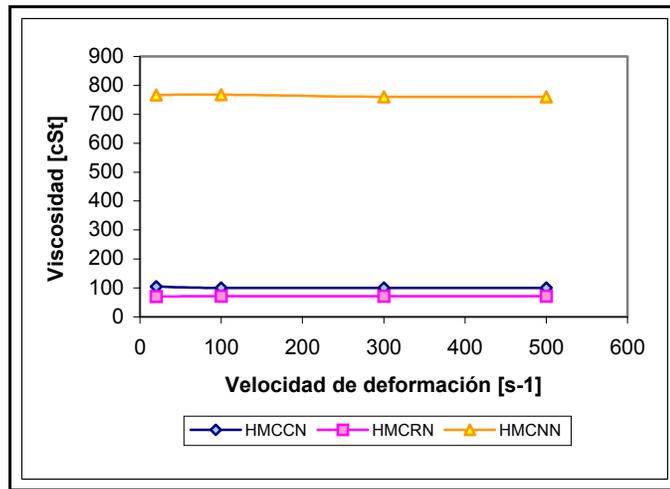
Los crudos CRN y CNN, presentan un comportamiento newtoniano, caracterizado por mantener invariable la viscosidad con el aumento en la velocidad de deformación.

Figura 3.2. Viscosidad de los crudos normalizados en función de la velocidad de deformación a 30°C.



La gráfica 3.3 presenta el comportamiento reológico de los HM de cada crudo.

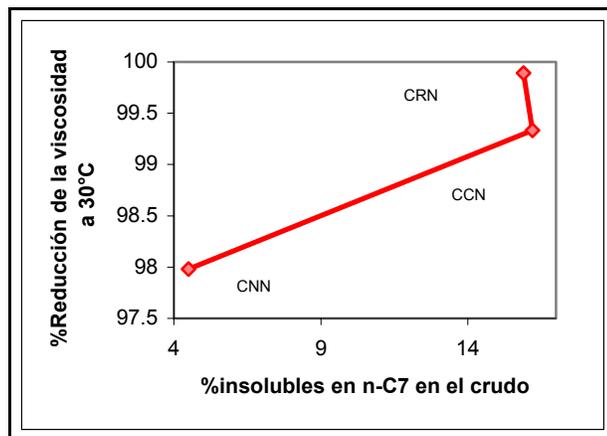
Figura 3.3 Viscosidad de los Heptano-maltenos de los crudos en función de la velocidad de deformación a 30°C.



Como se observa en la figura 3.3, el comportamiento reológico del crudo CCN, deja de ser pseudoplástico debido a la separación de las fracciones pesadas, es decir, el sistema ya no es una suspensión coloidal (dos fases), por lo que se convierte en un fluido newtoniano (una fase).

La figura 3.4 confirma que el contenido de insolubles en n-C7 influye notablemente en la viscosidad de los CCN y CRN, es decir, a medida que éstos aumentan el fluido se hace cada vez más viscoso. Sin embargo, se aprecia una gran reducción de la viscosidad del CNN (98%), a pesar de que su contenido de heptano-asfáltenos es sólo de 4,5%.

Figura 3.4 Influencia del contenido de insolubles en n-C7 sobre la viscosidad de un crudo.



3.4 Estabilidad de los crudos. Los parámetros de estabilidad son una herramienta importante para predecir las condiciones a las cuales los crudos u otras cargas pueden ser procesadas por conversión térmica. Por ésta razón, se determinaron estos parámetros para los crudos en estudio.

Tabla 3.4 Parámetros de Heithaus de los crudos estudiados.

Crudo	FR _{máx}	C _{min}	Pa	Po	P	IC
CCN	0,436	0,443	0,564	1,421	3,258	1,273
CRN	0,578	0,751	0,422	1,349	2,332	0,562
CNN	0,176	0,236	0,824	0,920	5,235	3,490

La marcada diferencia de estos parámetros entre los crudos permite resaltar los siguientes aspectos:

A pesar de que el poder de solvencia de los maltenos del CNN, es muy bajo, se observa que su compatibilidad global es la mejor; esto se debe a que éste crudo no presenta insolubles en ciclohexano (asfáltenos).

El índice de coquización indica que el CRN presentará los mayores rendimientos de coque, sin embargo, se debe tener en cuenta que su contenido de insolubles en ciclohexano es un 4% menor que el del CCN.

3.5 Formación de coque. Como se presentó en el capítulo 1, existen parámetros relacionados con la estabilidad, que permiten predecir la tendencia de un crudo a formar coque. Uno de éstos parámetros es el del volumen de solvente libre, el cual se calculó experimentalmente para los 3 crudos estudiados. Los valores de estos parámetros son reportados en la tabla 3.3.

Tabla 3.5 Volumen de solvente libre (ϕ_{fs}).

Crudo	K_f^{14}	X_{cy}^{15}	K_s^{16}	X_a^{17}	ρ_a^{18} [g/ml]	ϕ_a^{19}	ϕ_{fs}
CCN	2,29	0,02	1,02	0,16	1,5	0,13	0,75
CRN	1,73	0,06	1,06	0,16	1,24	0,14	0,76
CNN	5,69	0,05	1,05	0,05	1,33	0,04	0,80

Con base en estudios realizados para predecir la formación de coque, se ha determinado que los crudos o fondos que tienen un valor de volumen de solvente libre bajo son los que presentan la mayor producción de éste residuo. Por lo tanto, bajo éste concepto se establece que el CCN presenta la mayor tendencia seguido por los crudos CRN y CNN, lo cual está relacionado con su contenido de insolubles en ciclohexano (CCN>CRN>CNN).

Se debe tener en cuenta que la magnitud del factor ϕ_{fs} , no es un indicativo de los rendimientos de coque, por lo que no es posible asegurar que éstos rendimientos serán similares para los crudos CCN y CRN, debido a que presentan valores cercanos.

¹⁴ El término adimensional K_f se refiere al factor de floculación de los asfáltenos.

¹⁵ El término adimensional X_{cy} se refiere a la fracción de solubles en ciclohexano.

¹⁶ El término adimensional K_s se refiere al factor de solvatación de los asfáltenos.

¹⁷ El término adimensional X_a se refiere a la fracción de insolubles en n-C7.

¹⁸ El término ρ_a se refiere a la densidad de los asfáltenos.

¹⁹ El término adimensional ϕ_a es igual a X_a/ρ_a

4. PROCESAMIENTO DE LOS CRUDOS PESADOS EN PLANTA PILOTO

En éste capítulo se presentan los resultados obtenidos del procesamiento en planta piloto, de los crudos pesados Castilla 171⁺ (CCN), Rubiales 171⁺ (CRN) y Náre –Jazmín 171⁺ (CNN) y se evalúa el impacto de las condiciones de operación sobre el rendimiento²⁰ y la calidad de los productos.

La primera parte hace referencia a los rendimientos y a la caracterización fisicoquímica de los productos obtenidos tanto a severidad por temperatura de reacción como por tiempo de residencia. Por otra parte, se estudia el concepto de severidad equivalente y su influencia en el proceso, con el fin de determinar la máxima severidad permisible.

En la segunda parte, se incluye el estudio preliminar de la cinética del proceso, evaluando las constantes de reacción y las energías de activación. Al final del capítulo, se presenta el análisis del comportamiento reológico de los fondos viscorreducidos y de sus mezclas fondo-nafta, obtenidos a las condiciones óptimas y se establece si pueden ser transportadas por oleoducto.

4.1 CONDICIONES DE OPERACIÓN.

En la tabla 4.1 se muestran las condiciones de operación a las cuales se procesaron los crudos en planta piloto.

²⁰ El rendimiento del proceso se expresa en %m de fondo producido.

Tabla 4.1 Condiciones de operación de los crudos en planta piloto.

Severidad por temperatura		
Crudo	Rango de temperatura °C	Tiempo de residencia min
CCN	420 – 456	1,2
CRN	430 – 448	1,2
CNN	440 – 4 56	1,7
Severidad por tiempo de residencia		
Crudo	temperatura °C	Rango de tiempo de residencia min
CCN	442	1,2 – 1,6
CRN	442	1 – 1,4
CNN	456	1,2 – 1,7

4.2 BALANCES DE MASA.

Los balances de masa para cada corrida se determinaron según el procedimiento descrito en el capítulo 2. Estos balances están sujetos a la corrección por el análisis GCD de los fondos y las naftas. Dichas correcciones deben realizarse debido a que la temperatura a la cual trabaja el separador oscila dentro del intervalo de 230-240°C, temperaturas a las cuales el fraccionamiento de algunos componentes cambia.

- **Balances de Masa para el CCN.** En las tablas 4.2 y 4.3 se presentan los balances máxicos obtenidos a nivel piloto y los corregidos mediante el análisis GCD.

Tabla 4.2 Rendimientos de los productos del CCN.

Severidad por temperatura					
T °C	Tr min	Fondo ²¹ %m	Gases %m	Nafta %m	Coque %m
420	1,2	95,81	0,3	1,64	2,25
437	1,2	93,93	0,57	3	2,5
441	1,2	92,7	0,59	3,3	3,41
456	1,2	87,73	1,6	4,33	6,34
Severidad por tiempo de residencia					
T °C	Tr min	Fondo %m	Gases %m	Nafta %m	Coque %m
442	1,2	92,7	0,59	3,3	3,41
442	1,4	91,4	0,7	4,2	3,67
441	1,6	90,6	1,5	4,8	4,3

Tabla 4.3 Rendimientos de los productos del CCN, corregidos por GCD.

Severidad por temperatura								
T °C	Tr min	Fondos 510°C ⁺ %m	Destilados medios %m	Gasóleos %m	Nafta %m	Gases %m	Coque %m	Conversión %m
420	1.2	53,0	21,2	23,0	0,5	0.3	2.3	45.0
437	1.2	44,0	24,4	27,5	0,9	0.57	2.5	53.3
442	1.2	43,6	26,0	25,1	1,3	0.6	3.4	53.0
456	1.2	35,1	26,8	28,1	2,0	1.6	6.3	58.6
Severidad por tiempo de residencia								
T °C	Tr min	Fondos ²² 510°C ⁺ %m	Destilados medios ²³ %m	Gasóleos ²⁴ %m	Nafta %m	Gases %m	Coque %m	Conversión ²⁵ %m
442	1.2	43,6	26,0	25,1	1,32	0,6	3,4	53
442	1.4	41,1	25,9	27,5	1,0	0,7	3,7	55,1
442	1.6	39,0	17,1	37,9	1,4	1,5	4,3	57,9

²¹ Fondo es la fracción mas pesada obtenida en el proceso (fondo, gasoleos, destilados y algunas trazas de nafta).

²² Fondo 510°C+ es la fracción más pesada obtenida por conversión térmica.

²³ Los destilados medios incluyen todas las fracciones intermedias con corte hasta 371°C (Kero, ACPM).

²⁴ Los gasóleos incluyen todas las fracciones intermedias con corte de destilación inferior a los 510°C.

²⁵ La conversión se da en términos de fracción del alimento convertida a productos de mayor valor agregado, es por esto, que no se tiene en cuenta los fondos ni la cantidad de coque producido.

- Las mayores conversiones en términos de fracciones livianas se dan a las condiciones de 456°C (1,2 min) y a 442°C (1,6 min).
- El incremento en la producción de coque bajo condiciones de severidad por temperatura es el 74%, mientras que por tiempo de residencia el incremento es del 26%.
- En las dos últimas corridas, se observa un aumento del 50% en la producción de coque, con respecto a un incremento en la temperatura de 14°C, lo cual indica que en éste rango de temperaturas, se presentan reacciones que favorecen la conversión de fondos hacia éste producto.

- Balances de masa para el CRN.

Tabla 4.4 Rendimientos de los productos del CRN.

Severidad por temperatura					
T °C	Tr min	Fondo %m	Gases %m	Nafta %m	Coque %m
430	1,2	97,5	0,4	1,1	1,05
437	1,2	97,2	0,4	1,4	1,05
442	1,2	96,9	0,47	1,6	1,1
448	1,2	95,8	0,53	2,0	1,6
Severidad por tiempo de residencia					
T °C	Tr min	Fondo %m	Gases %m	Nafta %m	Coque %m
442	1,0	97,3	0,45	1,3	1,0
442	1,2	96,9	0,47	1,6	1,1
441	1,4	94,4	0,53	3,1	1,2

- El porcentaje de fondos obtenido mediante las pruebas a nivel piloto se redujo en un 60%, aproximadamente, debido a que fueron retiradas las fracciones con corte inferior a 510°C.

- A las condiciones de 448°C (1,2 min) y 442°C (1,4 min), se obtienen las mayores conversiones a fracciones livianas (como nafta, destilados medios y gasóleos).

Tabla 4.5 Rendimientos de los productos del CRN, corregidos por GCD.

Severidad por temperatura								
T °C	Tr min	Fondos 510°C⁺ %m	Destilados medios %m	Gasóleos %m	Nafta %m	Gases %m	Coque %m	Conversión %m
430	1,2	40,9	26,0	31,4	0,14	0,40	1,0	58,0
437	1,2	39,8	26,1	32,3	0,31	0,40	1,0	59,0
442	1,2	37,8	27,0	32,7	0,28	0,47	1,1	60,41
448	1,2	37,4	26,8	32,9	0,58	0,53	1,6	60,8
Severidad por tiempo de residencia								
T °C	Tr min	Fondos 510°C⁺ %m	Destilados medios %m	Gasóleos %m	Nafta %m	Gases %m	Coque %m	Conversión %m
442	1,0	38,9	27,0	32,3	0,3	0,5	1,0	60,0
442	1,2	37,8	27,0	32,7	0,28	0,5	1,1	60,41
442	1,4	36,8	27,4	33,6	1,7	0,5	1,2	63,1

A la condición de 442°C y 1,2 minutos se observa que:

- El CRN presenta un 68% menos de coque que el CCN, lo cual se explica por el hecho de que su contenido de insolubles en ciclohexano (asfáltenos) es 27% menor.
- La conversión a gasóleos para el CRN es 20,4 % más que para el CCN.
- El CCN produce un 20 y 78% más de gases y nafta que el CRN, respectivamente.

