

**TRABAJO ESPECIAL DE GRADO**

**MONTAJE, PUESTA EN MARCHA Y  
EVALUACIÓN DE LOS PARÁMETROS DE OPERACIÓN DE  
UNA MINIPLANTA DE CONVERSIÓN DE RESIDUO DE  
VACÍO**

Presentado ante la Ilustre  
Universidad Central de Venezuela  
Por la Br. Garzón S., Omaira  
Para optar el título  
de Ingeniera Química

Caracas, 2011

**TRABAJO ESPECIAL DE GRADO**

**MONTAJE, PUESTA EN MARCHA Y  
EVALUACIÓN DE LOS PARÁMETROS DE OPERACIÓN DE  
UNA MINIPLANTA DE CONVERSIÓN DE RESIDUO DE  
VACÍO**

TUTOR ACADÉMICO: Dr. Luis García- UCV

TUTOR INDUSTRIAL: Dra. Susana Martínez- PDVSA Intevep

Presentado ante la Ilustre  
Universidad Central de Venezuela  
Por la Br. Garzón S., Omaira  
Para optar el título  
de Ingeniera Química

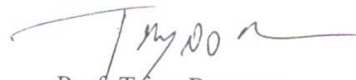
Caracas, 2011

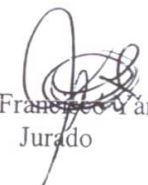


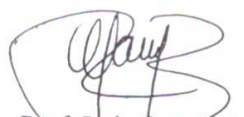
Los abajo firmantes, miembros del Jurado designado por el Consejo de Escuela de Ingeniería Química, para evaluar el Trabajo Especial de Grado presentado por la Bachiller Omaira Garzón Sánchez., titulado

**“MONTAJE, PUESTA EN MARCHA Y  
EVALUACIÓN DE LOS PARÁMETROS DE OPERACIÓN DE  
UNA MINIPLANTA DE CONVERSIÓN DE RESIDUO DE  
VACÍO”**

Consideran que el mismo cumple con los requisitos exigidos por el plan de estudios conducente al Título de Ingeniera Química, y sin que ello signifique que se hacen solidarios con las ideas expuestas por el autor, lo declaran APROBADO.

  
Prof. Trino Romero  
Jurado

  
Prof. Francisco Sánchez  
Jurado

  
Prof. Luis García B  
Tutor Académico

  
Dra. Susana Martínez  
Tutora Industrial



**Garzón S., Omaira**

**MONTAJE, PUESTA EN MARCHA Y  
EVALUACIÓN DE LOS PARÁMETROS DE OPERACIÓN DE  
UNA MINIPLANTA DE CONVERSIÓN DE RESIDUO DE VACÍO**

**Tutor Académico: Dr. Luis García. Tutor Industrial: Dra Susana Martínez.**

**Tesis. Caracas, U.C.V. Facultad de Ingeniería. Escuela de Ingeniería Química.  
Año 2000, 115 p.**

**Palabras claves:** Conversión, Residuo de vacío, Hidrogeno in situ, Nanopartículas.

**RESUMEN**

Los crudos pesados y residuos de vacío son una de las fuentes de energía que se encuentran en Venezuela en mayor proporción. Para aprovechar al máximo estos recursos, se hace necesario emplear procesos que los conviertan en productos de mayor valor agregado, con mayor relación H/C y menor peso molecular. Dos factores son importantes para lograr esta meta, adición de hidrógeno y uso de catalizadores que aceleren las reacciones de hidrogenación y craqueo del crudo. El objetivo de esta investigación es montar, poner en marcha y evaluar los parámetros de operación de una miniplanta para la conversión de residuo de vacío. En la evaluación se realizaron pruebas de conversión térmicas y termocatalíticas utilizando nanopartículas de Cu como catalizador junto con la producción *in situ* de hidrógeno, necesario neutralizar los radicales libres generados en el craqueo térmico de las moléculas contenidas en el residuo de vacío. Se evaluó el efecto del tiempo de sobre la conversión. En las pruebas catalíticas trabajo con diferentes presiones, obteniendo la mayor conversión de la fracción 500+ para una presión de operación de 200psi; además se evidenció que cuando se trabajó a una temperatura por encima de la temperatura de conversión de residuos (380°C), la conversión del corte 500+ aumentó. Así mismo, se encontró que el uso de nitrógeno como gas de arrastre fue benéfico para el proceso.



## DEDICATORIA

A mis grandes tesoros, mis dos hijos: Aldebarán y Yakaira.

A la memoria del Revolucionario Guacaipuro Rivas.



## AGRADECIMIENTO

*A Dios por darme la fuerza y ayuda en los momentos más difíciles.*

*A la Universidad Central de Venezuela por formarme como profesional.*

*A PDVSA-INTEVEP en especial a la Gerencia Técnica de Residuales y Pesados por darme la oportunidad de desarrollar este trabajo de investigación.*

*A mi tutor académico Dr. Luis García por su ayuda y por asesorarme y orientarme durante el desarrollo de esta investigación.*

*A mi tutora industrial Dra. Susana Martínez, por su asesoramiento y ayuda, también por su tiempo y paciencia. A mi tutor Suplente Asiak por su tiempo y orientación.*

*Al grupo de analista perteneciente a los Laboratorios Generales de PDVSA-INTEVEP.*

*A mi esposo Francisco Navarro por su ayuda y apoyo durante toda la carrera, gracias negro por apoyarme y presionarme cuando era necesario.*

*A mis hijos por la alegría y motivo para seguir.*

*Al señor Argenis Hidalgo, Juan Pablo Peña, Edgar Rivera, Xiomara ,Irem, Sra Tibisay, Edgar López, Quevedo, Carrasquel, al señor José por ayudarme a conseguir los materiales de la planta, al señor Henry por su colaboración en la operación de la planta, a Javier por su gran ayuda y por su tiempo y disposición gracias, al señor Jairo Marín por ayudarme y enseñarme con la instrumentación.*

*A mis compañeras tesisistas Alexandra y Karen por su apoyo y a todos aquellos que de una u otra manera contribuyeron en el desarrollo de este trabajo.*

*Gracias.....*



## CONTENIDO

	Pag
<b>TITULO</b>	i
<b>SUMARIO</b>	ii
<b>DEDICATORIA</b>	iii
<b>AGRADECIMIENTO</b>	iv
<b>LISTA DE FIGURAS</b>	viii
<b>LISTA DE TABLAS</b>	xi
<b>INTRODUCCIÓN</b>	1
<b>CAPÍTULO I EL PROBLEMA</b>	
1.1- Planteamiento Del Problema	4
1.2.- Objetivo General	5
1.3.- Objetivos Específicos	5
1.4.- Viabilidad Técnica Y Económica Del Proyecto	6
1.5.- Antecedentes	6
<b>CAPÍTULO II MARCO TEÓRICO</b>	11
2.1.- Residuo De Vacío	12
2.1.1.- Estructuras moleculares que posee los constituyentes de un residuo de vacío	13
2.2.- Características De Un Residuo De Vacío	19
2.2.1.- Gravedad API	20
2.2.2.- Valor p	21
2.2.3.- Viscosidad	21
2.2.4.- Carbón conradson	22
2.2.5.- Destilación simulada	23
2.2.6.- Relación carbono e hidrógeno	23
2.3.- Procesos De Conversión De Crudos Pesados Y Residuos De Vacío.	24



2.3.1.- Procesos de conversión	24
2.3.2.- Procesos No Catalíticos	25
2.4.- Procesos Catalíticos De Conversión De Residuos	32
2.4.1.- Craqueo Catalítico Fluidizado De Residuo (RFCC)	32
2.4.2.- Procesos De Hidroconversión	33
2.4.3.- Procesos De Hidrotratamiento	33
2.4.4.- Hidroprocesamiento De Residuos.	34
2.4.5.- Proceso De Hidroviscorreduccion (HYCAR).	35
2.4.6.- Aquatermolisis	36
2.4.7.- Vapocraqueo Catalítico (Vcc)	38
2.4.8.- Proceso De Aquaconversión	40
2.5.-Producción De Hidrógeno	40
2.5.1.- Gasificación de carbón	42
2.5.2.- Electrólisis del agua	42
2.5.3.- Reformación catalítica con vapor de agua (catalytic steam reforming)	45
2.5.4.- Reacción de desplazamiento de agua (water gas shift reaction)	46
2.5.5.- reacciones en paralelo producidas en el proceso de conversión de residuo	47
2.6.- Nanopartículas como catalizadores	51
	51
<b>CAPÍTULO III METODOLOGÍA EXPERIMENTAL</b>	<b>55</b>
3.1.- Revisión Bibliográfica Del Tema En Estudio	55
3.2.- Montaje, Acondicionamiento Y Puesta A Punto De La Miniplanta De Conversión De Residuo De Vacío	55
3.3.- Caracterización De La Carga Residuo De Vacío (Merey Meza 480+)	55
3.4.- Condiciones de Operación de las pruebas Realizadas En Conversión Residuo De Vacío “Merey Mesa 480+”	58
3.4.1.- Carga del reactor batch y flujos utilizados en el proceso	58
3.4.2.- Matriz de pruebas	58
3.5.- Reactivos Utilizados	58
3.6.- Equipos Utilizados	58
3.7.- Puesta En Operación De La Miniplanta	59





3.8.- Ecuaciones Relacionadas	63
<b>CAPÍTULO IV RESULTADOS Y DISCUSIÓN</b>	67
4.1. Instalación De La Miniplanta	67
4.2. Caracterización Del Residuo De Vacío	71
4.3. Pruebas De Conversión de Residuos de Vacío	72
4.4. Cálculos de Selectividad	78
<b>CAPÍTULO V CONCLUSIÓN Y RECOMENDACIONES</b>	
5.1. CONCLUSIONES	81
5.2. RECOMMENDATION	82
<b>REFERENCIAS</b>	83
<b>ANEXOS</b>	87

**LISTA DE FIGURAS**

	<b>Pag</b>
Figura 2.1: Ubicación de la Faja petrolífera del Orinoco	10
Figura 2.2 : Crudo pesado	10
Figura 2.3 : Usos del residuo de vacío	11
Figura 2.4 : Estructuras moleculares para fracciones SARA de un residuo de Vacío	13
Figura 2.5: Estructura de los saturados contenidos en un crudo pesado	13
Figura 2.6 : Estructura De Los Aromáticos Que Se Encuentran En El Residuo De Vacío	14
Figura 2.7 : Grupos funcionales presentes en las estructura de las resinas	15
Figura 2.8 : Núcleos propuestos que conforman las resinas	16
Figura 2.9 : Núcleos que se presumen forman los asfáltenos	17
Figura 2.10 : Estructura propuesta de asfálteno para crudo merey-mesa	18
Figura 2.11 : Esquema general de reacciones de craqueo térmico	25
Figura 2.12: Proceso de coquificación fluida y el de flixicoquificación	28
Figura 2.13: Esquema de reacción de vapocraqueo catalítico	34
Figura 2.14: Costos de operación de algunos procesos	36
Figura 2.15: Energía de activación de una reacción catalizada y no catalizada	44
Figura 2.16: Conversión 500°C+ del producto de fondo en función del sistema catalítico, a 370°C, 180 psig, 20 min. y	46