- La diferencia en conversión a destilados medios entre los dos crudos no supera el 3%.

- Balances másicos para el CNN.

Tabla 4.6 Rendimientos de los productos del CNN.

Severidad por temperatura					
T °C	Tr min	Fondo %m	Gases %m	Nafta %m	Coque %m
440	1,7	98,3	0,41	1,1	0,4
450	1,7	95,5	1,2	2,5	0,7
453	1,7	94,8	1,3	2,9	0,8
456	1,7	87,7	2,5	7,0	2,8
Severidad por tiempo de residencia					
T °C	Tr min	Fondo %m	Gases %m	Nafta %m	Coque %m
456	1,2	93,3	1,3	4,4	1,0
456	1,4	89,5	2,3	6,3	1,7
456	1,7	87,7	2,5	7,0	2,8

Tabla 4.7 Rendimientos de los productos del CNN, corregidos por GCD.

Severidad por temperatura								
T °C	Tr min	Fondos 510°C+ %m	Destilados medios %m	Gasóleos %m	Nafta %m	Gases %m	Coque %m	Conversión %m
440	1,7	41,3	23,2	33,6	0,3	0,4	0,4	57,5
450	1,7	38,2	24,2	34,6	1,1	1,2	0,7	61,0
453	1,7	37,9	24,0	36,5	1,2	1,4	0,9	62,9
456	1,7	25,5	28,0	39,0	2,3	2,5	2,8	71,7
Severidad por tiempo de residencia								
T °C	Tr min	Fondos 510°C+ %m	Destilados medios %m	Gasóleos %m	Nafta %m	Gases %m	Coque %m	Conversión %m
456	1,2	37,7	23,7	35,0	1,3	1,3	1,0	61,4
456	1,4	30,5	25,3	38,0	1,8	2,3	1,7	67,5
456	1,7	25,5	28,0	39,0	2,5	2,5	2,8	71,7

- Por medio de los balances másicos se observa que la producción de coque del CNN en las dos últimas condiciones de temperatura, aumenta en un 68%.
- El CNN es el que produce mayores rendimientos de nafta y gasóleos, mientras que los de destilados medios son similares a los producidos por los otros dos crudos.

4.3 CARACTERIZACIÓN FÍSICOQUÍMICA DE LOS PRODUCTOS.

El estudio de la calidad de los productos obtenidos a severidad por temperatura y por tiempo de residencia, se presenta a continuación.

4.3.1 Composición Química de los Gases. Se analizaron dos muestras de gas para cada crudo, a dos condiciones de severidad. Las cantidades de CO y H₂, son un indicativo de la severidad del proceso. Por esta razón solo se analizan estos resultados.

Tabla 4.8 Composición química de los gases obtenidos a diferentes temperaturas de reacción y tiempos de residencia.

Severidad por temperatura de reacción						
Fracción	GC2 437°C	GC4 456°C	GR1 430°C	GR4 448°C	GN1 440°C	GN4 456°C
CH ₄	4,5	22,5	0,3	1,4	0,9	7,4
C ₂ H ₆	2,0	9,9	0,5	1,6	0,9	2,1
C ₃ H ₈	2,0	6,4	0,9	2,0	1,4	1,8
H₂	0,4	3,2	0,07	0,13	1,3	1,6
n-C ₄	1,0	2,6	0,9	1,5	1	1
H ₂ S	0,5	2,3	0,05	1,6	0,14	0,3
CO ₂	0,04	0,1	0,01	0,03	0,1	0,6
n-C ₅	0,4	1,0	0,4	0,5	0,4	0,6
CO	0,3	0,6	0,03	0,17	0,4	2,3
Severidad por tiempo de residencia						
Fracción	GC5 1,2 min	GC6 1,6 min	GR5 1 min	GR6 1,4 min	GN5 1,2 min	GN4 1,7 min
CH ₄	4,5	5,0	5,4	6,0	5,4	7,4
C ₂ H ₆	2,0	2,0	3,2	3,6	2,4	2,1
C ₃ H ₈	2,0	2,2	3,0	3,1	2,0	1,8
H₂	0,4	1,1	0,7	0,8	0,4	1,6

n-C ₄	1,0	1,1	1,7	1,8	1,0	1,0
H ₂ S	0,5	0,6	0,2	0,3	0,3	0,3
CO ₂	0,04	0,07	0,1	0,08	0,5	0,6
n-C ₅	0,4	0,6	0,6	0,6	0,6	0,6
CO	0,3	0,4	0,8	0,9	2,2	2,3

Bajo condiciones de severidad por temperatura, se observa que:

- La mayor producción de H₂ la presenta el CCN con una diferencia del 45% con respecto al CRN, a la temperatura más alta, lo que conlleva a un incremento en la relación C/H que se relaciona con la producción coque, debido a reacciones de deshidrogenación. Cabe resaltar que ésta tendencia se cumple para el CNN, con una diferencia del 41%, a pesar de que se operó a un tiempo de residencia mayor.
- El CNN, presenta la mayor producción de CO, lo que indica que éste crudo soporta temperaturas más altas.
- En cuanto a los otros gases, se observa una tendencia a aumentar por el incremento en la temperatura de reacción.

Bajo condiciones de tiempo de residencia se puede enfatizar que:

- La tendencia de todos los gases es aumentar, sin embargo la producción es menor que la obtenida operando bajo condiciones de severidad por temperatura.
- El contenido de H₂ se incrementa en un 63 y 75% para los CCN y CNN respectivamente, mientras que para el CRN es de 12.5%.

- El CNN presenta el contenido más alto de CO con una diferencia de 82 y 61% con respecto al CCN y CRN, respectivamente, al tiempo de residencia más alto.

4.3.2 Análisis PIANO y GCD de las naftas. El objetivo de éstos análisis es determinar la composición química de las naftas y la cantidad de fracciones livianas como gases presentes en ésta corriente.

Tabla 4.9 Análisis PIANO y GCD de las naftas obtenidas a diferentes temperaturas de reacción.

PRUEBAS		Naftas CCN				Naftas CRN				Naftas CNN			
		NC1	NC2	NC3	NC4	NR1	NR2	NR3	NR4	NN1	NN2	NN3	NN4
PIANO	Parafinas	11,5	9,5	11,4	12,9	3,4	5,3	4,1	6,5	5,8	8,6	4,1	6,8
	Isoparafinas	14,7	13,4	16,8	17,9	7,0	11,5	8,4	12,7	13,5	17,6	9,4	14,1
	Aromáticos	9,6	8,1	11,0	11,6	4,2	7,0	5,0	7,6	8,6	11,2	6,0	9,1
	Naftenos	6,3	5,9	8,11	11,6	2,2	3,9	3,3	6,4	5,5	10,3	2,0	6,9
	Olefinas	5,7	6,1	5,8	5,4	3,9	6,0	3,4	5,4	6,7	7,5	6,2	7,3
	Indefinidas	36,8	42,3	45,9	26,4	73,1	56,3	68,4	52,3	48,8	31,9	61,5	43,0
	C12 ⁺												
DESTILACION	%Destilado Acumulado	Temperatura °C				Temperatura °C				Temperatura °C			

	PIE	33,1	36,1	36,7	32,1	64,3	56,4	51,7	30,7	34,0	22,9	69,5	32,2
	5	76,5	86,4	71,8	52,8	124,7	103,3	110,3	80,5	91,4	64,4	134,8	84,9
	10	102	113,2	98,6	71,2	155,0	127,0	137,6	107,2	116,2	88,4	151,2	110,
	20	140,	140,6	126,4	108,	197,8	162,0	177,5	143,2	148,1	117,8	177,4	4
	30	4	172,11	149,5	2	227,9	188,8	213,9	172,5	173,0	141,3	201,3	139,
	40	165,	187,9	171,2	133,	253,0	212,4	246,8	198,9	194,8	163,3	223,1	7
	50	6	203,3	188,3	6	280,5	233,2	282,0	226,5	217,1	183,0	247,8	165,
	60	181,	226,5	205,1	153,	310,5	261,8	323,4	271,7	245,6	202,6	282,9	7
	70	6	252,7	224,9	9	346,3	302,7	377,8	338,9	286,1	224,4	328,1	188,
	80	197,	288,2	247,9	175,	394,9	352,5	464,2	412,6	337,3	255,1	382,9	2
	90	6	355,0	281,4	4	455,7	432,7	540,1	513,7	421,4	329,2	466,5	206,
	91	215,	366,9	287,0	194,	462,7	442,7	545,2	523,1	432,1	341,7	477,7	0
	94	5	417,8	306,1	9	486,4	474,4	--	546,3	467,5	387,8	512,5	225,
	97	233,	483,0	342,1	213,	513,5	508,8	--	--	506,5	447,9	543,2	3
	PFB	2	537,5	449,8	8	541,7	541,2	--	--	540,4	521,6	--	244,
		255,			233,								2
	%p Recup	2	100	100	6	100	103	91.4	94.3	102	102	97.5	269,
		289,			260,								6
		6			5								327,
		295,			265,								5
		5			1								339,
		314,			280,								3
		9			1								387,
		352,			306,								1
		7			6								459,
		461,			391,								4
		7			4								533,
													9
		100			100								102

De los resultados presentados anteriormente se pueden resaltar los siguientes aspectos:

- Ninguna de las naftas contiene trazas de gases (fracciones por debajo de los 15°C).
- Al aumentar la severidad por temperatura de reacción se observa un incremento en la cantidad de olefinas presentes de 45, 65 y 20%, para

las NN, NC y NR respectivamente, lo cual afecta su calidad, debido a la tendencia de éstos compuestos a formar gomas.

- Como es de esperarse, para los tres crudos, la tendencia de conversión a nafta se incrementa por aumento en la severidad. Para el CCN el porcentaje de naftas oscila entre el 30-48%, incrementándose significativamente especialmente en las dos ultimas corridas donde el delta de temperatura es de 14°C. Para el caso del CNN este porcentaje está entre 30-40%, mientras que para el CRN varía entre 15-30%.

Tabla 4.10 Análisis PIANO y GCD de las naftas obtenidas a diferentes tiempos de residencia.

Pruebas		Naftas CCN			Naftas CRN			Naftas CNN		
		NC3	NC5	NC6	NR5	NR3	NR6	NN5	NN6	NN4
PIANO	parafinas	11,4	8,9	9,1	4,7	4,1	4,0	6,6	6,5	6,8
	I-Parafinas	16,8	12,3	13,2	10,3	8,4	8,8	13,3	12,8	14,0
	Aromaticos	14,6	14,7	14,3	9,7	7,3	7,5	11,0	12,6	11,0
	Naftenos	11,0	8,6	8,6	6,5	5,0	5,2	8,3	9,1	8,0
	Olefinas	8,1	7,5	5,0	2,7	3,3	3,5	7,0	7,0	7,0
	Indefinidas	5,8	5,8	5,7	5,8	3,4	4,2	7,2	7,0	6,5
	C12+	46,0	32,1	43,9	60,1	68,4	69,0	47,0	45,0	48,7
DE	%Destilado Acumulado	Temperatura °C			Temperatura °C			Temperatura °C		

PIE	36,7	58,1	54,1	66,5	51,7	79,9	28,5	33,0	32,2
5	71,8	113,9	97,1	117,6	110,3	114,8	80,2	81,8	84,9
10	98,6	132,1	118,1	139,2	137,6	130,6	109,0	110,3	110,4
20	126,4	161,2	148,6	171,5	177,5	156,5	143,3	143,6	139,7
30	149,5	179,7	172,3	197,7	213,9	177,5	171,5	173,3	165,7
40	171,2	197,4	188,0	220,1	246,8	199,8	194,6	197,1	188,2
50	188,3	214,5	205,6	242,1	282,0	220,1	214,5	217,7	208,0
60	205,1	231,0	230,3	271,5	323,4	235,4	233,9	235,8	225,3
70	224,9	248,9	266,6	314,2	377,8	255,7	269,6	259,6	244,2
80	247,9	270,0	329,3	372,2	464,2	291,7	350,5	298,5	269,6
90	281,4	306,5	439,6	458,6	540,1	370,1	483,4	369,5	327,5
91	289	312,6	452,7	467,6	545,2	384,6	498,7	380,2	339,3
94	306,1	335,3	491,5	495,0	--	431,2	536,1	422,4	387,1
97	342,1	377,0	525,2	521,0	--	480,1	--	483,8	459,4
PFB	449,8	469,5	550,0	542,9	--	5341	--	538,5	533,9
%p Recup	100	100	100	100	91,4	100	98	100	102

El comportamiento de las naftas obtenidas a diferentes tiempos de residencia es similar a que presentan las naftas analizadas anteriormente, donde sólo se observan cambios en los contenidos de olefinas de 65 y 22% para los CCN y CRN mientras que para el CNN este porcentaje no varía.

El alto contenido de componentes C12⁺, por incremento en la severidad tanto por temperatura como por tiempo, indica la tendencia en el arrastre de fracciones más pesadas que la nafta, son consideradas como contaminantes que dificultan su análisis.

4.3.3 Determinación de metales en los fondos viscorreducidos y en el Coque. Se determinó la cantidad de metales (Niquel y Vanadio) de los fondos viscorreducidos y del coque.

Tabla 4.11 Contenido de metales en el coque obtenido a diferentes temperaturas de reacción.

METALES	Coque CCN				Coque CRN				Coque CNN			
	CC1	CC2	CC3	CC4	CR1	CR2	CR3	CR4	CN1	CN2	CN3	CN4
Níquel Ppm	487,24	529,09	490,61	484,88	235,3	241,5	277,7	267,3	476,79	532,81	622,63	529,48
Vanadio Ppm	1878,2	1967,5	1879,5	1927,1	835,0	836,3	879,5	909,1	756,3	834,1	832,38	800,7

Tabla 4.12 Contenido de metales en los fondos obtenidos a diferentes temperaturas de reacción.

METALES	Fondos CCN				Fondos CRN				Fondos CNN			
	FC1	FC2	FC3	FC4	FR1	FR2	FR3	FR4	FN1	FN2	FN3	FN4
Níquel Ppm	90,76	83,13	99,13	72,67	51,72	45,19	43,78	45,19	66,91	66,22	65,45	51,47
Vanadio Ppm	355,6	309,5	334,9	273,4	167,1	153,8	147,8	147,9	88,15	87,40	84,84	68,30

No se observan variaciones en el contenido de níquel y vanadio por influencia de la temperatura de reacción y del tiempo de residencia tanto en el coque como en los fondos²⁶. Sin embargo, la mayor concentración de éstos heteroátomos se registra en el coque.

Tabla 4.13 Contenido de metales en el coque obtenido a diferentes tiempos de residencia.

METALES	Coque CCN			Coque CRN			Coque CNN		
	CC3	CC5	CC6	CR3	CR5	CR6	CN4	CN5	CN6

²⁶ La cantidad de metales en el coque y en los fondos, debe ser equivalente a la cantidad de éstos presentes en el crudo.

Niquel Ppm	490,61	537,23	548,7	277,7	295,2	302,8	529,48	599,3	574,6
Vanadio Ppm	1879,5	2074,7	2164,3	879,5	969,7	997,5	800,7	858,1	842,1

Tabla 4.14 Contenido de metales en los fondos obtenidos a diferentes tiempos de residencia.

METALES	Fondos CCN			Fondos CRN			Fondos CNN		
	CC3	CC5	CC6	CR3	CR5	CR6	CN4	CN5	CN6
Niquel Ppm	99,13	86,0	83,0	44,0	46,0	33,0	51,47	73,6	63,9
Vanadio Ppm	335,0	340,0	301,0	148,0	158,0	141,0	68,3	90,25	70,7

4.3.4 Caracterización Físicoquímica de los Fondos Viscorreducidos. El conocimiento de las propiedades físicoquímicas de los fondos, resulta indispensable para establecer la incidencia de las condiciones de operación, sobre algunas propiedades importantes como: contenido de insolubles en n-C₇ (Ins n-C₇), residuo de carbón micro (CCR), viscosidad y gravedad API, las cuales determinan su calidad. Los resultados se presentan en la tabla 4.8.

Tabla 4.15 Caracterización físicoquímica de los fondos obtenidos a diferentes temperaturas.

PRUEBAS			FONDOS CCN				FONDOS CRN				FONDOS CNN			
			FC1 420°C	FC2 437°C	FC3 442°C	FC4 456°C	FR1 430°C	FR2 437°C	FR3 442°C	FR4 448°C	FN1 440°C	FN2 450°C	FN3 453°C	FN4 456°C
Pruebas Estándar	Ins. tolueno	%m	1,6	3,3	7,0	8,2	2,8	2,9	3,6	4,0	0,5	1,06	1,2	1,4
	Ins. n-C ₇	%m	14,6	13,4	14,0	13,0	11,2	11,3	11,2	10,5	4,7	5,5	5,6	5,9
	Ins. n-C ₅	%m	16,3	12,0	14,5	12,0	12,9	13,1	11,9	11,8	7,1	7,3	7,6	6,2
	CCR	%m	16,0	13,9	14,6	12,9	13,2	13,3	12,9	12,7	10,4	10,0	10,2	8,4
	Azufre API	%m °API	2,38 10,3	2,23 12,0	2,25 12,2	2,27 13,4	1,25 12,5	1,24 12,5	1,23 12,6	1,24 12,9	1,51 11,4	1,42 11,6	1,49 11,5	1,47 12,6

SARA	Saturados	%m	24,2	34,0	27,1	33,8	48,3	43,3	39,8	47,1	27,8	29,0	28,2	32,5
	Aromático	%m	35,7	36,6	39,0	35,7	27,3	32,4	36,8	37,6	47,9	45,9	45,6	45,4
	Resinas	%m	17,8	10,5	12,7	9,9	8,6	9,7	8,0	10,0	17,2	15,1	15,5	13,2
	Asfaltenos	%m	12,6	8,6	6,6	4,6	7,1	6,8	6,4	6,0	3,9	3,2	4,4	3,9

Comparando las propiedades fisicoquímicas de las cargas y sus fondos obtenidos al límite de severidad, es decir, a la cual los fondos mantienen su condición de estabilidad, se concluye que:

- El contenido de insolubles en n-C₇ (asfaltenos) en los fondos viscorreducidos FC y FR, es superior a la cantidad de asfaltenos reportados por el análisis SARA. Esto se presenta, debido a que los insolubles en tolueno (coque), se reportan como parte de éste valor. Para los FN, no se aprecia una diferencia considerable debido que el aporte de insolubles en tolueno es muy pequeño.
- El contenido de insolubles en n-C₇, se reduce en un 12 y 30% para los FC y FR, respectivamente, mientras que para los FN se incrementa en un 31%.
- A medida que aumenta la temperatura de reacción, se obtienen incrementos en los insolubles en tolueno (coque) del 30, 64 y 80%, para los FR, FN y FC, respectivamente. Estos contenidos de coque en los fondos, afectan los valores de estabilidad e indica que tienden a estratificarse durante su manejo o almacenamiento.
- La calidad de los fondos mejora ya que la gravedad API aumenta 6, 12 y 21% para los FR, FN y FC, lo que beneficia su condición de fluidez para el transporte.

- La presencia de azufre en los fondos no se ve afectada por las variaciones en las condiciones de operación. Estas variaciones son inferiores al 8%.

Tabla 4.16 Caracterización fisicoquímica de los fondos obtenidos a diferentes tiempos de residencia.

Pruebas			Fondos CCN (442°C)			Fondos CRN (442°C)			Fondos CNN (456°C)		
			FC1 1.2min	FC2 1.4min	FC3 1.6min	FR1 1 min	FR3 1.2 min	FR4 1.4 min	FN2 1.2 min	FN3 1.4 min	FN4 1.7 min
Pruebas Estándar	Ins tolueno	%m	7,0	7,7	8,0	3,3	3,6	4,0	0,55	0,9	1,4
	Ins n-C ₇	%m	14,0	14,37	14,41	11,54	11,4	11,28	5,18	5,4	5,9
	Ins n-C ₅	%m	14,5	15,46	13,91	12,31	11,9	11,89	7,62	6,25	6,2
	CCR	%m	14,6	15,39	14,8	13,66	12,9	13,41	10,43	8,84	8,4
	Azufre	%m	2,25	2,318	2,22	1,24	1,23	1,22	1,52	1,50	1,47
	API	%m °API	12,2	10,9	10,3	12,6	12,6	12,8	11,2	8,84	12,6
SARA	Saturados	%m	27,1	26,7	33,3	41,1	39,8	39,0	27,7	30,0	32,5
	Aromático	%m	39,0	37,6	29,1	35,7	36,8	36,4	48,3	46,9	45,4
	Resinas	%m	12,7	13,1	8,5	8,2	8,0	7,5	15,3	15,8	13,2
	Asfaltenos	%m	6,6	7,8	5,2	5,6	8,0	5,9	4,5	2,56	3,9

En el intervalo de operación por tiempo de residencia, se observa que el contenido de insolubles en tolueno es muy alto para los FC y FR, haciendo prever problemas en el control de calidad del combustóleo por material particulado.

Para el caso de los FN, a pesar de trabajar a una temperatura superior, el contenido de insolubles en tolueno, a máxima severidad permisible no supera el 0,5%, lo cual lo define como un crudo apto para la preparación de combustóleo. Los porcentajes de insolubles en n-C₅, en n-C₇, residuo de carbón micro y azufre en los fondos evaluados, no cambian sensiblemente con respecto a los crudos, sin embargo, los FC presentan los valores más altos.

- **Análisis GCD de los fondos.** Con el fin de determinar el rendimiento de los fondos libres de destilados y gasóleos (fracciones con corte 510⁺ ver tabla 2.1), para corregir los balances de masa, se realizó el análisis GCD²⁷.

Tabla 4.17 Análisis GCD de los fondos viscorreducidos obtenidos a diferentes temperaturas de reacción.

Prueba		Fondos CCN				Fondos CRN				Fondos CNN			
% Destilado Acumulado		FC1	FC2	FC3	FC4	FR1	FR2	FR3	FR4	FN1	FN2	FN3	FN4
		Temperatura °C				Temperatura °C				Temperatura °C			
DESTILACIÓN SIMULADA	PIE	229,6	229,6	228,9	227,8	229,0	228,7	229,6	228,1	234,6	231,7	233	238,4
	5	273,1	271,6	269,0	260,7	271,2	270,9	272,9	268,8	283,5	274,4	279	283,4
	10	309,3	303,6	302,2	289,4	302,1	301,8	302,2	299,3	313,9	305,4	309,7	309,1
	20	368,9	353,7	354,2	335,7	345,7	345,3	343,8	342	360,6	354	356,7	348,5
	30	424,5	400,7	402,6	378,6	386,9	386,2	382,9	381,6	400,5	396,2	396,6	382,4
	40	480,4	445,0	449,7	419,4	427,3	426,1	421,1	420,2	436,9	434,6	433,1	414
	50	545,2	495,6	506,7	459,3	469,2	467,1	458,9	458,2	473,3	472,5	468,8	442,5
	60	--	545,5	--	511,9	521,2	518,1	505	505	516,7	518	510,9	472,3
	65	--	--	--	543,6	551,5	548,5	532,7	533,9	541,5	544,6	536,2	489,3
	67	--	--	--	--	--	--	544,7	540,1	552,5	556,9	547,2	496,6
	68	--	--	--	--	--	--	551,6	546,7	558,1	--	553,2	500
	69	--	--	--	--	--	--	558,4	554,2	--	--	559,2	503,5
	70	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	507,1
80	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	552,7	
%p Recuperado		49,7	59,8	55,5	64,8	66,3	66,7	69,2	68,8	68,5	67,7	69,3	81,5

De los datos presentados en la tabla 4.17 se observa que ninguno de los fondos, contiene trazas de naftas (corte 171⁺) y la cantidad de destilados medios oscila entre 20-30% para los FC, y alrededor de 30% para las otras dos series de fondos. El contenido de gasóleos varia entre 40-60% para los FC, y entre 60 y 70% para los FR y FN respectivamente

²⁷ El GCD se lleva a cabo a la máxima temperatura a la cual se retiran todas las fracciones con corte de destilación inferiores de 510°C.

Por efecto en el incremento del tiempo de residencia se observa que el porcentaje de destilados presentes en los FC, FR y FN, oscila entre el 20-30% mientras que el de gasóleos varía entre el 50-60% para los FC y FR y entre 60 y 70% para los FN.

Tabla 4.18 Análisis GCD de los fondos obtenidos a diferentes tiempos de residencia

Prueba		Fondos CCN			Fondos CRN			Fondos CNN		
%Destilado Acumulado		FC1 1,2 min	FC2 1,4 min	FC4 1,6 min	FR1 1 min	FR2 1,2	FR4 1,4	FN1 1,2	FN2 1,4	FN4 1,7
		TEMPERATURA °C			TEMPERATURA °C			TEMPERATURA °C		
DESTILACIÓN SIMULADA	PIE	228,9	229,6	228,3	228,2	229,6	228,1	236,6	236,2	238,4
	5	269	270,8	264,9	268,9	272,9	263,1	286,7	284,6	283,4
	10	302,2	302,5	295,7	299,3	302,2	291,5	315,8	312,9	309,1
	20	354,2	350,9	343,5	342,1	343,8	333,3	360,7	356,2	348,5
	30	402,6	395,4	388,6	382,3	382,9	374,2	398,8	392,6	382,4
	40	449,7	438	432,5	421,1	421,1	415,2	433,6	425,9	414
	50	506,7	484,9	483	461,5	458,9	455,6	467,3	456,7	442,5
	60	--	544,2	546,2	510,5	505	506	506,2	490,9	472,3
	65	--	--	--	540,4	532,7	537,7	529,1	509,4	489,3
	67	--	--	--	554,3	544,7	552,6	538,8	518	496,6
	68	--	--	--	--	551,6	--	543,9	522,5	500
	69	--	--	--	--	558,4	--	549,4	531,1	503,5
	70	--	--	--	--	--	--	555,3	556,2	507,1
	80	--	--	--	--	--	--	--	--	552,7
	%p Recuperado	55,5	59,9	58,5	67,8	69,2	67,9	71	75,9	81,5

4.3.5 Estabilidad de los fondos viscorreducidos. Uno de los criterios más importantes a tener en cuenta en este estudio es de la estabilidad de los fondos. Para determinar ésta propiedad, se utilizaron métodos como Titulación de Heithaus y prueba mérito. Los resultados de los parámetros de Heithaus y prueba mérito, se reportan en las tablas 4.19, 4.20 y 4.21.

Tabla 4.19 Parámetros de Heithaus y prueba mérito de los FC.