Figura 3.1:	H <sub>2</sub> O/CO=1,5 Reactor parr de 300 ml	55
Figura 3.2:	Planta de conversión de residuo de vacío.	60
Figura 3.3:	Diagrama de procesos de la miniplanta	62
Figura 4.1:	Diagrama de proceso de la miniplanta de conversión de vacío	65
Figura 4.2:	Curva de calibración de flujo de gas de N <sub>2</sub> y CO	66
Figura 4.3:	Curva de calibración de flujo de H <sub>2</sub> O	67
Figura 4.4:	Efecto del tiempo de calentamiento en las pruebas térmicas	70
Figura 4.5:	Efecto de la presión en la conversión a 370°C	71
Figura 4.6:	Contraste presión y temperatura en la conversión	72
Figura 4.7:	Porcentaje de hidrógeno a diferentes temperaturas	73
Figura 4.8:	Efecto del N <sub>2</sub> como gas de arrastre	74
Figura 4.9:	Efecto de la presión en la selectividad a 370°C	75
Figura 4.10:	Contraste presión y temperatura en la selectividad	76
Figura 4.11:	Destilación Simulada de las fracciones de los productos	77
Figura A-1	Sistema empleado para la síntesis de las nanopartículas	87
Figura A-2	La Microscopia Electrónica de Nanopartícula de Cu	88
Figura A-3	Difracción de Rayos X de Nanopartícula de Cu	89
Figura A-4	Puntos de Ebullición residuo de vacío utilizado “Merey Mesa 480+”	90



Figura A-5	Destilación Simulada de residuo de vacío utilizado “Merey Mesa 480+”	90
Figura A-7	Curva Destilación Simulada del Residuo de Reacción	93
Figura A-7.1	Puntos de Ebullición del Residuo de reacción	93
Figura A-7.2	Curva Destilación Simulada del Producto Mediano	94
Figura A-7.3	Puntos de Ebullición del Producto Mediano	94
Figura A-7.4	Curva Destilación Simulada del producto Liviano	95
Figura A-7.5	Puntos de Ebullición del Producto Liviano	95
Figura A-8	Cromatografía de Gases de Refinería	96

**LISTA DE TABLAS**

	<b>Pag</b>
Tabla 2.1: Propiedades de residuo de vacío de petróleos venezolanos	12
Tabla 2.2: Composición de una resina del crudo kuwaití	15
Tabla 2.3: Composición elemental de los asfáltenos	17
Tabla 2.4: Clasificación de procesos Hidroconversión de residuos	23
Tabla 2.5: Condiciones de operación típicas de Vapocraqueo Catalítico	35
Tabla 3.1: Tabla 3.1 Matriz de pruebas	53
Tabla 3.2: Datos de la experiencia	58
Tabla 3.3: Flujos de gases a la salida del sistema.	58
Tabla 4.1: Descripción de fugas del sistema	63
Tabla 4.2: Caracterización Del Residuo De Vacío	68
Tabla 4.3: Caracterización global de la pruebas de conversión	68



## INTRODUCCIÓN

El petróleo es la fuente de energía más importante de nuestro país y del mundo y siendo un recurso natural no renovable tiende a agotarse en el tiempo. Últimamente, la producción de crudos livianos es cada vez menor y surge la necesidad de explotar los crudos pesados y extrapesados.

Venezuela tiene la reserva de crudos pesados y extrapesados más grande del mundo, ubicada en la Faja Petrolífera del Orinoco. Adicionalmente la dieta de crudos alimentados a las refinерías venezolanas están constituidos principalmente por crudos mediamos y pesados, los cuales al ser procesados generan grandes cantidades de residuos atmosféricos. Estos residuos al ser sometidos a destilación al vacío generan cantidades considerables de residuos de vacío que deben ser sometidos a conversión profunda para su aprovechamiento.

Al tratar los crudos venezolanos se generan residuos en grandes cantidades, tales como coque, azufre y residuo de vacío, siendo este último convertible con procesos más severos, a productos de mayor valor agregado. Cabe decir, que poseemos gran cantidad de residuos de vacío (Aproximadamente 374 MBPD) provenientes de los procesos de destilación al vacío en la industria petrolera, los cuales se deben convertir para su mejor aprovechamiento.

Los crudos pesados, extrapesados y residuos de vacío requieren de procesos de conversión y mejoramiento con el fin de disminuir el peso molecular de las macromoléculas contenidas en ellos, aumentar la densidad o gravedad °API y disminuir la viscosidad, para convertirlos en productos más livianos aprovechando así al máximo estos recursos.

Como se mencionó anteriormente, gran parte de las reservas venezolanas se encuentran ubicadas en la zona oriental del país específicamente en la Faja Petrolífera del Orinoco (FPO) que se encuentre dividida en cuatro zonas de exploración y producción como lo son Boyacá (Machete), Junín (Zuata), Carabobo (Cerro Negro) y Ayacucho (Hamaca).



Venezuela a través de PDVSA ha cuantificado las reservas probadas, estimando los crudos y condensados alrededor de 1,36 billones de barriles de crudos de los cuales la mayor parte se encuentra en dicha faja, la cual contiene mayoritariamente crudo pesado y extrapesado, siendo el bloque Junín 7 uno de los 27 bloques de los cuatro campos de la FPO el reservorio de hidrocarburos más grande del planeta; donde utilizando un factor de recobro del 20% se convierten en 272 mil millones de barriles reservas recuperables cuantificados a través del proyecto Magna Reserva. [1]

Ante esta realidad es necesario para PDVSA desarrollar tecnologías para convertir y valorizar este tipo de crudos. Los crudos pesados, extrapesados y residuos de vacío se caracterizan entre otros por su baja relación H/C, la cual generalmente es menor a 2 y para residuos de vacío menor de 1.5, como la meta es obtener productos más livianos con mayor valor agregado, se requiere incrementar la relación H/C hasta llevarla a 2.5 donde llegan a ser productos livianos comerciales, este aumento de dicha relación se logra a través de los procesos de conversión crudos pesados (CP), crudos extrapesados (CXP) y residuos de vacío para mayor valor agregado a estos recursos. Para aumentar la relación H/C existen dos alternativas de procesos una de las cuales es la adición de hidrógeno a la carga y la otra por los procesos de rechazo de carbón.

Debido a la necesidad de convertir estos recursos en productos de mayor calidad y atractivos al mercado mundial, PDVSA-INTEVEP se ha dedicado a investigar e innovar, desarrollando tecnologías para el procesamiento de dichos crudos, como lo son procesos de conversión [3], y desarrollo de catalizadores entre los cuales se encuentran los catalizadores nanoestructurados [4].

En los procesos de conversión de CP, CXP y residuos de vacío por adición de hidrógeno se quieren grandes cantidades de  $H_2$  para el procesamiento. Sin embargo no todos los procesos resultan económicos debido al elevado costo del hidrógeno.



Uno de los proyectos de investigación que está siendo desarrollado por PDVSA-INTEVEP es el proceso de conversión del residuo “Merey Meza 480<sup>+</sup>”. Para solventar el elevado costo de hidrógeno en este trabajo se empleará la producción de hidrógeno “in situ” a través de la reacción de desplazamiento de agua (*water gas shift reaction WGSR*), empleando catalizadores constituidos por nanopartículas de Cu inmersas en una fase oleosa.

La fase de pruebas catalíticas y evaluación preliminar de los catalizadores y productos fue cubierta en el año 2009, para darle continuidad a la investigación en el proceso de conversión de residuo de vacío de “Merey Mesa” se plantea como objetivo principal en este trabajo el montaje, puesta en marcha y evaluación de los parámetros de operación de una miniplanta de conversión de residuos de vacío y crudos pesados en condiciones de producción de hidrógeno “in situ” con el fin de maximizar la eficiencia en cuanto a conversión y separación de productos.

El presente trabajo especial de grado (TEG) está dividido en cuatro capítulos, en el capítulo I se encuentra todo lo relacionado con el problema: planteamiento de el problema, objetivo general y específicos, viabilidad técnica y económica del proyecto y antecedentes del trabajo de investigación. El capítulo II contiene el marco teórico en el cual se encuentran todos los conceptos relacionados con el trabajo. El capítulo III contiene la metodología experimental donde se detalla paso a paso como se realizó el trabajo. El capítulo IV se presenta los resultados y su discusión y en el capítulo V se presentan la conclusión y las recomendaciones de este trabajo de investigación.



## CAPÍTULO I

### EL PROBLEMA

#### 1.1.- Planteamiento Del Problema

Venezuela cuenta con grandes reservas de crudos pesados (CP) y extrapesados (CXP), convirtiéndose en el depósito de petróleo pesado y extrapesado más importante del mundo, el cual encuentra localizado en la Faja Petrolífera del Orinoco con una extensión de 55 mil km<sup>2</sup> [2]. Adicionalmente, los procesos de destilación generan cantidades considerables de residuales, que ameritan ser convertidos junto con los CP y CXP a fracciones más livianas con el fin de lograr su máximo aprovechamiento. En este sentido se han desarrollado una serie de procesos de conversión de residuos y crudos CP y CXP tanto térmicos como termocatalíticos para lograr este propósito, tales como coquización retardada, vapocraqueo catalítico, viscorreducción, hidrodeshidrogenación, entre otros [3].

En PDVSA-Intevep se han venido desarrollando nuevas tecnologías para el aprovechamiento de los recursos que posee Venezuela. Existen procesos ya comprobados como la hidroconversión, HDHPLUS<sup>®</sup>, que van a ser implantados muy pronto a nivel de refinería; sin embargo, debido a que la producción de crudos pesados será cada vez mayor, se hace necesario continuar en la investigación de nuevos procesos. La catálisis dispersa surge como una alternativa con gran potencial de aplicación en la industria. En este sentido, desde el año 2003 se ha estado investigando el efecto de sistemas de catálisis dispersa, con tamaños de partícula nanométricos, en la conversión de residuos de vacío. Recientemente, Vasquez N. [4] realizó un estudio sobre “Evaluación del efecto de la reacción de desplazamiento de agua en la conversión de residuales de vacío utilizando nanopartículas como catalizadores”, encontrando conversiones mayores del 40% en fracciones del residuo 500<sup>+</sup>.

Debido a lo antes expuesto y a resultados obtenidos en trabajos anteriores[4] se propone continuar en el estudio de estos sistemas catalíticos y se plantea el montaje, la puesta en marcha y la evaluación de los parámetros de operación de

una miniplanta de conversión de residuo de vacío, acondicionando y cambiando algunos instrumentos y equipos de la planta para luego evaluar los parámetros de operación tales como velocidad de calentamiento, presión y temperatura, con el fin de mejorar la eficiencia del proceso en cuanto a los productos de reacción; empleando vapor de agua y monóxido de carbono como fuentes de hidrógeno. Estos gases generan hidrógeno *in situ* a través de la reacción de desplazamiento de agua  $H_2O + CO \rightarrow H_2 + CO_2$  (*Water gas shift reaction* WGSR) según la literatura dicho hidrógeno producido *in situ* es más reactivo que el hidrógeno molecular [5,6]. En este proceso de conversión de residuo propuesto se llevan a cabo reacciones de hidrocrackeo termocatalítico, además de la WGSR, en presencia del catalizador nanoestructurado.

## 1.2.- Objetivo General

- Montaje, puesta en marcha y evaluación los parámetros de operación de miniplanta de conversión de residuos de vacío y crudos pesados con el fin de maximizar la eficiencia en cuanto a conversión y separación de productos.