G							
Fondo	P.mérito	FRmáx	Cmin	Pa	Po	P	IC
FC1	4	0,53	0,69	0,47	1,29	2,45	0,69
FC2	6,5	0,66	1,44	0,34	1,11	1,69	0,24
FC3	7	0,73	1,80	0,28	1,13	1,56	0,15
FC4	9	1	*	0	*	*	*
Severidad por tiempo de residencia							
Fondo	P.mérito	FRmáx	Cmin	Pa	Po	P	IC
FC3	7	0,73	1,80	0,28	1,13	1,56	0,15
FC4	8	1	*	0	*	*	*
FC5	9	1	*	0	*	*	*

Tabla 4.20 Parámetros de Heithaus y prueba mérito de los FR.

Severidad por Temperatura							
Fondo	P. Mérito	FRmáx	Cmin	Pa	Po	P	IC
FR1	6	0,80	0,68	0,20	1,98	2,48	0,30
FR2	6,5	0,82	0,96	0,18	1,67	2,04	0,19
FR3	7	0,88	1,10	0,12	1,68	1,91	0,11
FR4	9	1	*	0	*	*	*
Severidad por tiempo de residencia							
Fondo	P. Mérito	FRmáx	Cmin	Pa	Po	P	IC
FR5	6	0,86	0,98	0,14	1,74	2,02	0,14
FR3	7	0,88	1,10	0,12	1,68	1,91	0,11
FR6	9	1	*	0	*	*	*

Tabla 4.21 Parámetros de Heithaus y prueba mérito de los FN.

Severidad por Temperatura							
Fondo	P. Mérito	Frmáx	Cmin	Pa	Po	P	IC
FN1	3	0,56	0,38	0,44	2,04	3,62	1,14
FN2	4,5	0,74	0,66	0,26	1,87	2,52	0,40
FN3	5	0,77	0,94	0,23	1,59	2,06	0,24
FN4	9	1	*	0	*	*	*
Severidad por tiempo de residencia							
Fondo	P. Mérito	Frmáx	Cmin	Pa	Po	P	IC
FN5	4	0,60	0,86	0,40	1,30	2,16	0,46
FN6	7,5	1	*	0	*	*	*
FN4	9	1	*	0	*	*	*

Como se observa en la figura 4.1 el intervalo de temperatura dentro del cual obtienen fondos estables para los CCN y CRN es entre 437°C y 442°C a

1,2 minutos. A temperaturas superiores la estabilidad del fondo se reduce, incrementándose la propensión a la floculación de asfáltenos y la formación de coque. Para el CNN éste intervalo es 440°C y 453°C a 1,7 minutos.

Por otra parte, bajo condiciones de severidad por tiempo de residencia, se puede establecer que se obtienen fondos estables a 1,2 minutos para los CCN y CRN, y para el CNN a 1,4 minutos, a las temperaturas de operación establecidas.

El CNN presenta un comportamiento diferente, debido a que la estabilidad de los fondos varía significativamente con incrementos de temperatura de 3°C. Se considera que el fondo se mantiene estable hasta 453°C (1,7 minutos), sin embargo, a temperaturas inferiores la conversión se reduce en un 3% y 9% con respecto a las temperaturas de 450 y 440°C, respectivamente.

Figura 4.1 Influencia de la temperatura y del tiempo de residencia sobre la estabilidad por prueba mérito²⁸.

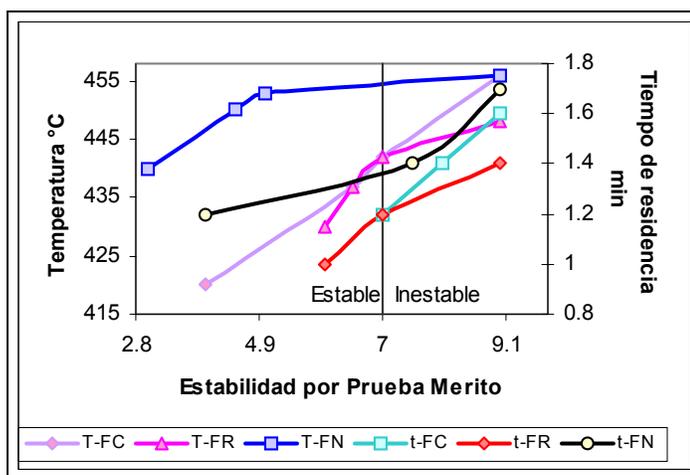
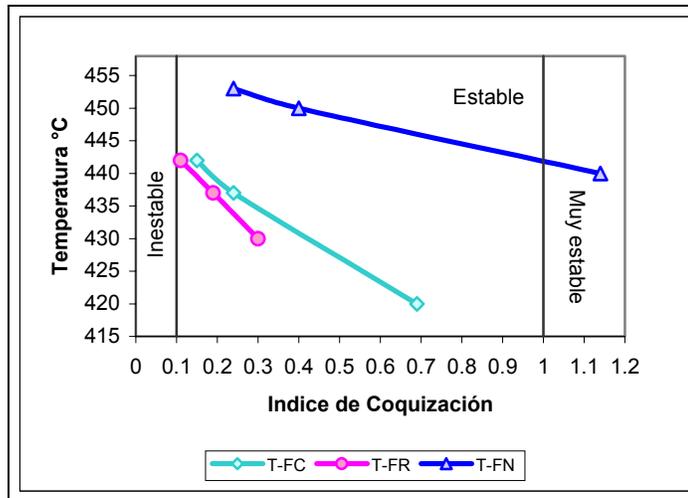


Figura 4.2 Influencia de la temperatura sobre el índice de coquización.

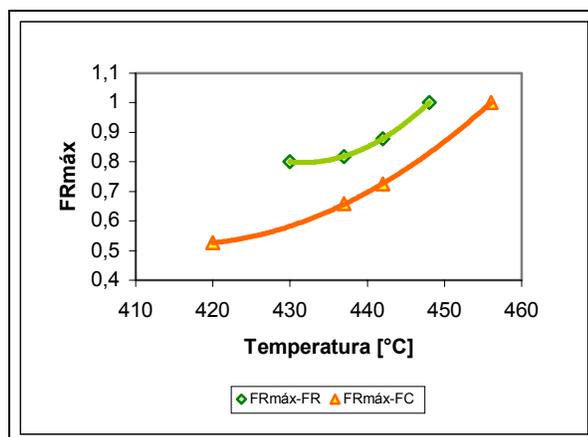
²⁸ Los FN, se obtuvieron a un tiempo de residencia de 1,7 minutos.



El índice de coquización (IC) según Heithaus delimita la estabilidad de un fondo atmosférico entre $0,3 - 1^4$, sin embargo estudios para fondos de vacío indican que éste valor está entre $0,6 - 1$. Para el caso de los crudos pesados, se observa que el intervalo está entre $0,1 - 1$, valores para los cuales la prueba mérito es menor de 7. Cabe resaltar que éste intervalo se establece para condiciones de severidad por temperatura, debido a que por tiempo de residencia, los índices de coquización de los fondos inestables no pueden ser calculados.

La figura 4.3, muestra las curvas que correlacionan la relación de floculación ($FR_{m\acute{a}x}$) de los fondos FC y FR, con la temperatura de reacción. Los FN no fueron incluidos, debido a que se obtuvieron a un tiempo de residencia diferente.

Figura 4.3 Correlación entre la relación de floculación ($FR_{m\acute{a}x}$) de los FC y FR y la temperatura de reacción a 1,2 min.



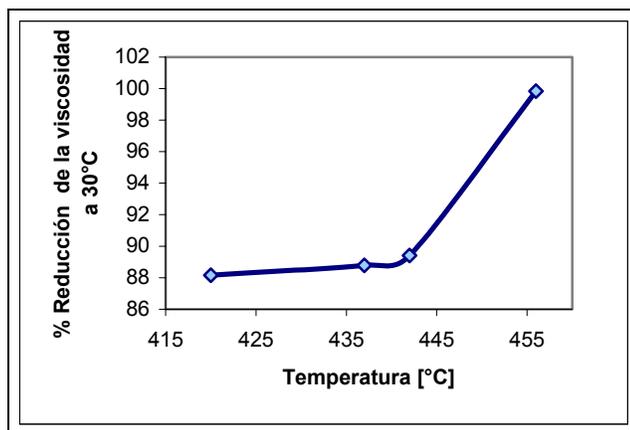
La aromaticidad requerida para mantener los asfáltenos en suspensión, de los fondos FR, dada por el factor $FR_{máx}$, es superior a la que presentan los fondos FC (figura 4.3). Aunque el factor de peptizabilidad de los asfáltenos (P_a) de los FR es menor al de los FC, es decir, sus asfáltenos son más difíciles de mantener en suspensión, su factor de compatibilidad global del fondo (P), indica que son más estables, debido a que el poder de solvencia de sus maltenos (P_o) es superior, como se observa en las tablas 4.22 y 4.23.

Para los fondos FN el factor de compatibilidad es alto, lo que indica que tienden a ser estables bajo condiciones de alta severidad.

4.4 COMPORTAMIENTO REOLÓGICO DE LOS FONDOS VISCORREDUCIDOS

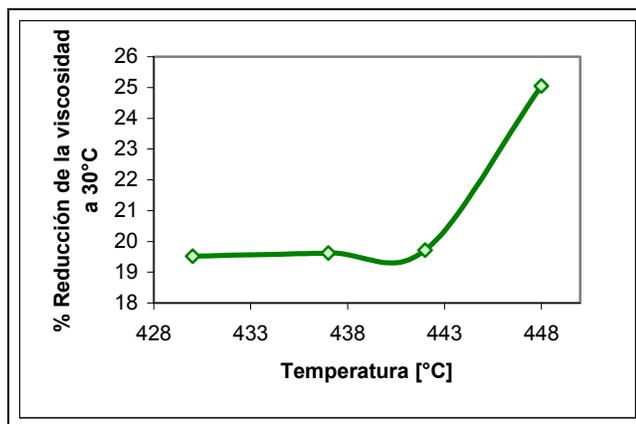
Debido a que el objetivo principal del proceso de conversión térmica es el de reducir la viscosidad, a continuación se realiza un análisis del porcentaje de reducción de éste propiedad para los fondos, con respecto a la de los crudos.

Figura 4.4 Influencia de la temperatura sobre la reducción de la viscosidad a 30°C para los FC.



Con respecto al crudo CCN, cuya viscosidad es de 95400 cP, se logró una reducción del 88% para el fondo obtenido a la menor temperatura y de casi un 100% a la temperatura más alta. La máxima reducción se presentó dentro del intervalo 442-456°C, sin embargo, es importante resaltar que a temperaturas superiores a 442°C, el fondo es inestable.

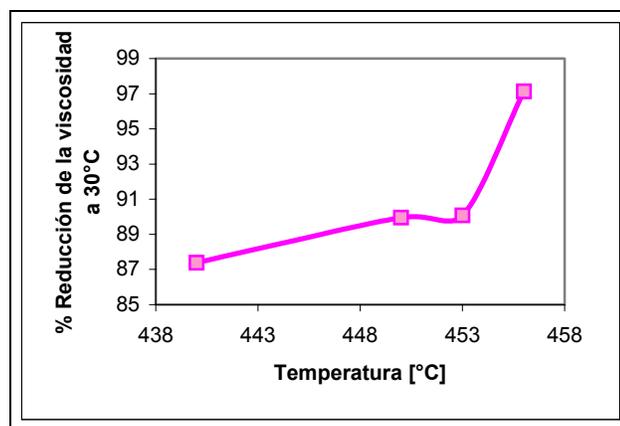
Figura 4.5 Influencia de la temperatura sobre la reducción de la viscosidad a 30°C para los FR.



Los fondos del crudo CRN, no presentan reducciones considerables en su viscosidad, por efecto del aumento en la temperatura, ya que de 10500 cP reportados para el crudo sólo se alcanzan viscosidades entre 8450 y 7570 cP, para los fondos.

La mayor reducción se observa en el intervalo 442-448°C. Sin embargo, se obtienen fondos estables hasta los 442°C.

Figura 4.6 Influencia de la temperatura sobre la reducción de la viscosidad a 30°C para los FN.

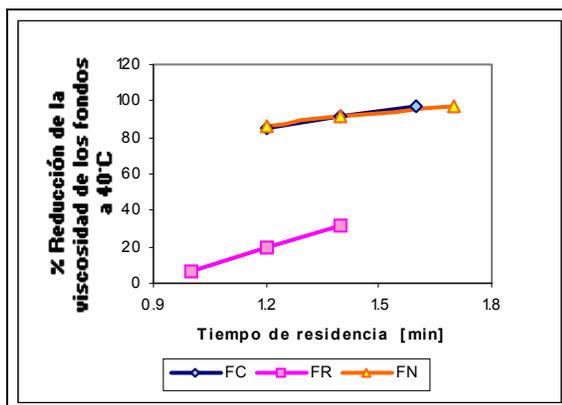


La reducción de la viscosidad de los fondos FN, oscila entre un 88 y un 97%, en donde la mayor variación se presenta a temperaturas superiores a los 453°C.

Bajo condiciones de severidad por tiempo de residencia, la mayor reducción de la viscosidad, se obtiene para los fondos FC y FN, presentándose una similitud entre ellos a pesar de que estos últimos se obtuvieron a una temperatura de operación superior, como se observa en la figura 4.7.

Para los fondos FR, la reducción de la viscosidad es menor del 50% de la registrada para los otros fondos.

Figura 4.7 Influencia del tiempo de residencia sobre el %reducción de la viscosidad a 30°C para los fondos viscorreducidos.