## 1.3.- Objetivos Específicos

- Preparar y acondicionar la miniplanta de conversión.
- Caracterizar la carga de residuo de vacío por destilación simulada, insolubles en tolueno, insolubles en heptano, relación H/C, SARA, viscosidad, °API.
- Construir las curvas de calibración de los gases de alimentación.
- Evaluar la velocidad de calentamiento del sistema.
- Evaluar la presión de trabajo en presencia de catalizadores nanoestructurados.
- Evaluar la temperatura del sistema.
- Probar el sistema sin utilizar el gas de arrastre ( $N_2$ )

- Caracterizar los productos de reacción por destilación simulada (DS), relación H/C, SARA y cromatografía de gases.
- Comparar los resultados obtenidos en condiciones térmicas con los obtenidos en condiciones catalíticas.

#### 1.4.- Viabilidad Técnica Y Económica Del Proyecto

El desarrollo de este trabajo se llevará a cabo el laboratorio 7 de la Gerencia Técnica de Residuales y Pesados de PDVSA-Intevep, donde se montará la miniplanta de conversión, y se dispondrá de los implementos necesarios para realizar las experiencias; reactivos, residuo de vacío a convertir y equipos e instrumentos, entre otros. La caracterización de los productos de la reacción se realizará en los laboratorios de Analítica de Servicios Generales.

#### 1.5.- Antecedentes

Como se ha mencionado anteriormente, este trabajo consiste en la optimización de los parámetros de operación de la conversión de un residuo de vacío en cuyo proceso de conversión está involucrado la producción de hidrógeno in situ por medio de la reacción de desplazamiento de agua, a continuación se presentaran algunos estudios realizados referente a dicha reacción y al proceso de conversión utilizado en este trabajo.

**E. Xue, M.O' Keeffe** en 1996 realizaron un estudio de los cálculos termodinámicos de la reacción de desplazamiento de agua (*Water Gas Shift Reaction WGS*) con una relación de  $H_2O/CO$  baja cuando una membrana de separación de hidrógeno es combinada con la reacción donde hay una posible formación de carbón y metano resultado de las reacciones secundarias ocurridas en la mezcla  $CO$ ,  $H_2O$ ,  $CO_2$  e  $H_2$  bajo condiciones de WGS, estudiaron el comportamiento de varios catalizadores incluyendo Cu-Zn con y sin la presencia de  $H_2S$  en la alimentación. Donde un incremento de la relación  $H_2O/CO$  reduce el riesgo de la formación de carbón y bajando el rango de temperatura en el cual el

carbón puede ser formado donde el cambio del catalizador operando con una baja relación debe no solamente ser activo sino también selectivo, y se encontró que el cambio del catalizador Cu-Zn mantuvo alta actividad y selectividad en la WGS, pero pierde esta actividad cuando el sulfuro está presente en la alimentación [7].

**Li Yue, Fu Qi, Maria Flytzani** en el 2000, estudiaron la actividad del Cu y Ni contenidos en un catalizador de óxido de cerio trabajando a bajas temperaturas en la reacción WGS, la carga de catalizador fue preparada en forma nanocrystalina por el método de co-precipitación de urea, a baja carga de metal el Cu o el Ni en forma de agrupaciones oxidadas altamente dispersas, mientras a altas cargas agrupaciones de partículas de CuO o NiO menor a 10 nm estaban presentes. La actividad de la WGS de Ce(La)O<sub>x</sub> fue incrementada significativamente por la adición de una pequeña cantidad (2%w) de Cu o Ni. El catalizador no se activa antes de la prueba. La cinética de WGS en estado estacionario fue medida en un intervalo de temperatura de 175-300 y 250-300 °C para Cu y Ni respectivamente. El catalizador con Cu no requiere la activación previa y conserva alta actividad y estabilidad de la WGS a temperaturas por encima de 600°C [8].

**F.T.T. Ng, I.K. Milad** en el 2000, realizaron sus estudios basándose en la hidrodesulfuración (HDS) del benzotiofeno (BTH) empleando una emulsión de agua/Tolueno, modelando un sistema de crudos. El precursor catalítico fue el Molibdeno (Mo) usando agua y ácido fosfomolibdeno (PMA).

El proceso se basó en la utilización del H<sub>2</sub>O<sub>(vapor)</sub> para la generación de H<sub>2</sub> en el mismo lugar de reacción, por medio de la reacción de desplazamiento del vapor de agua WGSR. En el sistema emplearon un reactor por carga, donde inyectaron CO a 600 psi, el proceso se realizó a una temperatura de 340°C, durante 2,5 horas. Entre los resultados principales se observó que la desulfuración se da relativamente rápido, y que el H<sub>2</sub> producido “in situ” es siete veces más activo que el H<sub>2</sub> producido “ex situ” [9].

**Yohei T, Toshimasa U y colaboradores** en el 2003, estudiaron la remoción de CO asociada con la oxidación en el gas reformado usando catalizadores de

Cu/ZnO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> preparados por impregnación y métodos de coprecipitación, donde la composición de los catalizadores fue optimizada por la reacción de desplazamiento de agua WGSR junto con la oxidación del CO en el gas reformado. En este caso la composición óptima del catalizador impregnado por la alta actividad de la WGSR fue 5% de Cu y 5% ZnO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>; y la actividad catalítica encima de 200°C fue comparada con la convencional coprecipitación de catalizadores de Cu/ZnO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Sin embargo, la actividad de los catalizadores impregnados fue más baja a 150°C y no se observó desactivación de catalizadores por coprecipitación a la misma temperatura. Adicionalmente se encontró que la desactivación se produce para catalizadores impregnados con agua y/o oxígeno, previniendo la adsorción de CO en la superficie. La actividad del Cu/ZnO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> fue evaluada en la WGSR obteniendo una óptima composición del catalizador preparado por el método de coprecipitación con un porcentaje de 30% de Cu y 30% d ZnO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> [10].

También estudiaron la WGSR en la reformación de un combustible usando catalizadores de de Cu/MnO para desarrollar la actividad del Cu en dicha reacción. Se obtuvo un catalizador activo Cu-Mn en la WGSR después de una alta temperatura de calcinación de 900°C que fue fácilmente reducido. El catalizador mostro una alta actividad en la WGSR en el reformado del combustible. Los resultados mostraron la fácil reducción a especies de Cu altamente dispersados que contribuyeron a una alta conversión del CO a bajas temperaturas, demás se mostró una alta conversión cuando el CO estaba en exceso [11,12].

**Flora T.T. Ng** , desarrollaron el mejoramiento de crudos pesados por via de la generación de hidrógeno in situ, en el cual el crudo es recuperado como una emulsion a través de la técnica de inyección de vapor en cuyo proceso el crudo es craqueado y mejorado en el mismo reactor; este proceso se basó en la activación del agua en una emulsión a través de la WGSR generando hidrógeno para el mejoramiento in situ usando como catalizador disperso el molibdeno en la desulfurización y mejoramiento del crudo pesado. Se observó que el hidrogeno in situ es más activo que por los componentes modelo tales como bensotiofeno y

dibensotiofeno. Sin embargo, se encontró que la actividad de este hidrógeno y el molecular es la misma en la en la desulfurización del diesel [13].

Entre los antecedentes más importante se encuentra el trabajo realizado por **Vásquez N, en 2009** en el cual se sintetizaron nanopartículas de níquel y de cobre empleando el método de reducción química, obteniendo tamaño de partículas de entre 3 y 10 nm. Además, se obtuvo una mezcla de nanopartículas Ni-Cu, sin que se formara aleación; se demostró que las nanopartículas de cobre son sensibles a la oxidación, por lo que se obtuvo óxido de cobre, como producto colateral de la síntesis.

Estas nanopartículas se utilizaron en la conversión de residuo de vacío y se logró una conversión del 40%, el hidrógeno fue generado in situ a través de la reacción de desplazamiento de agua WGSR, alimentando monóxido de carbono y vapor de agua a una presión 180 psi y temperatura de 370°C en un reactor semicontinuo donde se obtuvo mejor calidad de productos.

Las relaciones molares  $H_2O/CO$  que generaron mejor calidad de producto fueron de 1,5 y de 2.

Las nanopartículas de cobre generaron mayor conversión de 500+ en comparación a las otras nanopartículas [4].

## CAPÍTULO II

### MARCO TEÓRICO

Se estima que la FPO contiene 272.000 millones de barriles de crudo pesado, lo que la convierte en la reserva continua de petróleo más grande del mundo[1]. La Faja está dividida en cuatro zonas de exploración y producción como son Boyacá (antiguamente conocida como Machete), Junín (antes Zuata), Ayacucho (antiguo Hamaca) y Carabobo (antes Cerro Negro), como se observa en la figura. Posee un área total de 55 mil km<sup>2</sup> y un área actual en exploración de 11.593 Km<sup>2</sup>.

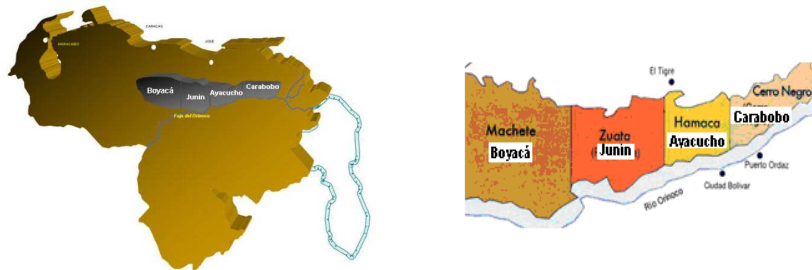


Figura 2.1. Ubicación de la Faja petrolífera del Orinoco[1,14].

Además poseemos una gran cantidad de residuos de petróleo provenientes de los procesos de destilación al vacío donde alrededor del 30% del crudo mejorado (destilado) termina como residuo de vacío que también ameritan ser convertidos a productos livianos para un mayor aprovechamiento energético de estos recursos. En la Figura 2.2 se muestra un crudo pesado donde se observa que su °API es bastante baja.



Figura 2.2. Crudo pesado [2]

## 2.1.- Residuo De Vacío

Después que el crudo es fraccionado por medio de la destilación a presión atmosférica, el producto recogido por el fondo es denominado fracción pesada del crudo, o residuo atmosférico. Este producto es un corte que posee puntos de ebullición desde 350°C en adelante. Posterior a esto y para una mejor separación y aprovechamiento, se procede a someter esta fracción a separación en una unidad de destilación que opera bajo presión de vacío obteniéndose por el fondo de esta unidad el producto denominado “Residuo de Vacío”, cuyo punto de ebullición es mayor a los 500 °C aproximadamente.

Se puede definir como residuo de vacío a la fracción de los procesos de destilación que no pudo ser destilada por haber alcanzado temperaturas cercanas a las temperaturas de craqueo [15].

Los residuos de vacío se pueden utilizar como residuales, como asfalto y se pueden convertir a productos más livianos a través de los procesos térmicos o termocatalíticos (Figura 2.3).

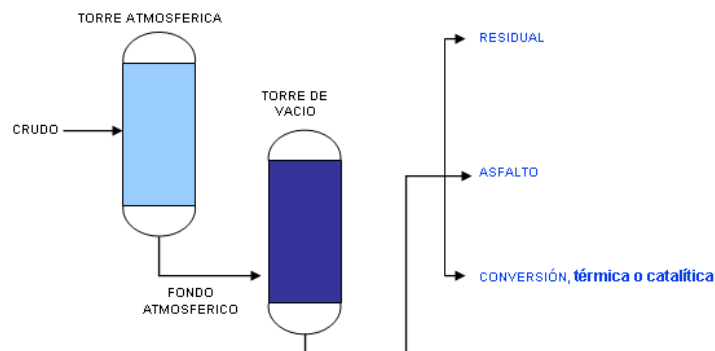


Figura 2.3. Usos del residuo de vacío [15].