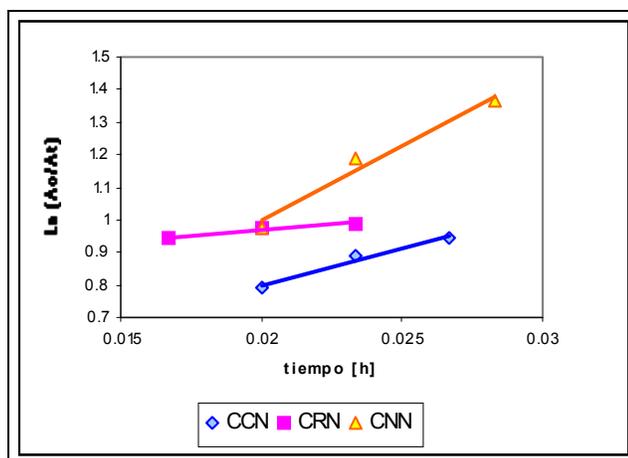


4.5 CINÉTICA DE LA CONVERSIÓN TÉRMICA.

Se realizó un estudio cinético preliminar del proceso, mediante el cálculo de las constantes de reacción y las energías de activación, con el fin de establecer cual de las tres cargas analizadas, requiere los mayores aportes energéticos.

4.5.1 Determinación de las constantes cinéticas y de las energías de activación. Como se describió en el capítulo 1, para los procesos de conversión térmica, se asume que la cinética de reacción es de primer orden, para lo cual se debe cumplir que al graficar el logaritmo natural de la relación fondo viscorreducido/carga contra tiempo de residencia se obtenga una línea recta (ecuación 12).

Figura 4.8 Reacción de primer orden.



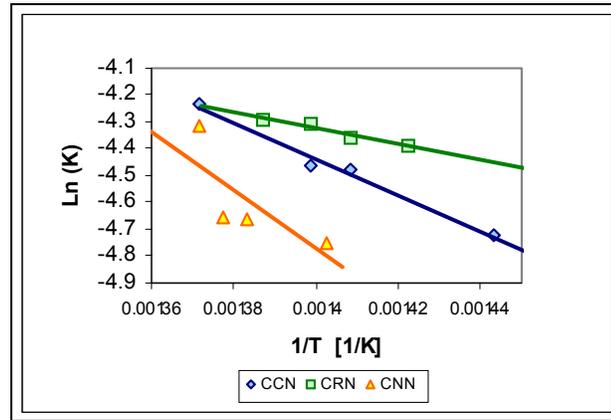
Como se observa en la gráfica 4.8, la cinética de la reacción, para los tres crudos es de primer orden. Por lo tanto, para calcular las constantes de reacción, se aplica la ecuación 12. Los resultados obtenidos son:

Tabla 4.22 Constantes de reacción.

Fondo	K [sg ⁻¹]	Fondo	K [sg ⁻¹]	Fondo	K [sg ⁻¹]
FC1	0,009	FR1	0,012	FN1	0,009
FC2	0,011	FR2	0,013	FN2	0,009
FC3	0,011	FR3	0,014	FN3	0,009
FC4	0,015	FR4	0,014	FN4	0,012
FC5	0,011	FR5	0,016	FN5	0,014
FC6	0,010	FR6	0,012	FN6	0,014

Con base en la ecuación de Arrhenius, se calculan las energías de activación.

Figura 4.9 Gráfica de Arrhenius.



Los resultados de los cálculos para las energías de activación son 24,6, 56 y 71,9 KJ/mol para los crudos CRN, CCN y CNN respectivamente, por lo que de las tres cargas, el CNN, debe procesar a severidades más altas que las requeridas usualmente en éstos procesos.

4.6 SEVERIDAD EQUIVALENTE.

Como se estudió en el capítulo 1, la severidad de un proceso de craqueo térmico depende tanto de la temperatura de reacción como del tiempo de residencia. Por lo tanto, con el fin de encontrar una relación entre estas dos variables, se aplica el concepto de severidad equivalente (S).

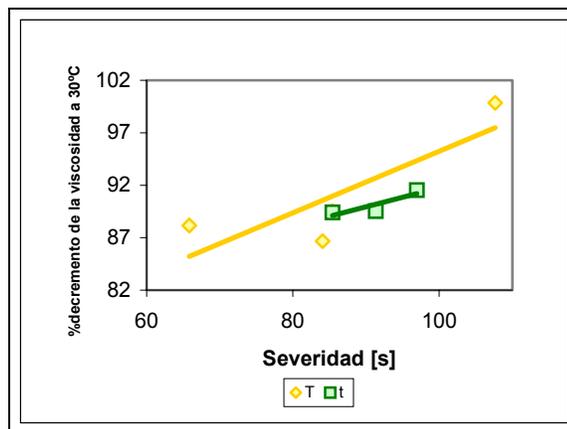
La tabla 4.24, muestra los resultados obtenidos para cada uno de las corridas realizadas en planta piloto. Los valores de $K_{427^{\circ}\text{C}}$, fueron calculados mediante las ecuaciones lineales de las gráficas de K vs T, obtenidas para cada serie de fondos.

Tabla 4.23 Severidad equivalente para los fondos viscorreducidos.

Fondo	S ¹ [sg]	Fondo	S ² [sg]	Fondo	S ³ [sg]
FC1	66,4	FR1	73,566	FN1	140,758
FC2	84,8	FR2	75,780	FN2	141,689
FC3	81,8	FR3	80,179	FN3	145,662
FC4	108,6	FR4	81,059	FN4	191,633
FC5	92,1	FR5	77,762	FN5	147,605
FC6	97,8	FR6	81,429	FN6	179,377

4.6.1 Efecto de la severidad equivalente sobre la reducción de la viscosidad. Las figuras 4.10, 4.11 y 4.12, representan la relación entre la reducción de la viscosidad y la severidad equivalente.

Figura 4.10 Influencia de la severidad equivalente sobre la reducción de la viscosidad para los FC.



¹ Calculado con $K_{427^{\circ}\text{C}} = 0.00973 \text{ s}^{-1}$.

² Calculado con $K_{427^{\circ}\text{C}} = 0.012 \text{ s}^{-1}$.

³ Calculado con $K_{427^{\circ}\text{C}} = 0.0066 \text{ s}^{-1}$.

Figura 4.11 Influencia de la severidad equivalente sobre la reducción de la viscosidad para los FR.

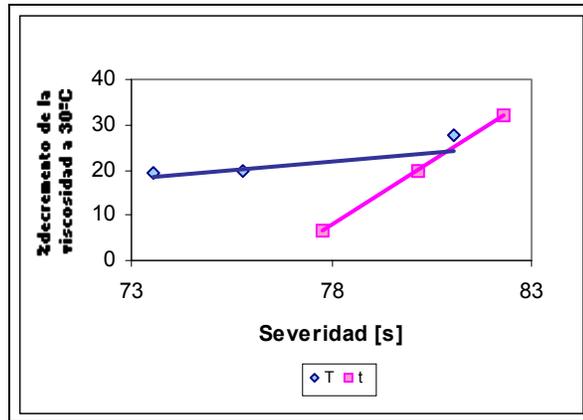
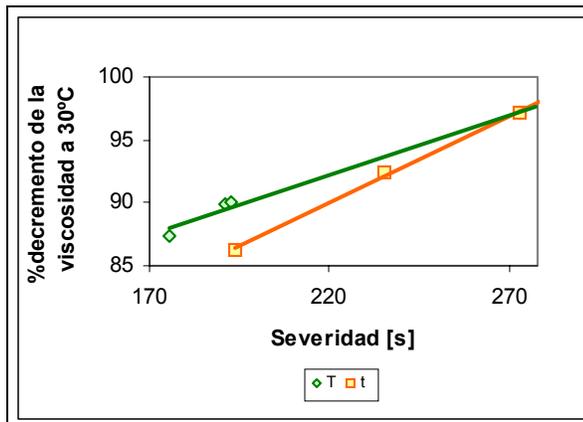


Figura 4.12 Influencia de la severidad equivalente sobre la reducción de la viscosidad para los FN.



Al comparar las severidades equivalentes alcanzadas por las variaciones en la temperatura y en el tiempo de residencia, se observa que la temperatura presenta una influencia marcada sobre la reducción de la viscosidad.

Para los fondos FR y FN, a medida que la severidad equivalente se acerca a la condición de máxima severidad permisible, las diferencias en la reducción

de viscosidad alcanzadas bajo las condiciones de severidad por temperatura y por tiempo de residencia tienden a cero.

4.6.2 Influencia de la severidad equivalente sobre el rendimiento y la calidad de los productos.

Figura 4.13 Correlación entre la severidad equivalente y la relación de floculación de los FC.

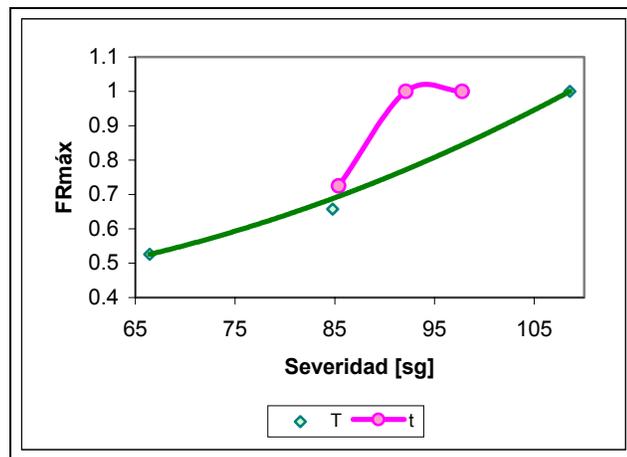


Figura 4.14 Correlación entre la severidad equivalente y la relación de floculación de los FR.

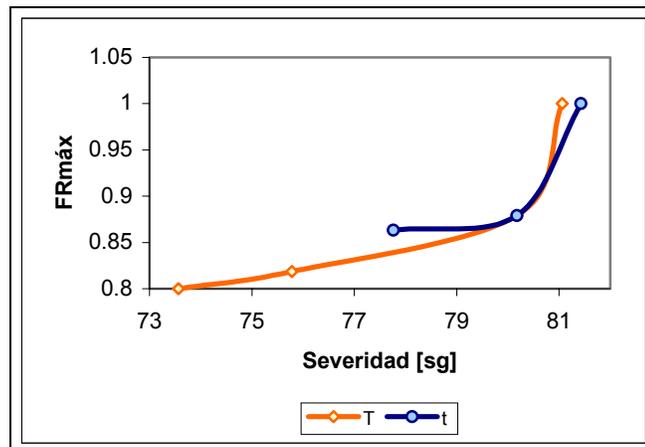
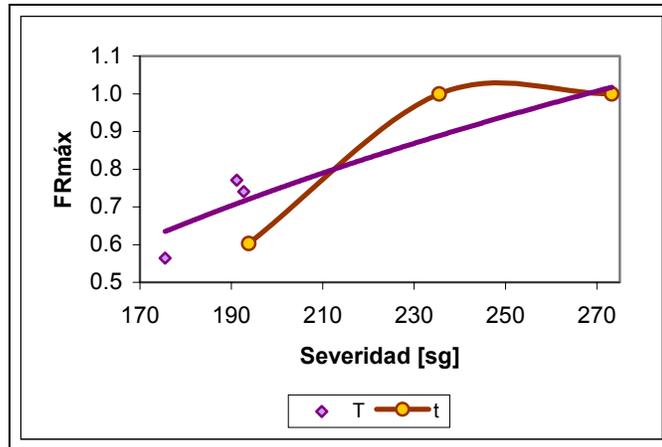


Figura 4.15 Correlación entre la severidad equivalente y la relación de floculación de los FN.



Aplicando el concepto de relación de floculación ($FR_{máx}$), la estabilidad del fondo decrece con el aumento en la severidad equivalente, en el siguiente orden: FN seguido de los FC y FR, observándose que el CNN, requiere el doble de la severidad equivalente de los otros dos crudos para producir fondos inestables, es decir valores de $FR_{máx} = 1$.

Para el caso de los fondos FR y FN, no se observa un efecto marcado de la severidad por temperatura y por tiempo de residencia sobre la estabilidad de los fondos, mientras que para los FC, se observa un impacto mayor de la severidad equivalente por tiempo de residencia sobre éste parámetro.

Por otra parte, la severidad equivalente por temperatura y tiempo de residencia, no tiene gran influencia sobre los rendimientos de los productos, como se observa en las figuras 4.16, 4.17 y 4.18. Sin embargo, para los FC y FR, la conversión se incrementa en aproximadamente 5 y 2,7%, respectivamente, cuando se opera a condiciones de severidad por tiempo de residencia.

Figura 4.16 Influencia de la severidad equivalente sobre la conversión para los FC.

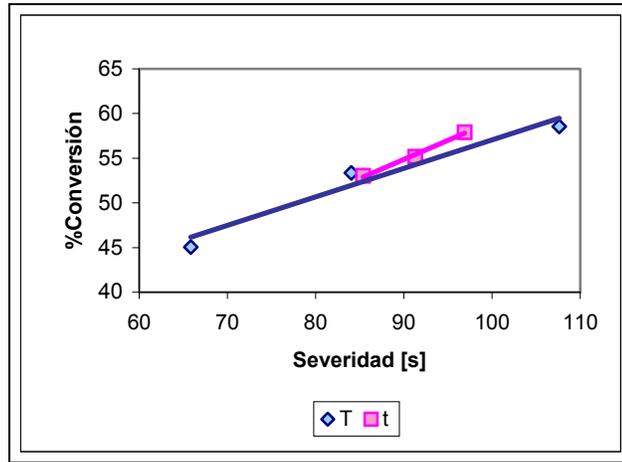


Figura 4.17 Influencia de la severidad equivalente sobre la conversión para los FR.

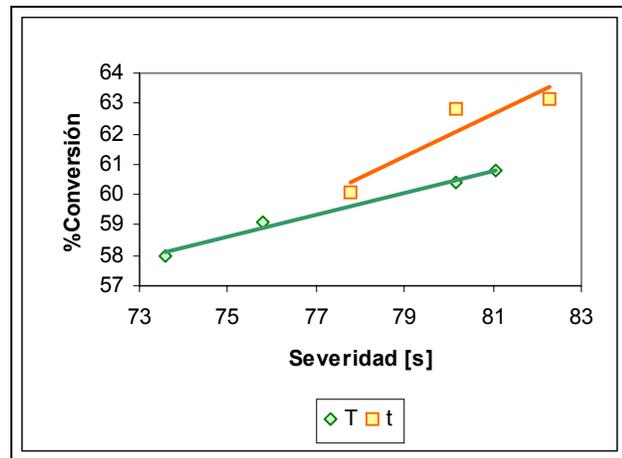
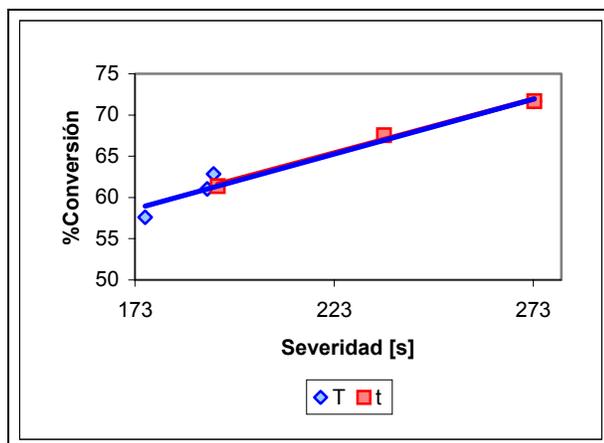


Figura 4.18 Influencia de la severidad equivalente sobre la conversión para los FN.



Al igual que los rendimientos de los productos, la severidad equivalente, no influye significativamente en la producción de coque, sin embargo, para los crudos CCN y CRN, se observan incrementos de 1 y 0,2%, respectivamente, cuando se opera bajo condiciones de severidad por temperatura.

Figura 4.19 Influencia de la severidad equivalente sobre los rendimientos de coque del CCN.

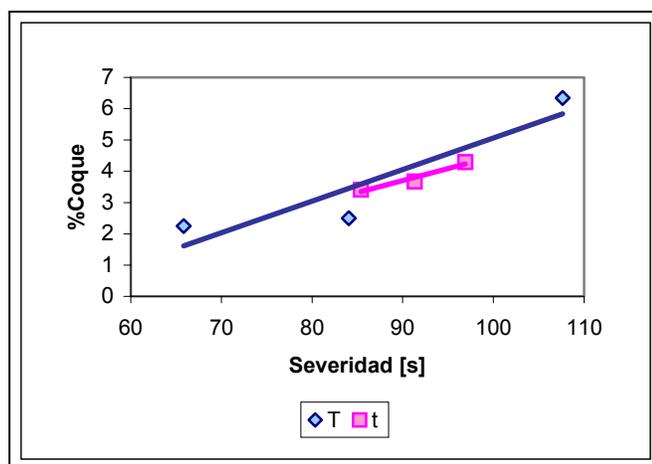


Figura 4.20 Influencia de la severidad equivalente sobre los rendimientos de coque del CRN.

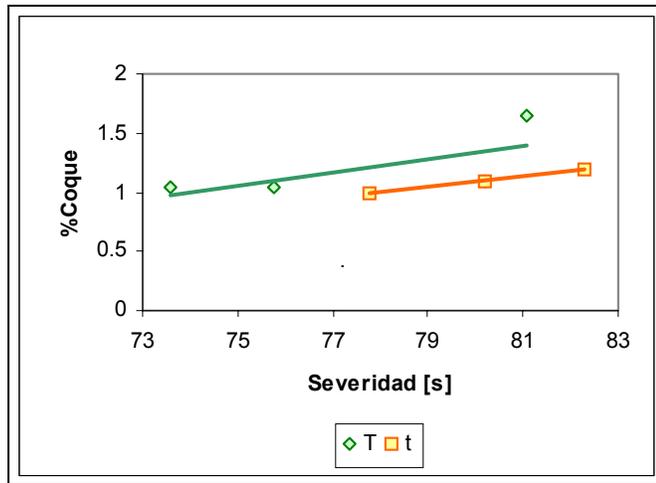
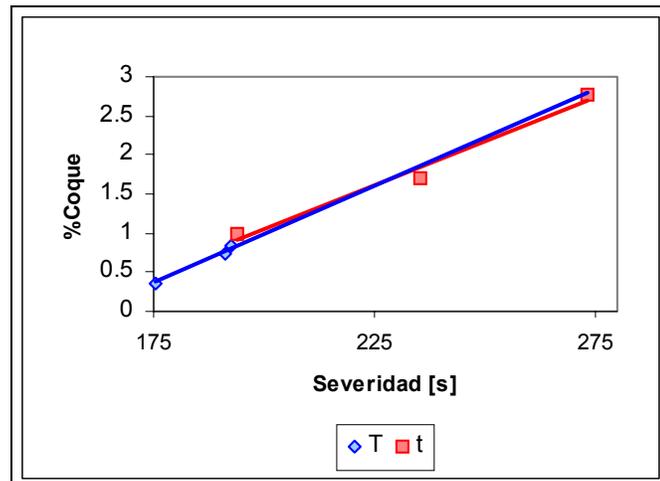


Figura 4.21 Influencia de la severidad equivalente sobre los rendimientos de coque del CNN.



4.7 MÁXIMA SEVERIDAD POR TEMPERATURA DE REACCIÓN Y TIEMPO DE RESIDENCIA.

Teniendo en cuenta los análisis presentados anteriormente, se determinaron las condiciones óptimas de operación para cada una de las cargas estudiadas, las cuales se reportan en la tabla 4.24.

Tabla 4.24 Condiciones optimas de operación

Crudo	Temperatura °C	Tiempo de residencia min
CCN	442	1,2
CRN	442	1,2
CNN	456	1,2

Conociendo las condiciones óptimas para cada crudo, se analiza cual puede ser la carga más apropiada para un proceso de conversión térmica bajo éstas condiciones.

- **Estabilidad de los fondos.** Los resultados de los parámetros de estabilidad de los fondos óptimos indican que el FR3 es más estable que el FC3, debido a que su factor de compatibilidad global es superior, es decir, sus maltenos tienen una mayor capacidad para mantener los asfáltenos peptizados, hecho que se confirma por el factor P_o . A pesar de que el CNN se proceso a una temperatura superior, el FN5, es el fondo más estables (prueba mérito 5), lo que permite concluir que éste crudo resiste temperaturas mayores, antes de que se llegue a la inestabilidad del fondo.
- **Calidad de los fondos.** Comparando los fondos óptimos, se pueden resaltar los siguientes aspectos:

- La variación que se presenta en la distribución de las fracciones SARA de los fondos, con respecto a la de sus crudos es de una disminución en las resinas y los asfaltenos de 21 y 57% para el FC3, 16 y 30% para el FR3 y de 51 y 73% para el FN5.

- El FN5, presenta los niveles más altos de hidrocarburos aromáticos y de resinas y la menor cantidad de asfaltenos y de insolubles en n-C₇ y n-C₅, al igual que de carbón Conradson.

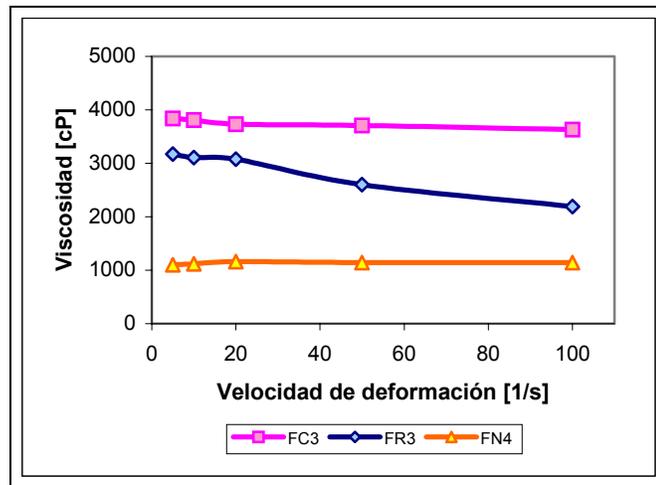
- El porcentaje de insolubles en n-C₇ de los FN y FR es inferior al de los crudos en 12 y 15% respectivamente. Para el FN5 éste porcentaje es del 57%, lo cual está relacionado con la disminución en el contenido de resinas, ya que éstas fracciones tienden a transformarse en asfaltenos por reacciones de dealquilación y deshidrogenación.

- Se observa una pequeña reducción en el contenido de metales (Ni y V) y de azufre en los fondos con respecto al contenido reportado para los crudos, que implica que estos heteroátomos se concentran en las fracciones más pesadas como el coque. El nivel más alto de metales lo presenta el FC3 seguido del FR3 y del FN5.

4.8 ESTUDIO PRELIMINAR DEL TRANSPORTE POR OLEODUCTO DE LOS FONDOS Y DE LAS MEZCLAS FONDO-NAFTA.

La figura 4.22 muestra el comportamiento reológico de los fondos viscorreducidos de cada crudo, obtenidos a la máxima severidad por temperatura.

Figura 4.22 Viscosidad de los fondos óptimos en función de la velocidad de deformación a 40°C.



La viscosidad del FR3 se reduce en un 59% al aumentar la velocidad de deformación de 20 a 100 s⁻¹. Dicho comportamiento, permite concluir que éste fondo es de carácter no-newtoniano (pseudoplástico), mientras que los fondos FC3 y FN5, presentan un comportamiento newtoniano debido a que la variación de la viscosidad con la velocidad de deformación no supera el 5%.

En cuanto a los tres fondos óptimos, el que presenta una menor viscosidad es el FN5 seguido por los fondos FR3 y FC3.

Para poder transportar por oleoducto un crudo o un producto, su viscosidad cinemática, deber de 100 cSt a velocidades de deformación entre 10 y 100 s⁻¹ a 40°C y su gravedad API superior a 18. Los FC3, FR3 y FN5, presentan viscosidades de 3784, 3139 y 1171 cSt, respectivamente, por lo cual no pueden ser transportados sin la necesidad de adicionar un diluyente u otra corriente más liviana. Es por esto, que se realiza un estudio adicionando a los fondos la misma fracción de nafta obtenida por balance, con el fin de establecer si con ésta corriente se alcanzan las condiciones a las cuales puedan ser transportados.

Figura 4.23 Efecto de la adición de nafta sobre la viscosidad del FC3.

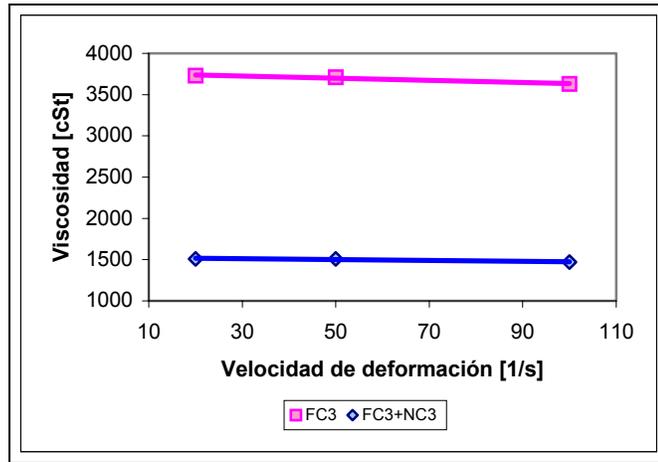


Figura 4.24 Efecto de la adición de nafta sobre la viscosidad del FR3.

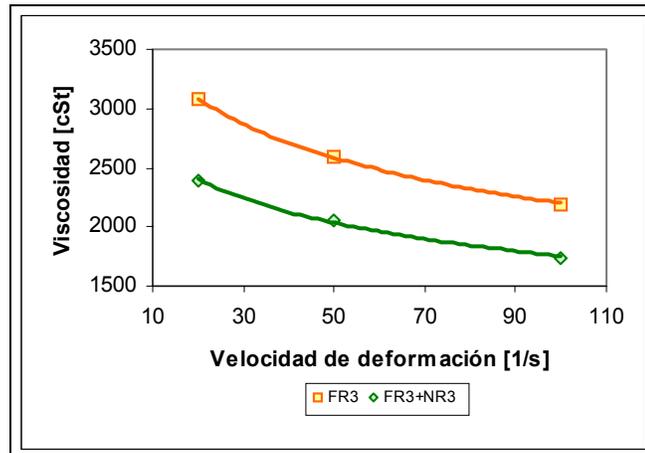
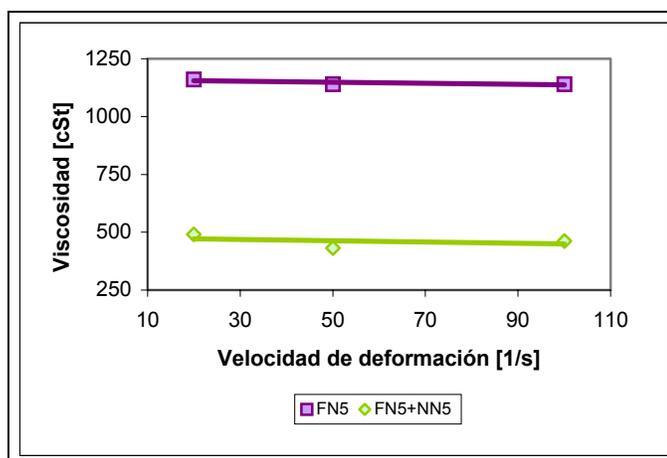


Figura 4.25 Efecto de la adición de nafta sobre la viscosidad del FN5.



El comportamiento reológico de los fondos no se ve afectado por la adición de la nafta, mientras que con la adición de ésta corriente, las viscosidades se reducen aproximadamente en un 60% para el FC3 y el FN5 y en un 20% para el FR3.