En la siguiente tabla se la se muestran las propiedades de algunos residuos venezolanos.



Tabla 2.1. Propiedades de residuo de vacío de petróleos venezolanos [16]

Residuo	Rend Crudo (%V)	Gravedad (°API)	H/C	Asfalteno (%w)	CCR (%w)	S (%w)	N (%w)	V/Ni (ppm)
Tia Juana	33	8.7	1.48	12.5	21.3	3.00	0.6	669/66
Bachaquero	59	6.8	1.45	10.3	19.3	3.34	0.65	614/82
Orinoco	57	3.0	1.40	16.9	36.2	4.31	0.99	645/147

CCR: Carbon Conradson

## 2.2.- Estructuras Moleculares Que Posee Los Constituyentes De Un Residuo De Vacío

Los crudos pesados, extrapesados y los residuos de vacío están constituidos por un conjunto de compuestos orgánicos llamados saturados, aromáticos, resinas y asfaltenos; dicho grupo es conocido con el nombre de SARA los cuales poseen características químicas y físicas diferentes. A continuación se detallan las características de cada una de de estas familias de compuestos.

La estructura química de los componentes de la porción asfáltica del petróleo ha sido posible deducir la estructura química de estos componentes. Algunas de las generalizaciones más básicas incluyen el aumento de las proporciones de los heteroátomos (Nitrógeno, Oxígeno y Azufre)[4,17]. En la siguiente figura se muestran algunos ejemplos de estructuras de las fracciones SARA de un residuo de vacío.

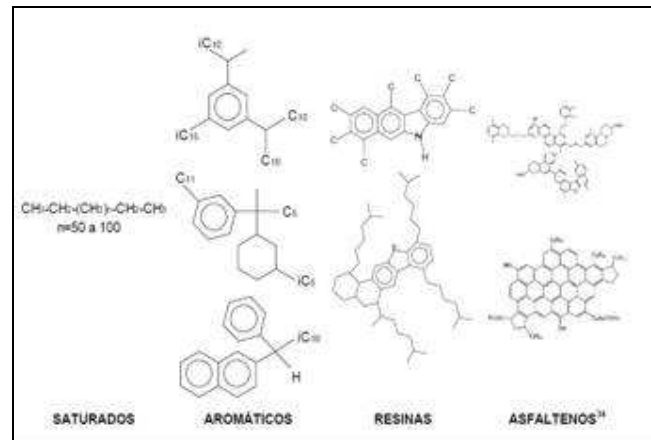


Figura 2.4. Estructuras moleculares para fracciones SARA de un residuo de Vacío[18]

### Saturados

Son aceites blancos no polares. La parte saturada del residuo de vacío, esta representada por largas cadenas alquílicas que están independientes o unidas a los anillos nafténicos. Una representación de estos compuestos se muestra en la Figura 2.5.

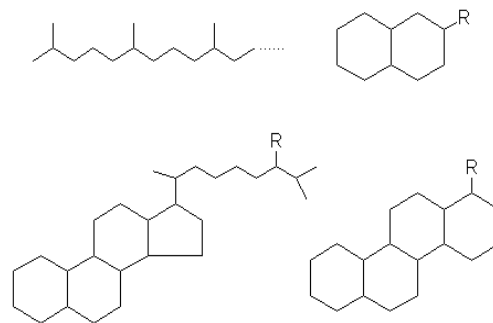


Figura 2.5. Estructura de los saturados contenidos en un crudo pesado [4].

### Aromáticos

Presentan estructuras en forma de anillo como el benceno los cuales son insaturados pero muy estables y frecuentemente se comporta como compuestos saturados. Consisten de cadenas policíclicas no polares de carbono en las que

dominan los sistemas de anillos insaturados. La fracción aromática esta representada por estructuras que tienen entre uno y tres anillos aromáticos[4]. Son líquidos viscosos de color marrón anaranjado, su estructura se muestra en la Figura 2.6.

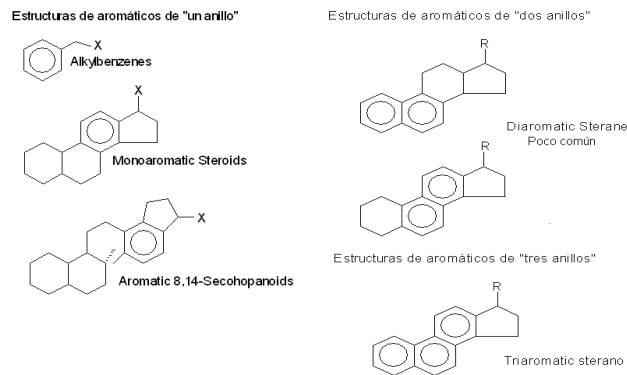


Figura 2.6. Estructura De Los Aromáticos Que Se Encuentran En El Residuo De Vacío[4]

## Resinas

Son mezclas sólidas o semisólidas de sustancias complejas que no tienen punto de fusión definido.

Las resinas son materiales muy adhesivos de alto peso molecular de color oscuro, semi-sólido o sólido. Dentro de su composición química se encuentran los heteroátomos tales como carbono, hidrógeno, nitrógeno, oxígeno y azufre cuya composición puede variar dependiendo del tipo de líquido usado para su precipitación y de la temperatura del sistema líquido.

En la Tabla 2.2 se muestra la distribución de la composición de las resinas de un crudo.

Tabla 2.2. Composición de una resina del crudo kuwaití [4].

Composición elemental (%p/p)					Relaciones atómicas			
C	H	O	N	S	H/C	O/C	N/C	S/C
79.6	9.6	4.5	4.5	6.3	1.45	-	-	0.030

La relación atómica H/C observada en la Tabla 2, es una medida de la aromaticidad de la molécula, mientras sea menor esta relación, mayor será la aromaticidad. Se sabe que la relación H/C en las resinas es mayor que en los asfáltenos, lo que es indicativo de que las resinas son menos aromáticas que estos últimos.

Además, se ha detectado que también existen grupos carbonilos como la cetona, ácidos carboxílicos, esterés y de grupos aminos. Estos grupos funcionales en las resinas son mostrados en la Figura 2.7.

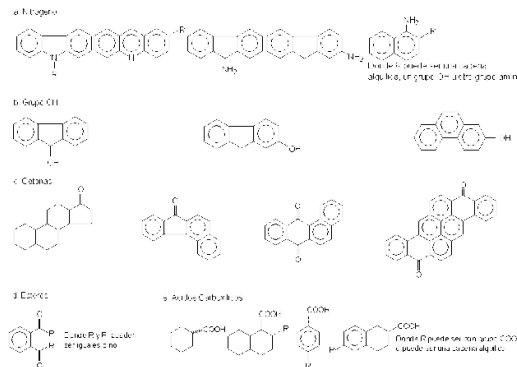


Figura 2.7. Grupos funcionales presentes en las estructura de las resinas [4]

Se ha reportado que los núcleos que forman las resinas están constituidos por 4 ó 5 anillos aromáticos. En la Figura 2.8, se muestran los núcleos más comunes observados en estructuras hipotéticas presentados en las literaturas.

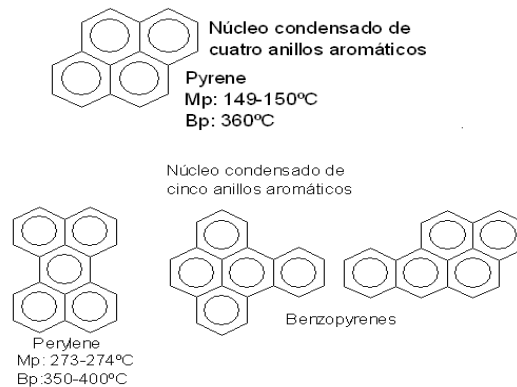


Figura 2.8. Núcleos propuestos que conforman las resinas [4].

### Asfáltenos

Los asfáltenos son la fracción más pesada del crudo y están conformados por núcleos condensados poliaromáticos, cuya unidad más pequeña está constituida por el benceno, la piridina y/o tiofeno. Son sólidos amorfos con colores que van de marrón oscuro a negro, no tienen punto de fusión definido y usualmente se expanden por causa del calor, liberando un residuo carbonizado. Los asfáltenos, además de carbono e hidrógeno también, como sistema polinuclear, presentan heteroátomos (N,O,S) y metales como vanadio y níquel principalmente.

Los asfáltenos se caracterizan por su solubilidad y se puede decir que son la parte del petróleo insoluble en n-heptano o n-pentano, solubles en solventes como el tolueno y benceno.

Pueden precipitar fácilmente debido a cambio de las variables de operación tales como temperatura y presión; esta precipitación acarrea problemas como taponamiento de pozos y durante su transporte puede provocar taponamiento de tuberías; son los causantes de la formación de coque en los procesos de conversión, así como también en la conversión de crudos y residuos puede producir la desactivación catalítica ya que puede darse deposición de sólidos en

los catalizadores [18,19]. La composición elemental de los asfáltenos obtenidos de crudos venezolanos se puede observar en la Tabla 2.3.

Tabla 2.3. Composición elemental de los asfáltenos [4].

Composición elemental (%p/p)					Relaciones atómicas			
C	H	N	O	S	H/C	N/C	O/C	S/C
84.2	7.9	2.0	1.6	4.5	1.13	0.02	0.014	0.02
83.5	8.3	1.0	1.5	2.7	1.19	0.01	0.013	0.012
84.7	8.0	0.9	1.0	5.5	1.13	0.009	0.009	0.024

Como se puede observar la relación H/C de los asfáltenos es menor que la de las resinas, indicando que estos tienen un carácter más aromático que estas últimas. Los asfáltenos poseen estructuras policondensadas más densas y más grandes que las resinas. Se ha reportado que los núcleos de los asfáltenos son combinaciones de 6 o más anillos aromáticos [4,18]. En la Figura 2.9 se muestran los núcleos posibles para este tipo de compuestos.

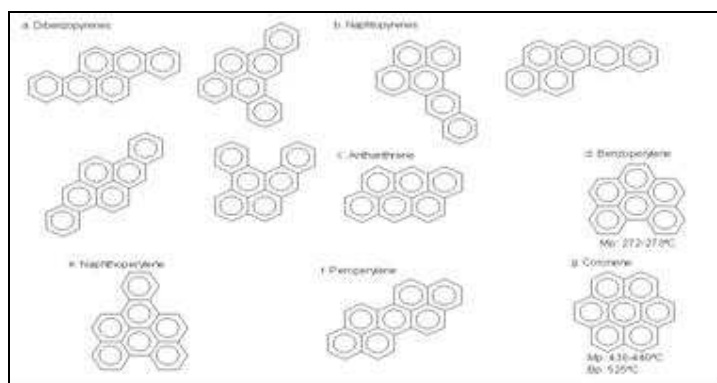


Figura 2.9. Núcleos que se presumen forman los asfáltenos [4].

La unión de estos núcleos por puentes alifáticos o la condensación de ellos le dan la forma al asfálteno. En la Figura 2.10, se muestra la estructura de un asfálteno proveniente del crudo Venezolano Merey-Mesa.

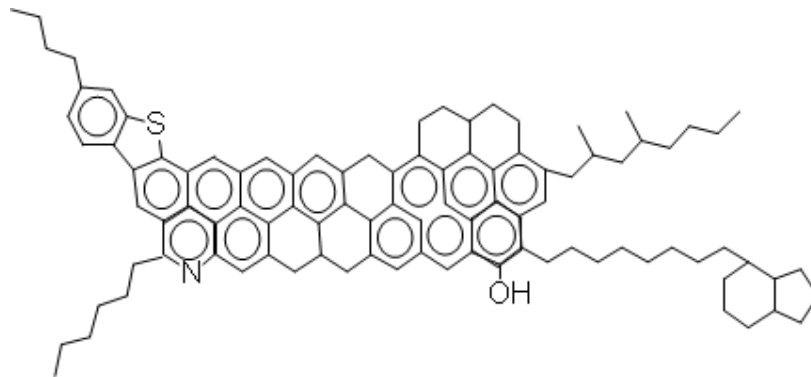


Figura 2.10. Estructura propuesta de asfálteno para crudo merey-mesa [4].

## 2.2.- Características De Un Residuo De Vacío.

Los crudos pesados extrapesados y residuos son de color negro en su totalidad; mientras que los livianos son de color amarillo, el crudo más liviano o condensado llega a tener un color blanquecino.

Los crudos tienen un olor aromático como el de la gasolina, fuerte y repugnante debido al azufre que contiene el sulfuro de hidrógeno, sus vapores son tóxicos e irritantes.

Los residuos de vacío se caracterizan por contener las moléculas más pesadas del crudo y las más difíciles de procesar o tratar; estas grandes moléculas tienden a contener compuestos poliaromáticos.

Poseen una alta viscosidad lo cual requiere temperaturas de operación severas, cuyas temperaturas deben estar cercanas a las de craqueo térmico.

Los residuos poseen altos contenidos de Carbono Conradson, que favorecen la formación de coque y también tienen altos contenidos de metales, los cuales envenenan los catalizadores [15].

Dentro de las propiedades más importantes que posee un residuo de vacío y con las cuales lo podemos caracterizar tenemos: la gravedad °API, el valor p, la

viscosidad el carbón conradson, relación C/H, destilación simulada, insolubles en tolueno y heptano y el SARA.

### 2.2.1.- Gravedad API

Los crudos livianos y medianos pueden ser menos densos que el agua y los pesados extrapesados y residuos evidentemente son más densos que el agua de allí que su densidad puede tener un valor de 0,75 a 1,1 g/cm<sup>3</sup> lo que equivale a un rango de 57,2 a 3°API.

La gravedad °API es uno de los parámetros más empleados a nivel de refinería para el manejo de crudos y de sus fracciones pesadas, llamada también masa específica, es la masa por unidad de volumen bajo condiciones de presión y temperatura específicas, generalmente presión atmosférica y temperatura de 60°F; la gravedad °API se encuentra relacionada con la densidad mediante la ecuación [20]:

$$^{\circ}API = \left( \frac{141.5}{\text{PesoEspecífico} * \frac{60^{\circ}F}{60^{\circ}F}} \right) - 131.5 \quad (1)$$

La clasificación de los crudos por rango de gravedad °API utilizada en la industria petrolera venezolana a 15,5 °C (60°F) es la siguiente[15]:

- Extrapesados menor de 16 °API
- Pesados menor de 21.9°API
- Medianos de 22 a 29.9 °API
- Livianos 30°API y mas
- Superlivianos de 40°API



### 2.2.2.- Valor P

Es un parámetro que indica estabilidad del residuo de vacío y cualquier crudo, se define como la relación entre la capacidad de peptización y floculación (precipitación) de un sistema conformado por asfáltenos y maltenos. El poder de peptización se define como la capacidad que posee un medio aceitoso para mantener los asfaltenos suspendidos y la relación de floculación es la mínima cantidad de hidrocarburos aromáticos que permite que los asfaltenos permanezcan disueltos en el medio que les rodea. Como valor mínimo de estabilidad se acepta 1,15; el valor p se calcula por medio de la siguiente ecuación [15]:

$$V_p = 1 + V_{cet} \quad (2)$$

Donde  $V_p$  es el valor p y  $V_{cet}$  es el volumen del cetano en ml

### 2.2.3.- Viscosidad

La viscosidad es la característica más importante que indica cuan fluido es un crudo y sus productos y es una medida específica de la resistencia interna para poner en movimiento un fluido por razón de la fuerza de cohesión y atracción de las moléculas (agrupamiento de moléculas), es decir indica la resistencia que opone el crudo al flujo interno.

El V50 es un parámetro que se determina con la finalidad de linealizar la viscosidad cinemática del producto, esto se debe a que la viscosidad no presenta un comportamiento lineal y por lo tanto, al momento de sumar viscosidades ocurre el problema de la suma de una variable que no es lineal, entonces, al linealizar la viscosidad se pueden sumar las viscosidades de distintas fracciones del crudo [15].

La ecuación que se utiliza para este cálculo es la siguiente:

$$V_{50} = 19.2 + 33.5 * \lg \left[ \lg(\text{viscosidad} + 0.85) + 115 * \left( \frac{T + 273}{323} \right) \right] \quad (3)$$

#### 2.2.4.- Carbón conradson

El residuo de carbón de un crudo es una propiedad que puede ser correlacionada con otras propiedades del petróleo, las pruebas de residuo de carbón son algunas veces usadas para evaluar los depósitos de tipo carbonaceo característicos de crudos, los crudos pesados y los residuos que contienen constituyentes metálicos en destilación de crudos tendrán altos residuos de carbón, los constituyentes metálicos pueden ser removidos del crudo [17].

Los constituyentes formadores de cenizas definidos en la ASTM D482-03 de compuestos metálicos o sólidos extremos, tales como polvo o los aditivos no volátiles presentes en la muestra incrementan el valor total del residuo de carbón.

Los productos del petróleo son mezclas de muchos compuestos, los cuales difieren ampliamente en sus propiedades físicas y químicas. Algunos de estos compuestos pueden ser vaporizados en ausencia de aire a presión atmosférica sin dejar un residuo apreciable. Otros compuestos no volátiles, dejan residuos carbonaceos cuando una destilación destructiva es llevada a cabo, este residuo, dejado por los compuestos no volátiles es el llamado residuo de carbón o carbon conradson.

El residuo de carbón, es una propiedad que puede ser relacionada con la gravedad °API y con el contenido asfáltico, de hecho su presencia es indicativo de lo pesado que puede ser el crudo y de su tendencia a producir gasolina [21].

#### 2.2.5.- Destilación simulada

La destilación simulada es el conjunto de métodos que utilizan la técnica de cromatografía de gases para la determinación del intervalo y distribución de

puntos de ebullición de los hidrocarburos, fracciones, productos y derivados, cuyo intervalo de ebullición esté entre  $-45$  y  $750^{\circ}\text{C}$ . Los métodos de destilación simulada, se fundamentan en la separación cromatográfica de los hidrocarburos en el orden de sus puntos de ebullición [4,17].

En la industria petrolera venezolana la destilación simulada se da a conocer por fracciones de acuerdo a cuatro intervalos de puntos de ebullición conocidas como cuatro fracciones o cortes [15].

Corte IBP 220

Corte IBP 220-350

Corte IBP 350-500

Corte IBP 500+

### **2.2.6.- Relación carbono e hidrógeno**

Los elementos químicos presentes en el coque de petróleo empleado en este estudio fueron cuantificados por análisis elemental, empleando un equipo denominado “LECO CS 600”. La determinación se realiza mediante el empleo de dos aceleradores de partícula denominados LECOCEL II y Iron Chip, los cuales son a base de wolframio y hierro respectivamente, estos aceleradores son mezclados con el material que se desea analizar y posteriormente son sometidos a un proceso de combustión, obteniéndose de esta manera el % C y % H.

En nuestro trabajo este método nos sirve para determinar los valores de los elementos carbono e hidrógeno presentes en el residuo “Merey Mesa” 480+.

## **2.3.- Procesos De Conversión De Crudos Pesados Y Residuos De Vacío.**

### **2.3.1.- Procesos de conversión.**

Son aquellos procesos en los cuales están involucrados un cambio en la estructura molecular de uno o varios de los componentes de la mezcla. Los procesos de conversión se pueden clasificar en dos categorías: a) procesos con rechazo de

carbón que se caracterizan por generar fracciones pesadas de crudo con una relación hidrógeno/carbono (H/C) menor a la de origen, b) procesos de adición de hidrógeno donde el crudo reacciona con alguna fuente externa de hidrógeno y genera un producto con una relación H/C mayor a la H/C de partida [3,17].

Los procesos de conversión o mejoramiento de crudos se clasifican en térmicos, catalíticos y termocatalíticos, resumidos en la Tabla 2.4.

Tabla 2.4. Clasificación de procesos Hidroconversión de residuos [17].

Procesos no Catalíticos	Procesos Catalíticos
Térmicos	Craqueo Catalítico fluidizado de residuo (RFCC)
Gasificación	Hidroprocesamiento
Coquización Retardada	Hidrotratamiento de lecho fijo
Coquización Continua	Hidrocraqueo de lecho fijo
Flexicoking	Hidrocraqueo de lodo
Viscorreducción	Hidrotratamiento de lecho ebullente
Desasfaltado con disolvente	Hidrocraqueo de lecho ebullente

### 2.3.2.- Procesos no catalíticos

#### Conversión térmica

La conversión térmica es uno de los más importantes procesos para la conversión de residuos. Los procesos térmicos se han utilizado desde hace mucho tiempo para el mejoramiento de crudos pesados y residuos. En estos procesos se lleva a cabo una descomposición, rearrreglo o combinación de moléculas de hidrocarburos mediante la aplicación de calor y sin la adición o intervención de catalizadores [17,22]

El craqueo térmico de crudos pesados y residuos involucra el rompimiento de moléculas grandes o de cadena larga del hidrocarburo (enlaces C-C) por vía

térmica, para producir un número de moléculas más pequeñas y por consiguiente de menor peso molecular; el proceso es espontáneo y la desintegración de los hidrocarburos no es selectiva, lo que significa que se producen moléculas con diversos los tamaños y de diferentes puntos de ebullición. Las moléculas parafínicas del hidrocarburo se rompen en el enlace C-C para formar compuestos oléfinicos ó insaturados; mientras que la ruptura en los compuestos aromáticos o nafténicos presentes en el residuo toma lugar en la cadena lateral parafínico, no en el anillo aromático.

En este proceso, ocurren paralelamente las reacciones de condensación y polimerización de las olefinas y aromáticos; sin embargo, el tipo de producto va a depender de la severidad del craqueo y la extensión de estas reacciones.

El proceso de conversión térmica o craqueo térmico se puede definir también como una descomposición térmica a altas temperaturas y se lleva a cabo a presiones relativamente moderadas, en un rango de temperaturas entre 455 - 540°C y también es llamado *coking process*, este proceso transfiere hidrógeno de las moléculas pesadas a las moléculas livianas resultando la producción de coque o carbón [3].

El residuo es donador de hidrógeno a altas temperaturas, este proceso promueve la disminución de la relación H/C a valores entre 0.5-1 que de manera significativa incrementa la formación de coque.

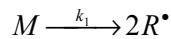
Dentro de los procesos de craqueo térmico existen métodos por rechazo de carbón como Viscorreducción, coquificación retardada y también métodos de adición de hidrógeno como hidrovíscorreducción, hidrocraqueo, entre otros.