Siguiendo el esquema de transporte actual (anexo A) de los crudos desde el campo de producción de APIAY hasta el complejo industrial de Barrancabermeja (CIB) y conociendo las especificaciones de las líneas en cuanto a longitud (L), diámetro (D) y caudal (Q), se calculó experimentalmente la velocidad de deformación²⁹, con el fin conocer las viscosidades de los crudos bajo esta condición y establecer si pueden ser transportados.

Sólo se determinó la velocidad de deformación para el tramo APIAY-Porvenir, cuyo valor es de $27s^{-1}$, debido a que el caudal manejado por las otras líneas varía por la adición de otras corrientes.

²⁹ Calculada por $32Q / \pi D^3$.

Conociendo la velocidad de deformación a la cual son sometidos los crudos se determinan sus viscosidades a 40°C, cuyos valores son: 2343 cSt para el CRN, 1534 cSt para el CCN y 473 cSt para el CNN.

Por otra parte, la gravedad API de la mezcla del CRN es 13 y de 14,5 para las del CCN y CNN.

Teniendo en cuenta los resultados obtenidos anteriormente se concluye que bajo éstas condiciones las mezclas no cumplen los requerimientos para su transporte. Sin embargo, se debe tener en cuenta que los crudos CRN y CNN son transportados por carrotanque debido a que actualmente no existen líneas para su transporte.

5. CONCLUSIONES

- El crudo Náre-Jazmín 171⁺ debido a su contenido de hidrocarburos parafínicos y de resinas presentó altos rendimientos de gasóleos y de productos livianos (nafta y gases), el crudo Castilla 171⁺, por su carácter más aromático, produjo gran cantidad de livianos y fondos, mientras que para el crudo Rubiales 171⁺ su conversión fue hacia gasóleos.
- A nivel piloto se determinó que para conseguir mayores reducciones de la viscosidad y fondos más estables, los crudos deben ser procesados bajo condiciones de severidad por temperatura, a un tiempo de residencia de 1.2 minutos para los crudos Castilla 171⁺ y Rubiales 171⁺ y de 1.4 minutos para Náre-Jazmín 171⁺.
- El concepto de severidad equivalente (por temperatura de reacción y tiempo de residencia) aplica para rendimientos de los productos, pero no para sus calidades.
- Por medio de la subdivisión de los crudos en maltenos y asfáltenos, se demostró que el contenido de insolubles en ciclohexano está relacionado con la producción de coque, debido a que el crudo Rubiales 171⁺ produjo una menor cantidad de éste material, bajo las mismas condiciones de operación, que el crudo Castilla 171⁺ a pesar de ser más inestable, lo cual se relaciona con que posee un menor contenido de éstos insolubles.

- El factor de volumen de solvente libre permitió determinar la siguiente tendencia en la formación de coque: Crudo Castilla 171⁺ > Rubiales 171⁺ > Náre-Jazmín 171⁺.
- Mediante el uso del método de titulación de Heithaus, se estableció que el rango de índice de coquización en el cual los fondos viscorreducidos de los crudos estudiados, son estables es de 0,1-1.
- Por medio de la remoción de los insolubles en n-heptano, se consiguen reducciones en la viscosidad entre el 98 y 99% para los tres crudos.
- Mediante la caracterización fisicoquímica de los maltenos y asfáltenos se pudo determinar que los contaminantes como níquel y vanadio se concentran en las estructuras más cercanas a coque, es decir, en los insolubles en ciclohexano, además, que el azufre se distribuye uniformemente en éstas fracciones.
- Los altos valores de vanadio en los fondos del crudo Castilla 171⁺, los presentan como una materia prima poco potencial para los procesos catalíticos de hidrotratamiento y FCC, debido a que ocasionan la desactivación de los catalizadores, lo cual puede ser tratado por medio de procesos de retiro de contaminantes tales como el desasfaltado (DEMEX), para alcanzar valores permisibles, es decir, de 17 a 18 ppm de vanadio y 12 ppm de níquel.
- En una refinería los valores de número ácido de un crudo o de una mezcla de crudos debe ser inferior a 2 mg KOH/g, debido a que a valores superiores se presentan problemas de corrosión. De acuerdo con ésta información, los crudos Castilla 171⁺ y Rubiales 171⁺ no causarían éste

tipo de problemas. Sin embargo, el Crudo Náre – Jazmín 171+ debe ser mezclado con otros crudos para reducir su número ácido a valores permisibles o debe ser procesado de forma segregada en equipos de acero inoxidable. Otra alternativa para el procesamiento de éste crudo es dedicar sus fondos de vacío a la producción de asfaltos, debido a que los grupos COOH son buenos ligantes asfálticos.

- En procesos de refinación, el crudo Rubiales 171⁺ presentará el menor impacto desde el punto de vista de contaminación por azufre en sus productos. Para el caso del crudo Castilla 171⁺, se debe tener especial cuidado en su procesamiento, debido a la concentración de éste heteroátomo en sus productos.

- El comportamiento del punto de fluidez del crudo Rubiales 171⁺, lo presenta como un crudo con alto potencial para la producción de bases lubricantes, ya sean parafínicas como el Bright Stock o nafténicas pesadas de las cuales existe déficit en el país.

- La baja energía de activación del crudo Rubiales 171⁺, permite comprobar que el carácter parafínico de éste crudo está dado por la gran cantidad de cadenas laterales asociadas a anillos aromáticos y no por cadenas parafínicas libres.

- Para el transporte del crudo Castilla 171⁺, se requiere el uso de diluyentes de la región, debido a que su fondo óptimo y su mezcla fondo-nafta no cumplen con las especificaciones requeridas para el transporte por oleoducto.

6. RECOMENDACIONES

- Las fracciones pesadas tienden a estratificarse durante su manejo o almacenamiento por lo que es conveniente homogenizar los fondos obtenidos antes de caracterizarlos.
- Considerando la ubicación geográfica, se recomienda estudiar el procesamiento por viscorreducción del crudo reducido procedente de la mezcla de Castilla y San Fernando.
- Determinar la estabilidad de las mezclas fondo más nafta y de la mezcla con ALC y reevaluar las propiedades fisicoquímicas para conocer la calidad del combustóleo.
- Procesar el Crudo Castilla, adicionando aditivos anticoque, con el fin de determinar el porcentaje de reducción en el rendimiento de éste residuo.
- Se debe considerar el desasfaltado como alternativa para el procesamiento de los crudos pesados, antes de someterlos a craqueo térmico, debido a que se consiguen reducciones en la viscosidad y se reducen los niveles de contaminantes.
- Establecer el efecto de adicionar diluyentes a los crudos como carga a la planta viscorreductora, con el fin de determinar si la viscosidad de los fondos obtenidos permite transportarlos por oleoducto.
- Realizar una evaluación técnico-económica completa para establecer el beneficio de procesar crudos pesados bajo ésta tecnología.

REFERENCIAS BIBLIOGRAFICAS

1. CARRILLO J. Química y tecnología de la síntesis petroquímica. Bucaramanga, 1999. p. 40-47.
2. 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.
3. DIVISION DE PROCESOS Y PRODUCTOS NO CATALITICOS-PNC. Evaluación de Crudos Pesados – Optimización del Procesamiento de Fondos en GCB: DEMEX, viscorreducción y UNIBON. Bucaramanga, 2002.
4. CARRILLO, J., Y PANTOJA, F., “Estudio de optimización de procesamientos de fondos del barril estableciendo las condiciones ideales de operación para diferentes variables del proceso”. ICP-ECOPETROL. Bucaramanga: Sic editorial Ltda., 1999. p. 63-66.
5. LEON, V., “Composición y Estructura de un Crudo Pesado”. Codicic, Vol.2, No 1, Diciembre 2000. p. 36-45.
6. CHAPARRO, M., Avances tecnológicos en el mejoramiento de Crudos Pesados y de Residuos. Centro de investigación, promoción y desarrollo ICP. 1991. p. 7-10.

7. Manual de Procesos Químicos en la Industria, 3d ed, vol 17, 1996. p 840-841
8. ROJAS, E., y RUSSI, J., “Estudio de la Adición de Corrientes Intermedias al Fondo de Vacío en el Proceso Demex”. Tesis de Grado. Universidad Industrial de Santander. Departamento de Ingeniería Química. Bucaramanga. 2002. p. 5-6.
9. LEON, V., “Nuevos Enfoques sobre la Visión Molecular de un Crudo Pesado”. Visión tecnológica, Vol.5, No 2, 1998. p. 131-138.
10. WIEHE, I., The Chemistry of Coke Formation from Petroleum: A Tutorial. Symposium on the Chemistry of Coking, Desirable and Undesirable. August, 1998. p. 612-615.
11. MURGICH, J., Nanoscale structures of asphaltene molecule, asphaltene steric-colloid and asphaltene micelles & vesicles. February, 2002. p. 1-10
12. BYCOSINCORP., On the nature of asphaltenes. 2000. p. 1-3. bycosincorp.com/Asph_more.htm
13. BARRE, L., “Colloidal Structure of Heavy Crudes and Asphaltene Solutions”. *Oil and Gas Science and Technology*. Vol. 52, N°2, 1997. p. 161-175.
14. TISSOT, B., “Present Knowledge on Heavy Constituents of Crude Oils”. *Oil and Gas Science and Technology*. Vol. 36, N°4, 1981 p. 429-446.

15. TREVIÑO, A., “Posibilidades técnicas para la conversión de fracciones pesadas de un crudo en fracciones ligeras”. Ingeniería Química, Mayo, 1982. p. 65-82.
16. NAVARRO, U., Y OVIEDO, L., “Estudio del Impacto de las Condiciones de Desactivación para Simular a Nivel de Laboratorio las Propiedades de Catalizadores de Equilibrio de Estructura Catalítica” Tesis Doctorado, CIT. 2002.
17. BODUSZYNSKI, M., et al., “Composition of Heavy Petroleums”. 2. “Molecular Characterization”. En : Energy & Fuels, Vol. 2, No. 5, 1988. p. 597-611.
18. Manual de Operación de la Unidad Unibón. Barrancabermeja: ECOPETROL, CIB, superintendencia de operaciones III, 1978. p.1-5.
19. Manual de Operación Planta de Desasfaltado a presión- DEMEX. Bucaramanga, Instituto Colombiano del Petróleo, 2000.
20. MEDINA, M., Y CAMPOS, B., “Sistema de Cálculo para la Estimación de Rendimientos y Propiedades de Productos en una Unidad Reductora de Viscosidad”. Revista del Instituto Mexicano del Petróleo. Vol. 16, No 3. Julio, 1984.
21. DIVISION DE PROCESOS Y PRODUCTOS NO CATALITICOS-PNC. Optimización Operacional de la Planta Viscosreductora II-GCB. Bucaramanga, 2002.
22. SPEIGHT, J., Petroleum Chemistry and Refining. Washington: Taylor & Francis, 1998. 27-30 p.

23. SEMAINARIO DE AXENS. Unidad Viscorreductora: Modernización con Soaker. Memorias del Seminario. ECOPETROL. Refinería de Cartagena. Julio 2002.
24. McKETTA, John., Encyclopedia of Chemical Processing and Design. Vol. 10. 1979. p. 5,17.
25. BERMUDEZ, S., y TAMARA DE LA OSSA, M., "Evaluación Aditivos no Comerciales en la Reducción de la Deposición de Coque en el Proceso de Viscorreducción". Tesis de Grado. Universidad Industrial de Santander. Departamento de Ingeniería Química. Bucaramanga, 1994. p. 22-23.
26. SAVAYA, Z., y *et al.*, "Stability of Fuel Oils Produced by Visbreaking of Vacuum Residue". Fuel, Vol. 68, 1989.
27. SHELL. Thermal Cracking Processes Course. Refinería de Cartagena-Ecopetrol. Cartagena, 2002.
28. SCHABRON, J., PAULI, A., Y ROVANI, J., "Free Solvent Volume Correlation with Pyrolytic Coke Formation". PRE-PRINTS-SYMPOSIA, Vol 46, No 2, 2001. p. 99-103.
29. CASTELLANOS, J, CANO, J Y BRIONES, V. Fundamentos del Proceso de IMP de Reducción de Viscosidad. Revista del Instituto Mexicano del Petróleo, Vol.14, No 3, 1992. p. 68-83.
30. SCHABRON, J., PAULI, A., Y ROVANI, J., "Non-pyrolytic Heat Induced Deposition from Heavy Oils". Fuel, Vol.80, 2001. p. 919-928.

31. SCHABRON, J., "Residua Coke Formation Predictability Maps". Fuel, Vol.81, 2002. p.2227-2240.
32. SCHABRON, J., PAULI, A., Y ROVANI, J., "Coking Indexes using The Heithaus Titration and Asphaltene Solubility". PRE-PRINTS-SYMPOSIA, Vol 44, No 2, 1999. p. 187-193.
33. JAIMES, E., y NUNCIRA, C., "Evaluación Cuantitativa de Algunos Aditivos Anticoque en el Proceso de Viscorreducción de Fondos DEMEX". Tesis de Grado. Universidad Industrial de Santander. Departamento de Ingeniería Química. Bucaramanga, 1993. p. 22-24.
34. ZHANG, C., LEE, C., and et al., "Thermal and Catalitic Conversion of Asphaltenes". Fuel, Vol.80, 2001. p. 1131-1146.
35. YAN, T., Coke Formation in Visbreaking Process. Symposium on Advances in Resid Upgrading. American Chemical Society. Abril, 1987. p. 490-495.
36. WIEHE, I., "Kinetics, Catalysis, and Reaction Engineering: A Phase-Separation Kinetic Model for Coke Formation". Ind. Eng. Chem., Vol 32, No 11, 1993. p. 2447-2454.
37. SANAIE, N., WATKINSON, and et al., "Effect of Minerals on Coke Precursor Formation". Fuel, Vol.80, 2001. p. 1111-1119.