Como ya se ha mencionado, cuando una fracción de crudo es sometida a tratamiento térmico, ocurren reacciones de craqueo, condensación y polimerización, por lo que resulta complejo representar este sistema de reacción en una sola ecuación. Se ha planteado que el mecanismo involucrado es radicales libres.

La cinética de las reacciones de craqueo térmico pueden suponerse de primer orden. Suposición más exacta en las primeras etapas del proceso, cuando las reacciones de polimerización y condensación han avanzado en menor grado.

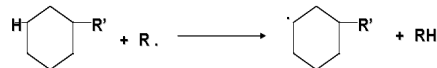
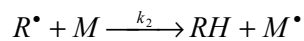
El calor de reacción es mayor a medida que aumenta el punto de ebullición de la alimentación. Las reacciones de craqueo son endotérmicas, y las reacciones secundarias (polimerización y condensación) son exotérmicas. El esquema de reacción se ilustra de una manera general en la Figura 2.11.

a) *Iniciación*

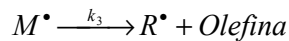


b) *Propagación*

*Transferencia en cadena*



*β- Incisión*



c) *Terminación*

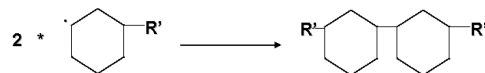
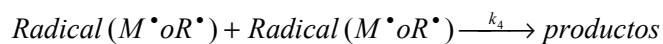


Figura 2.11. Esquema general de reacciones de craqueo térmico [15,17]

La conversión térmica se puede emplear para reducir la viscosidad, producir de coque y productos livianos como la gasolina.

## **Gasificación**

El proceso de gasificación involucra el completo craqueo de residuo a productos gaseosos debido a su incontrolada conversión selectiva de carbón, este tipo de proceso de conversión de residuo se lleva a cabo a altas temperaturas, mayores que 1000°C produciendo gas de síntesis, negro de humo y cenizas como los principales productos. Comparativamente la gasificación ha recibido la menor atención con respecto a otros procesos.

El Ciclo Combinado de Gasificación Integrada (IGCC) es una alternativa de proceso para conversión de residuos pesados y una tecnología emergente para la generación de energía o electricidad con un impacto mínimo en el medio ambiente (bajo SO<sub>x</sub> y NO<sub>x</sub>) [3].

## **Coquización retardada**

La coquización retardada ha sido seleccionada por muchas refinerías como su mejor alternativa para el mejoramiento de los productos de fondo, debido a la flexibilidad del proceso para manejar cualquier tipo de residuo. El proceso proporciona esencialmente rechazo completo de metales y carbón, generando a la vez una conversión parcial hacia productos líquidos (Nafta y diesel). En forma general, la coquización es una forma enérgica de craqueo térmico utilizada para obtener gasolina de destilación directa (nafta de coquificador) y diversas fracciones de destilación intermedia, que se utilizan como materia prima para craqueo catalítico. Por este proceso, el hidrógeno de la molécula del hidrocarburo se reduce de forma tan completa, que el residuo es una forma de carbón casi puro, denominado coque. Los dos procesos de coquización más comunes son la retardada y la continua (por contacto o líquida), que, dependiendo del mecanismo de reacción, el tiempo, la temperatura y el crudo de partida, producen tres tipos de coque: esponjoso, alveolar y cristalizado en agujas.

La selectividad del proceso en la coquización retardada depende en las condiciones de operación, principalmente presión y temperatura. Este proceso es

más costoso que el proceso de desafaltación con solvente (SDA) aunque mucho menos costoso que otros procesos térmicos. La desventaja principal de este proceso es la alta formación de coque y el bajo rendimiento de productos líquidos. A pesar de estas desventajas, la coquización retardada es el proceso más frecuentemente preferido por refinerías para el procesamiento de residuos [3,15].

### **Coquificación fluida y flexicoquificación (flexicoking)**

La coquización fluida o continua y el *flexicoking* son procesos de lecho fluidizado desarrollados por tecnología de craqueo catalítico fluidizado (FCC). Estas dos tecnologías están a la vanguardia comparadas con otras tecnologías en procesamiento de residuos; en estos procesos la circulación de coque lleva calor del quemador al reactor, donde el coque sirve como sitio de reacción para el craqueo del residuo en productos livianos [3].

La descripción del proceso de coquificación fluida se puede resumir de la siguiente manera:

Alimentación es craqueada sobre la superficie de coque fluido caliente.

Las reacciones producen coque y destilados.

Gases y carga no convertida pasan a los ciclones y luego al depurador.

El fondo del depurador es reciclado al reactor.

El tope del depurador es enviado a fraccionamiento, compresión y recuperación de livianos.

La fuente de energía es el coque caliente proveniente del calentador.

El coque frío retorna al calentador y es parcialmente quemado.

El coque se mantiene fluidizado por el vapor de despojamiento y los vapores generados [15].



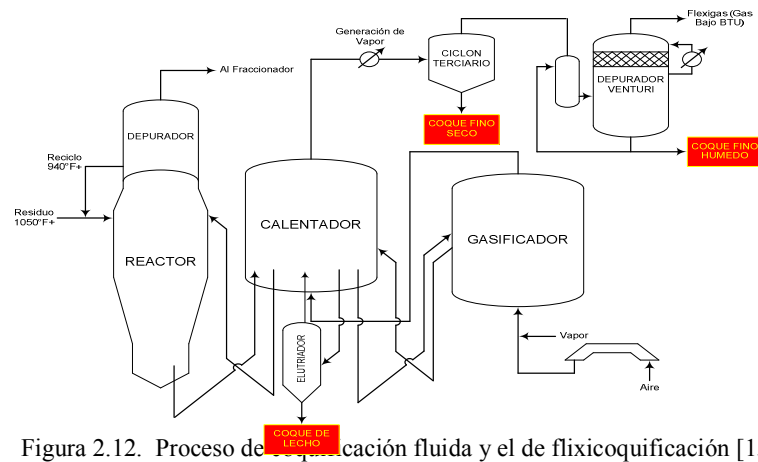


Figura 2.12. Proceso de coquización fluida y el de flexicoquificación [15].

La diferencia entre el proceso de coquización fluida y el de flexicoquificación radica en que este último contiene adicionalmente un gasificador de coque.

Las condiciones de operación de la coquización continua son temperatura en un intervalo de 480 a 565°C y presión alrededor de 0.07 bar; mientras que, el proceso de flexicoking opera entre 830 y 1000°C

La coquización continua puede tener créditos de rendimiento de líquido por encima de la coquización retardada. El tiempo de residencia más corto puede producir más altas cantidades de líquidos y menos coque, pero el producto tiene más baja calidad.

El *flexicoking* es una forma extendida de coquización continua y usa un gasificador de coque para convertir el exceso de coque a gas de síntesis, pero la temperatura (1000°C) usada es insuficiente para quemar todo el coque.

La coquización fluida es vagamente mejor proceso que la coquización retardada debido a la ventaja de un ligero mejoramiento en la producción de líquido, y adicionalmente, porque la coquización retardada tiene más alto costo de servicios y consumo de combustibles [3,15,22].

## Viscorreducción

La Viscorreducción es un proceso antiguo que puede ser aplicado para ambos residuos, atmosférico (AR) y de vacío (VR) e incluso en el campo de desafaltación con solvente (SDA), el cual tiene una ligera descomposición térmica o mejoramiento en viscosidad; es un proceso de craqueo térmico moderado que reduce la viscosidad del residuo donde las moléculas de mayor peso molecular se convierten a unas de menor peso molecular. Una aplicación común es para reducir la viscosidad a lo largo del craqueo térmico, lo que permite minimizar el combustible mientras se produce los destilados livianos adicionales; reduce el consumo de diluyente mezclado con el residuo para producir combustible líquido residual.

La viscorreducción es un proceso en el cual la corriente de residuo es calentado en un horno a 450-500°C y después es craqueado durante un corto y específico tiempo de residencia, para evitar las reacciones de coquificación bajo cierta presión y moderadas condiciones de temperatura. El producto craqueado deja la zona de reacción, después de que la conversión deseada es alcanzada y luego es apagada con gasóleo para finalizar la reacción y prevenir la formación de coque.

En general la viscorreducción es usada para aumentar el rendimiento neto de destilados en refinería [3,17,22]

#### **Desafaltacion con solvente (sda)**

Los residuos poseen alto contenido de asfáltenos y pueden ser desafaltados con solventes por un proceso de separación. La desafaltación con solventes (SDA) es el único proceso de separación en el cual el residuo es separado por peso molecular (densidad) en lugar de hacerlo por punto de ebullición, este proceso produce en petróleo desafaltado con un bajo contaminantes (DAO), rico en moléculas de tipo parafinas y tiene la ventaja de ser un proceso de bajo costo.

En el proceso de SDA la alimentación es mezclada con un solvente parafínico liviano (propano, butano, pentano o n-heptano), donde el crudo es solubilizado con dichos solvente. La resina precipitará fuera de la mezcla de alimentación como asfáltenos. La separación de la fase DAO y la fase resina ocurre en el

extractor, este es diseñado para separar eficientemente las dos fases y minimiza el arrastre de contaminantes en la fase DAO.

La composición y presión de solvente constantes una temperatura inferior en el extractor aumenta el rendimiento del DAO y disminuye la calidad. Mientras que, un aumento en la producción del solvente DAO se mantiene constante y mejora el grado de separación de los componentes individuales y los resultados en la recuperación de una mejor calidad de DAO; el solvente recuperado bajo bajas presiones de los despojadores es condensado y combinado con el solvente recuperado bajo altas presiones del separador DAO el cual es recirculado.

El DAO es normalmente usado como alimentación en los procesos FCC e hidrocrqueo debido al bajo contenido de metales (Ni+V) [3].

## **2. 4.- Procesos Catalíticos De Conversión De Residuos**

### **2.4.1. Craqueo catalítico fluidizado de residuo (RFCC)**

El craqueo catalítico fluidizado FCC es una propuesta idónea establecida para convertir significantes porciones de las fracciones más pesadas de crudo a gasolinas de alto octanaje. El craqueo catalítico fluidizado de residuo RFCC es una extensión de la tecnología convencional de FCC que fue desarrollada desde comienzos de 1980 y ofrece mejor selectividad hacia gasolinas de mejor calidad.

Con el fin de controlar el balance de energía y recobrar parte del calor por la producción de vapor, el proceso de RFCC incluye en el diseño dos etapas de regeneración, combinando control de temperatura y enfriando el catalizador. Las propiedades de los catalizadores juegan también un papel muy importante en la resistencia del material que contiene y en la deposición de carbón, con respecto a esto las estructuras de catalizadores poros limitan la difusión de residuos en algunos sitios catalíticos. Los catalizadores usados en RFCC son matriz de ácidos como zeolitas cristalinas de aluminosilicato.

La mayor limitación del proceso de RFCC es que necesita buena calidad de la alimentación (alta relación H/C y bajo contenido de metal), lo cual evita la alta

producción de coque, alto consumo de catalizador; por lo tanto este proceso puede tratar solo residuos atmosféricos que contienen bajas cantidades de metales, sulfuros y carbón. Sin embargo, este tipo de alimentaciones están limitadas en las refinerías, además el crudo del cual se derivan es de alto valor agregado [3,15,22].