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

BIBLIOGRAFÍA

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

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

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

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

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

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

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

CASTEX, H., “Resins and Asphaltenes: Evolution as a Function of Organic Matter”. *Oil Gas Science and Technology*, Vol. 40, No. 2, 1985. p 169-189.

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

DECROOCQ, D., AND THOMAS, M., Improving heat treatment processes for residues by optimizing the transformation of resins ans asphaltenes. *Revue de l'institut français du pétrole*. Vol. 47, No 1, 1992. p. 103-131.

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

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

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

EMPRESA COLOMBIANA DE PETRÓLEOS-REFINERÍA DE CARTAGENA. Proyecto Actualización Tecnológica de la Unidad Viscosreductora – GRC. Cartagena, 2002. p. 5-9.

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

GONZALEZ, R., Refinación: Clave de la Creciente Producción de Crudos Pesados. *Revista World Focus- Venezuela*. 1998

GRIZZLE, P., y *et al.*, Characterization of Cerro Negro Crude. Part 1: Physical and Chemical Separations. *Revista Técnica Intevep*, Vol 2, No 1, Enero 1982. p.13-21.

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

KUO,C., Effects of Crude Types on Visbreaking Conversion. *Oil and Gas Journal*. Singapur, Septiembre 1984.

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

_____. Resid and Heavy Oil Processing. Editions Technip. *Revue Institut Français du petrole*. Capitulo 2, 1992. p. 77-98.

LEON, O., and et al., Asphaltenes: Structural Characterization, Self association and Stability Behavior. *Energy and Fuel*. Vol. 14, No 1. 2000. p. 6-10.

LEON, V., Composición y Estructura de un Crudo Pesado. *Revista Codicic*, Vol.2, No 1, Diciembre 2000. p. 36-45.

_____. Nuevos Enfoques sobre la Visión Molecular de un Crudo Pesado. *Visión tecnológica*, Vol.5, No 2, 1998. p. 131-138.

Manual de Operación de la Unidad Unibón. Barrancabermeja: ECOPETROL, CIB, superintendencia de operaciones III, 1978. p.1-5.

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

Manual de Operación Planta de Desasfaltado a presión- DEMEX. Bucaramanga, Instituto Colombiano del Petróleo, 2000.

Manual de Procesos Químicos en la Industria, 3d ed, vol 17, 1996. p 840-841

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

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

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

NAVARRO, U., Y OVIEDO, L., "Estudio del Impacto de las Condiciones de Desactivación para Simular a Nivel de Laboratorio las Propiedades de Catalizadores de Equilibrio de Estructura Catalítica" Tesis Doctorado, CIT. 2002.

OUCHI K., AND YOSHIHIDE O., Thermal cracking of petroleum heavy oil under hydrogen generated *in situ* from metanol decomposition. 1986

PANTOJA, F., Determinación de la velocidad de Coquización en Hornos de Craqueo Térmico. *Revista Codicic*, Vol.1, No 5, 2000. p. 3-10.

PARAMANU, S., AND PRUDEN, B., Molecular weight and specific gravity distributions for Athabasca and Cold lake bitumens and their Saturate, Aromatic, Resin and Asphaltene fractions, *Industrial and Engineering Chemistry Research*, Vol. 38, No 8, 1999. p. 3121-3130.

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

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

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

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

RUDZINSKI, W., AMINABHAVI, M., and et al., Isolation and Characterization of the Saturate and Aromatic Fraction of a Maya Crude Oil. *Energy and Fuel*. Vol. 14, No 4, 2000. p. 839-845.

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

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

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

_____. Free Solvent Volume Correlation with Pyrolytic Coke Formation. *PRE-PRINTS-SYMPOSIA*, Vol 46, No 2, 2001. p. 99-103.

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

_____. Residua Coke Formation Predictability Maps. *Revista Fuel*, Vol.81, 2002. p.2227-2240.

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

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

SHENGHUA, L., Coke formation in thermal and catalytic cracking of Shengli and Gudao vacuum residue in view of colloidal stability. *Industrial Engineering Chemical Research*. Vol 46, No 3, 2001. p. 259-262.

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

_____. Molecular Weight and association of Asphaltenes. *Oil Gas and Technology*, Vol 40, 1985. 51-61p.

SYUNYAEV, Z., Applied Phisicochemical Mechanic of Petroleum Disperse System. Moscú. 1982. p. 99.

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

TISSOT, B., Present Knowledge on Heavy Constituents of Crude Oils. *Oil and Gas Science and Technology*. Vol. 36, N°4, 1981 p. 429-446.

_____. Geochemistry of Resins ans Asphaltenes. *Oil and Gas Science and Technology*. Vol. 39, N°5, 1984 p. 561-572.

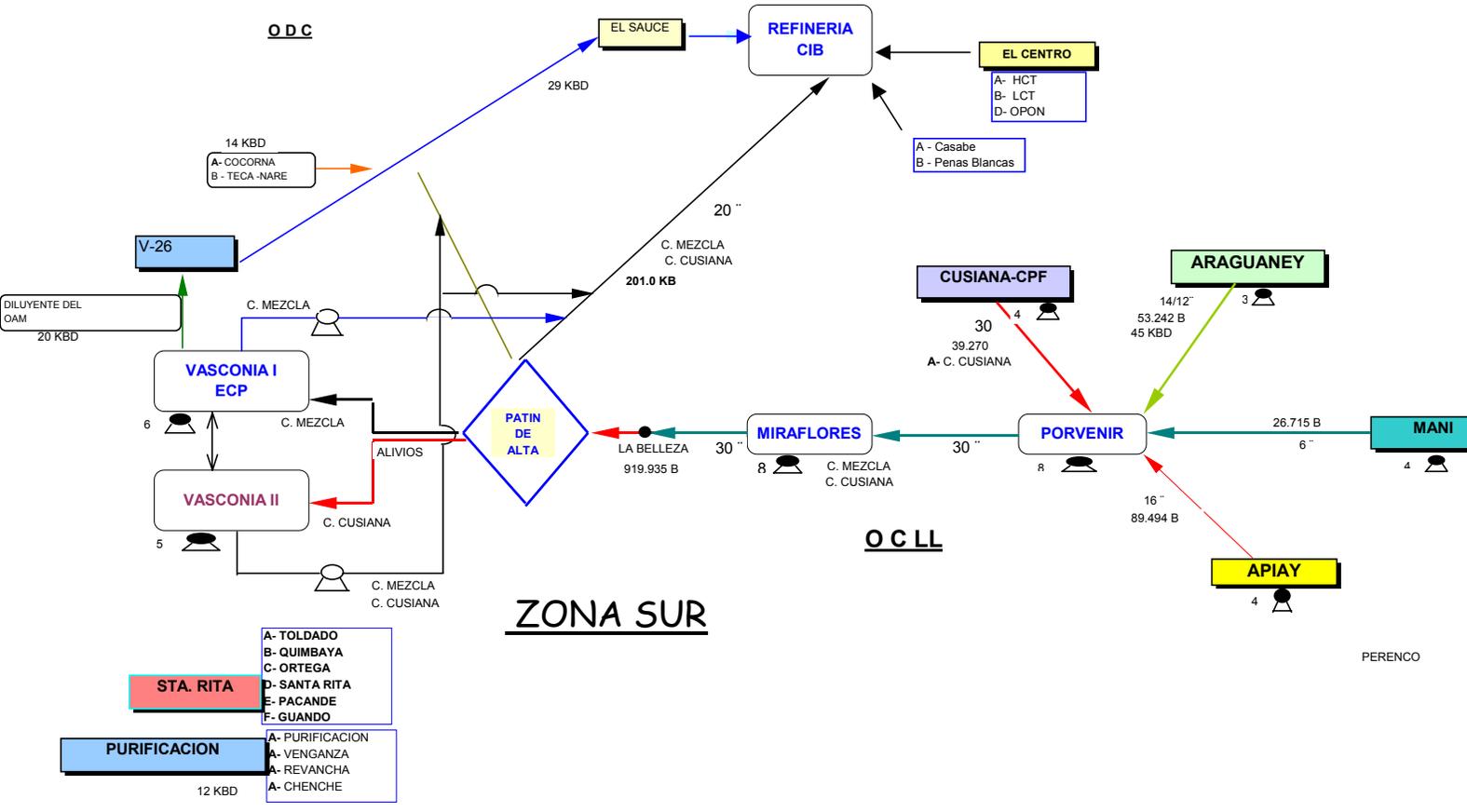
WIEHE, I., The Chemistry of Coke Formation from Petroleum: A Tutorial. Symposium on the Chemistry of Coking, Desirable and Undesirable. August, 1998. p. 612-615.

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

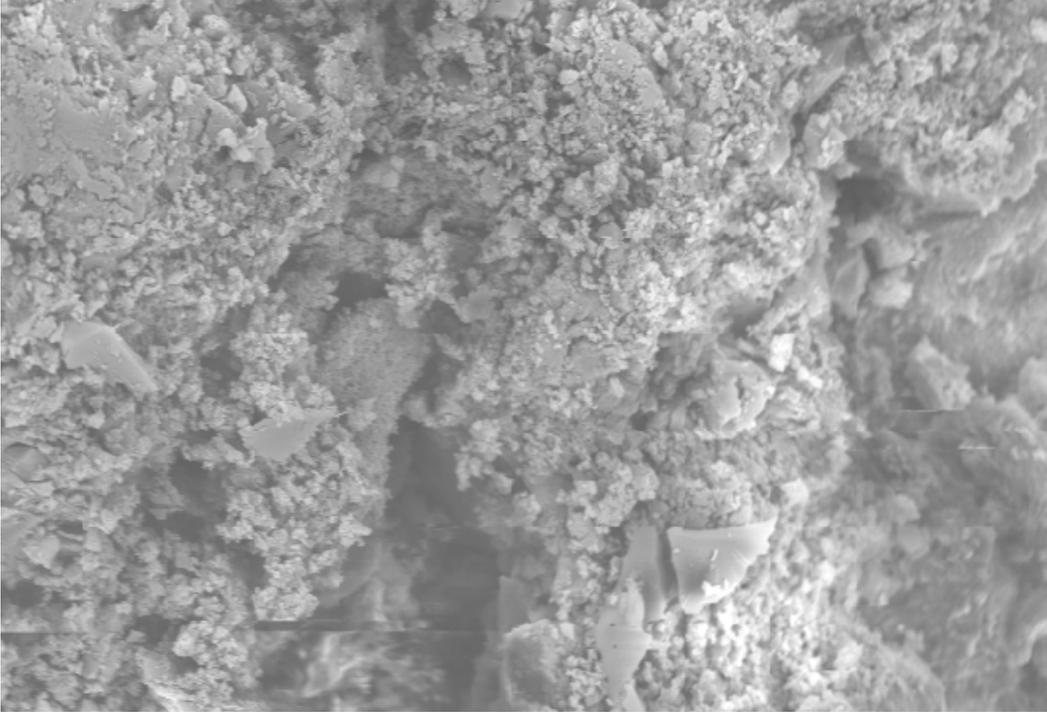
YAN, T., Coke Formation in Visbreaking Process. Symposium on Advances in Resid Upgrading. *American Chemical Society*. Abril, 1987. p. 490-495.

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

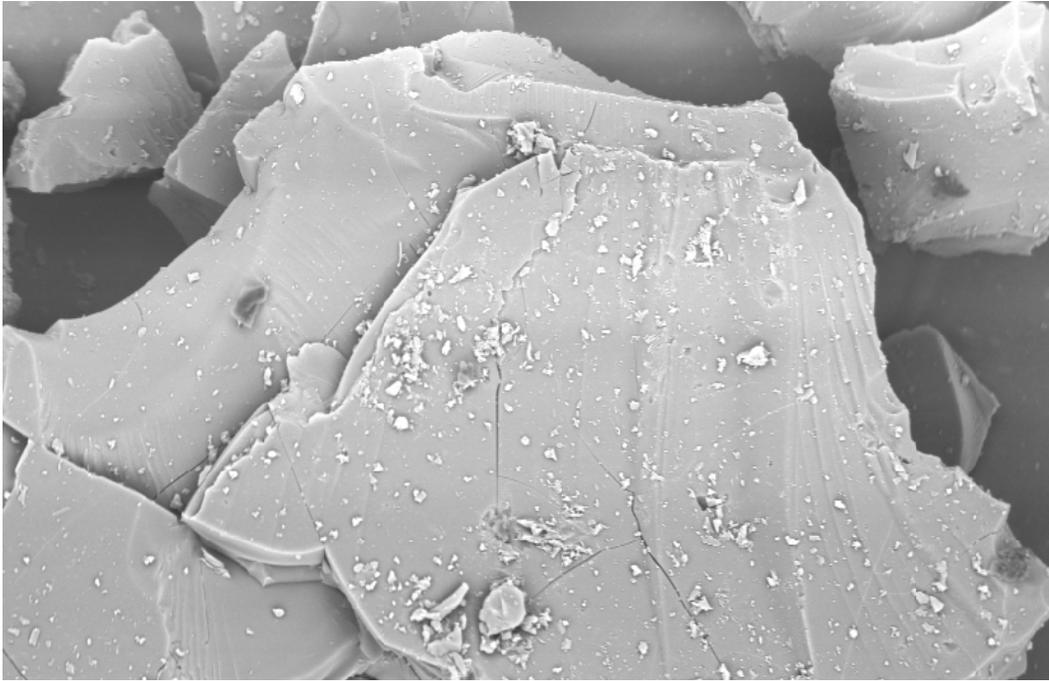
ANEXO A



ANEXO B



ANEXO C



ANEXO D.