#### **2.4.2.- Procesos de hidroconversión**

Son todas aquellas tecnologías de hidrocrqueo catalítico de crudos pesados y residuos, este proceso requiere calor, catalizador y adición de hidrógeno y tienen por objetivo craquear los hidrocarburos de alto peso molecular para obtener moléculas más livianas. Se verifican principalmente dos reacciones: craqueo e hidrogenación moderada. Adicionalmente, las reacciones de polimerización y condensación ocurren de manera limitada en proporciones mínimas.

#### **2.4.3.- Procesos de hidrotratamiento**

Es un tipo de proceso de hidroconversión específico que tiene como finalidad particular eliminar el contenido azufre y otros metales presentes en el hidrocarburo.

El hidrotratamiento catalítico (HDT) es capaz de tratar cargas con diversos contenidos de azufre y metales con la incorporación del hidrógeno y contacto de la carga con un catalizador adecuado.

Se puede definir el hidrotratamiento como todo proceso catalítico en el que están involucradas las siguientes reacciones:

- Hidrodesulfuración (HDS)
- Hidrodesnitrogenación (HDN)
- Hidrodesmetalización (HDM)
- Hidrodesaromatización (HDA)
- Hidrodesintegración (HDC)

Entre las tecnologías de hidroconversión e hidrot ratamiento se encuentran descritas anteriormente en la Tabla 4.

#### **2.4.4.- Hidroprocesamiento de residuos.**

El hidroprocesamiento es la combinación de los procesos hidrot ratamiento (HDT) e hidro craqueo (HCR) en el cual la alimentación del residuo es tratada a bajas temperaturas pero a altas presiones con o sin catalizador. Muchos de los procesos de hidroconversión requieren catalizador excepto algunos de ellos tales como Viscorreducción.

Existen procesos catalíticos en lecho fijo tales como: Proceso de desulfuración de residuales atmosféricos y de vacío. (RDS/VRDS), Proceso *Hyvahl*, Hidro craqueo de residuos y procesos catalíticos de lecho ebulente como H-Oil process, así como también hidroprocesamiento de slurry residuos [3].

#### **2.4.5.- Proceso de hidroviscorreducción (HYCAR).**

Este es un tipo de proceso no catalítico el cual está basado en la Viscorreducción que también involucra tratamiento con hidrógeno a moderadas condiciones. Este proceso es realizado en tres reactores:

- I) Viscorreducción: este reactor usa un leve proceso térmico en presencia de hidrógeno
- II) Desmetalización: para remover metales contaminantes antes del hidro craqueo
- III) Hidro craqueo: este reactor puede emplear económicos catalizadores (CoMo) para remover metales y para el craqueo de la molécula compleja del residuo [3].

#### **2.4.6.-Aquat ermolisis**

Este proceso se realiza antes de sacar el crudo pesado del pozo, se inyecta vapor al pozo, el vapor puede reducir la viscosidad del crudo pesado a través de reacciones químicas que ocurren entre el vapor y el crudo, esta interacción ocurre a altas temperaturas y presiones [23]. En el proceso de inyección de vapor la viscosidad es reducida de acuerdo con las propiedades características temperatura- viscosidad del crudo, generando una caída en la resistencia al fluido al pasar través de los poros del reservorio, incrementando de esta manera el rendimiento y la velocidad de producción, este vapor puede reducir la viscosidad del crudo pesado y facilita así su transporte [17].

La diferencia entre de la aquatermólisis y la hidrotermólisis es que esta ultima es con la interacción directa de hidrógeno mientras que la acuatermólisis es con inyección de vapor al pozo. Hayne usó el término “aquatermolisis“ para describir las interacciones entre el agua a altas temperaturas y altas presiones con los componentes reactivos del crudo pesado y arenas bituminosas con el fin diferenciarlo del proceso denominado “hidrotermólisis” el cual está asociado a la interacción del hidrógeno con el crudo a elevadas presiones y temperaturas [24].

#### **2.4.7.- Vapocraqueo catalítico (VCC)**

Es un proceso de conversión moderada de residuos de destilación atmosférica o de vacío y también de crudos pesados en donde la generación de hidrógeno se realiza a bajas presiones a través de la disociación catalítica del agua o por medio de la hidrogenación de la misma carga. El proceso de Vapocraqueo se basa en reacciones de rompimiento de enlaces C-C por vía térmica y se lleva a cabo con vapor de agua y en presencia de catalizadores.

Se supone que el Vapocraqueo catalítico es la suma de varios procesos químicos que ocurren en el sistema [17]:

1. Craqueo térmico (*termal cracking*), es decir, rompimiento de los enlaces C-C por vía térmica.

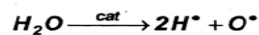
2. Reformado catalítico selectivo con vapor de agua (*catalitic selective steam reforming*).
3. Deshidrogenación de hidrocarburos o generación de olefinas.
4. Transferencia de hidrógeno.

Dado que las condiciones de operación de VCC resultan ser muy próximas a las de Viscorreducción se logra una conversión más profunda de este proceso al incorporar catalizador y vapor de agua, por lo que se puede considerar que el Vapocraqueo catalítico es una versión catalítica de la Viscorreducción que opera en presencia de vapor de agua. Los pasos catalíticos fundamentales en el esquema de reacción del craqueo térmico dentro del proceso de Vapocraqueo son primero disociación catalítica del agua en radicales hidrógeno y oxígeno, el segundo corresponde a la saturación de radicales orgánicos por los radicales hidrógeno y de esta forma se retardan o evitan las reacciones de condensación que conducen a la formación de coque; el último paso corresponde a la formación de CO y CO<sub>2</sub> por reacciones de oxidación semejantes a las de reformación catalítica selectiva que es una reacción de hidrocarburos livianos con vapor de agua en presencia de catalizadores.

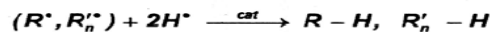
**Craqueo Térmico:**



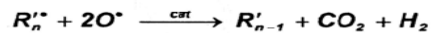
**Disociación Catalítica del Agua:**



**Saturación de radicales libres orgánicos por radicales**



**Oxidación:**



**Condensación:**



Figura 2.13. Esquema de reacción de vapocraqueo catalítico [25]

Las condiciones de operación del Vapocraqueo Catalítico son temperaturas de 400-460 °C y presiones de 100-120 psig con un porcentaje en peso de vapor respecto a la carga mayor de 15% y un catalizador soluble en la carga mostradas en

la Tabla 5. El esquema de reacción del proceso de vapocraqueo catalítico es mostrado en la Figura 2.13.

Tabla 2. 5. Condiciones de operación típicas de Vapocraqueo Catalítico [25]

Variables de operación	Valores típicos
Temperaturas (°C)	400-460
Presiones (psig)	100-200
%Vapor respecto a la carga	<15
Catalizador	Preparado a partir de precursores Catalíticos solubles en la carga.

#### 2.4.8.- Proceso de aquaconversión

Es una tecnología de PDVSA para convertir crudos pesados, extrapesados y residuos. En producción se utiliza para producir crudo sintético, eliminando el uso de crudo liviano como diluyente, en refinerías para incrementar conversión en viscorreductoras. Este proceso es un vapocraqueo termocatalítico que produce una conversión moderada de residuos en presencia de catalizador y vapor de agua [3].

Las condiciones de operación son muy cercanas a las de viscorreducción; se puede decir que la aquaconversión es otra extensión del proceso de Viscorreducción. La aquaconversión también es un proceso catalítico el cual consiste en usar catalizador en modo *slurry*, donde la viscorreducción es modificada por la introducción de catalizador en la alimentación con vapor de agua, la presencia del catalizador soluble en el crudo y el agua previene la formación de coque y la deposición de sedimentos que a menudo ocurren durante la viscorreducción [3] en este proceso el catalizador es usado como un soporte o mezclado directamente con la alimentación. El rol del catalizador es mejorar la disociación de agua para liberar iones hidrógeno ( $H^+$ ) los cuales son consumidos en el hidrogenación. Las condiciones de operación lo hacen un proceso económicamente atractivo para muchas refinerías [26]



La principal estrategia del proceso de aquaconversión es el mejoramiento de crudos pesados extrapesados y residuos, este proceso es usado para transformar estos crudos pesados en un crudo transporTabla y comercial sintético esTabla. Esta tecnología de conversión termocatilítica ha sido desarrollada por PDVSA-Intevep. Una de las ventajas de este proceso es que no produce ningún producto sólido como el coque ni requiere hidrógeno ni equipos de alta presión ya que se trabaja a presiones relativamente bajas.

Este puede implementarse en el área de producción y así la necesidad de diluyente y transporte a largas distancias es eliminada. La aquaconversión fomenta el máximo nivel de conversión entre la especificación de estabilidad por la adición de catalizador homogéneo en presencia de vapor de agua. En este proceso la incorporación de hidrógeno es mucho más baja que en la hidroconversión profunda con alta presión parcial de hidrógeno. Sin embargo, es bastante alto para saturar los radicales libres formados en el proceso térmico que podrían llevar a reacciones de polimerización que forman asfáltenos y causan problemas de estabilidad. En la Figura 2.14 se muestran los costos de operación de algunos procesos [3, 15].

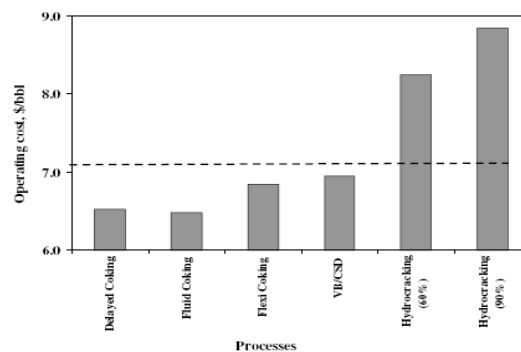


Figura 2.14. Costos de operacion de algunos procesos [3]

## 2.5.- Producción De Hidrógeno

El hidrógeno no se puede encontrar libre en la naturaleza, el esta unido a otros átomos como carbono y oxígeno formando compuestos como los hidrocarburos y el agua.

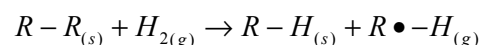
Para obtenerlo es necesario separarlo de estos compuestos lo cual implica aplicar procesos de naturaleza endotérmica es decir que se requiere del suministro de energía.

Actualmente, el interés mundial por el hidrógeno como fuente de energía alternativo ha ido creciendo progresivamente, además de esto el hidrógeno también es utilizado por muchas industrias como la petrolera, química y electroquímica, como combustible de algunos automóviles y para proveer electricidad. Debido al alto consumo de hidrógeno se promueve por ser de interés mundial el desarrollo de métodos y tecnologías para la obtención de hidrógeno a partir de distintas fuentes entre ellas el petróleo, metano, agua; de allí la producción de hidrógeno a partir de la reformación con metano o de hidrocarburos con vapor de agua. También se puede producir hidrógeno por electrólisis del agua también conocida como disociación, a partir de biomasa y por gasificación; donde el 80% de la producción mundial de hidrógeno se obtiene a partir de la transformación de gas natural mayoritariamente por metano  $\text{CH}_4$  y petróleo como materias primas [27].

### 2.5.1.- Gasificación de carbón

La gasificación de carbón es un proceso en el cual el carbón sólido es llevado a gas de síntesis, es decir es gasificado mediante reacción controlada con agua dióxido de carbono y oxígeno, este proceso es bastante complejo por la diversidad de reacciones que se llevan a cabo durante el proceso.

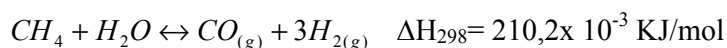
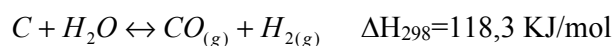
Generalmente, la gasificación presenta dos etapas siendo la primera una pirólisis instantánea que se produce justo en el momento en que entra el carbón al reactor debido a la alta temperatura a la que esta opera, aproximadamente  $1200^\circ\text{C}$ , en esta etapa el carbón sufre cambios en su estructura molecular y desprende sus componentes volátiles, también se forman compuestos de pesos moleculares altos como la brea.



Donde R es el policondensado aromático, R• los volátiles y el H<sub>2</sub> proviene del craqueo térmico.

La segunda etapa de este proceso es la gasificación total donde el carbono reacciona con el agente oxidante agua, oxígeno o dióxido de carbono produciendo gases que interactúan con el sólido generando así el gas de síntesis y pequeñas cantidades de metano nitrógeno y compuestos sulfurados.

La gasificación de carbón con vapor de agua es un proceso bastante complejo y endotérmico donde se supone se dan las siguientes reacciones:

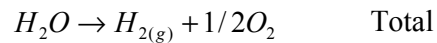
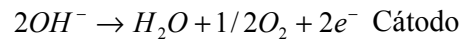


La gasificación de Biomasa es la transformación de desechos de materia vegetal, biológicos y orgánicos en gases con altos contenidos de hidrógeno [27].

### 2.5.2.- Electrólisis del agua

Esta reacción para producir hidrógeno se lleva a cabo en una celda electrolítica, proceso electroquímico generador de sustancias por la acción de un flujo de electrones suministrado por una fuente e voltaje externa (electricidad) este hidrógeno tiene la ventaja de ser muy puro con un grado de pureza de aproximadamente 99%*m*. Sin embargo, tiene la desventaja del alto costo de la electricidad que hay que suministrarle para producir dicha reacción.





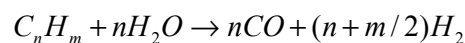
La electrólisis del agua se utiliza cuando se desea hidrógeno de alta pureza para pequeñas aplicaciones y aporta aproximadamente un 4% de la producción de hidrógeno a nivel mundial [27].

### 2.5.3.- Reformación catalítica con vapor de agua (catalytic steam reforming)

Es una reacción de hidrocarburos livianos con vapor de agua en presencia de catalizadores, este proceso es fuertemente endotérmico, donde se requiere suministro de energía, se emplea en la producción de hidrógeno y en la obtención de gas de síntesis CO y H<sub>2</sub> en la industria petroquímica.

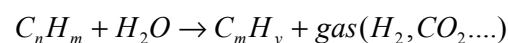
La reformación catalítica con vapor de agua se puede clasificar en dos tipos, reformación total y parcial también llamada selectiva.

En la reformación total la alimentación que es generalmente gas natural y/o nafta es completamente gasificada a hidrógeno y monóxido de carbono siguiendo la reacción [17]:



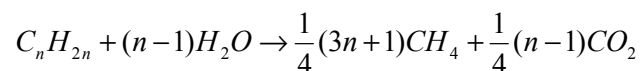
Esta reacción es una de las vías para la producción de hidrógeno mediante reformación catalítica con vapor de agua.

En la reformación selectiva, solo parte del hidrocarburo, generalmente los alquilaromáticos, son transformados por el vapor de agua a hidrógeno y dióxido de carbono y a compuestos aromáticos de menor peso molecular que los de la carga de alimentación y es representada por la siguiente reacción:

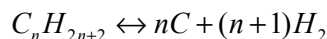
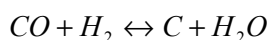
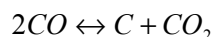
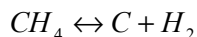


La ruptura selectiva del enlace C-C por el vapor de agua y el catalizador requiere que en la molécula existan enlaces C-C bien diferenciados esto implica que los grupos alquílicos de los hidrocarburos aromáticos sean los que principalmente se transforman por acción del vapor de agua y el catalizador debido a esto la reformación catalítica selectiva también es llamada desalquilación con vapor de agua [3,7].

Los productos son controlados por la termodinámica de la reacción, cuando se trabaja alrededor de 1200°K el producto principal es hidrógeno; mientras que, cuando se trabaja a aproximadamente 600°K la producción de metano es favorecida, la reacción para la producción de metano es la siguiente:



Las reacciones que participan durante la reformación catalítica con vapor de agua para la formación de coque son las siguientes:



La operación a altas temperaturas genera severos problemas, el mayor de ellos es la formación de coque, así como también la desactivación del catalizador empleado, estas reacciones están en equilibrio y la formación de coque se favorece a altas temperaturas dependiendo de las características de la alimentación, produciendo rápidamente una desactivación del catalizador y taponamiento del reactor debido a la formación de coque [28]

En estudios realizados por Rostrup-Nielsen [29] se compararon la reformación catalítica con vapor de agua, la hidrogenólisis y la reformación de carbono en catalizadores de níquel modificados por la adsorción de azufre y aleaciones de

cobre, y se obtuvieron como resultados que las velocidades de reacción de la reformación catalítica con vapor de agua y la hidrogenólisis fueron muy similares. Se evidenció que el control de las mismas dependen de las modificaciones del azufre y cobre utilizados. Para la formación de carbón los requerimientos son mayores por lo que es posible disminuir la formación de carbón por la adsorción de azufre y también por las formaciones pequeñas aleaciones o ligaduras de cobre, sin embargo el cobre tiene influencia en la estructura electrónica del níquel promoviendo la formación de carbón cuando la concentración de cobre es pequeña.

En la reformación catalítica selectiva con vapor de agua ocurre también la reacción de desplazamiento de agua.

#### 2.5.4.- Reacción de desplazamiento de agua (water gas shift reaction)

Esta reacción se lleva a cabo en el proceso por la combinación de monóxido de carbono y vapor de agua. Cabe destacar, que es importante garantizar que el vapor de agua debe permanecer sobrecalentado ya que si se alimentan gotas de líquido se puede producir arrastre de residuo hacia las corrientes aguas abajo del reactor.

La reacción de desplazamiento de agua se encuentra representada por la siguiente reacción:



Es conocida como “ Water gas shift reaction”(WGSR) es exotérmica y produce hidrógeno *in situ*, el cual es mas reactivo que el hidrógeno molecular suministrado por vía externa[5,6].

Los procesos para la generación de hidrógeno utilizan carbón, energía hidráulica, eólica biomasa y nuclear como fuentes de energía, sin embargo, con la reacción

de desplazamiento de agua WGS la producción del hidrógeno *in situ* se da de una manera fácil con bajos costos de producción.

La reacción comienza cuando la temperatura alcanza 200°C, y la conversión de CO decrece con el incremento de la temperatura, esta reacción es gobernada por la cinética y el equilibrio termodinámico, pero la conversión es mejorada manteniendo una relación baja de CO y vapor de agua. Sin embargo, el rendimiento de la reacción no varía a relaciones menores de  $\frac{1}{4}$  [30]. La reactividad del hidrógeno va a depender del contenido de agua presente en la reacción, con una relación óptima  $H_2O/CO$  de 1.35 [5]. La reacción es favorable a partir de los 340°C y relaciones molares menores a 2 donde se incrementa la conversión de CO y se maximiza la cantidad de producción de hidrógeno. Además se dice que el hidrógeno que es producido “*in situ*” es siete veces más activo que el generado “*ex situ*” [5]. Sin embargo, se recomienda mantener una relación de  $H_2O/CO$  entre 1.5 y 2 en cuyas relaciones según trabajo realizado por Vásquez se alcanzó mayor conversión de residuo [4].

La función de la reacción WGS en este tipo de proceso es aumentar la concentración de  $H_2$  y disminuir la concentración de CO. Para alcanzar conversiones lo más próximas al equilibrio, esta reacción suele llevarse a cabo en dos etapas, a alta y baja temperatura, con una refrigeración intermedia. Al tratarse de una reacción exotérmica, su empleo en un proceso global para la obtención del  $H_2$ , además de reducir la concentración de monóxido de carbono, mejoraría el balance energético del proceso en comparación a otro tipo de sistemas.

#### **2.5.5.- Reacciones en paralelo producidas en el proceso de conversión de residuo**

1.  $CO + H_2O \leftrightarrow CO_2 + H_2$
2.  $C_nH_m + H_2O \leftrightarrow CH_4 + CO_2$
3.  $C_nH_m + H_2O \leftrightarrow C_mH_y + gas(H_2, CO, CO_2...)$
4.  $CO + 3H_2 \leftrightarrow CH_4 + H_2O$
5.  $CO + H_2O \leftrightarrow CO_2 + H_2$

Además de estas reacciones cabe decir que, la selección y empleo de catalizadores para que el producto de estas reacciones se dé en mayor cantidad y se produzca más rápidamente juega un papel muy importante en el proceso.

## 2.6.- Nanopartículas como Catalizadores

Los catalizadores son sustancias o mezcla de sustancias que incrementan la velocidad de las reacciones químicas sin modificar los factores termodinámicos presentes en la reacción, lo hace disminuyendo la energía de activación de la reacción e incrementando la velocidad de reacción.

La presencia de un catalizador en una reacción modifica la rapidez de la reacción química, sin que esta se consuma o sufra algún cambio químico, es decir al final de la reacción el catalizador no pierde su masa ni se alteran sus propiedades físicas o químicas [31].

En la Figura 2.15 se muestra la energía de activación cuando se usa o no catalizador en una determinada reacción.



Figura 2.15. Energía de activación de una reacción catalizada y no catalizada [31]



Existen varios tipos de catálisis, la homogénea donde los reactivos, los productos y el catalizador se encuentran en la misma fase, la heterogénea donde el catalizador, los reactivos y los productos se encuentran en fases diferentes. Generalmente, el catalizador es sólido, los reactivos y productos se encuentran en fase líquida o vapor. Se puede decir que la catálisis dispersa es cuando los reactantes se encuentran ya sea en fase líquida o en fase vapor, pero el catalizador se encuentra disperso o suspendido en una solución antes de ser alimentado al reactor, los niveles de dispersión del catalizador promueven la adición de hidrógeno a la carga.

Las nanopartículas resultan ser catalizadores dispersos con gran potencial debido a su pequeño tamaño ya que poseen de un alto contenido de sitios activos en la superficie.

### **Nanopartículas**

Se pueden definir como pequeñas partículas aisladas de un determinado material, cuyo tamaño se encuentra entre 1 a 50 nanómetros (nm). Por lo que estas pueden estar dispersas en toda la carga del residuo, además que la fase activa del catalizador se encuentra en toda su superficie, ofreciendo así un mejor contacto entre el catalizador y la carga [32].

Los nanomateriales por presentar una superficie elevada respecto a su volumen poseen una mayor reactividad para su ampliación en la catálisis. Debido al área superficial que poseen y a la estructura de poros, se consigue aumentar la actividad catalítica, así como la selectividad. Además, el uso de nanopartículas en catálisis reduciría la demanda de los metales del grupo del platino, cuyo uso se ha convertido en un problema debido a la limitada disponibilidad [33,34]. Como es reportado en la literatura las nanopartículas presentan una apreciable y significativa fracción de sus átomos en la superficie, varias propiedades de los materiales micrométricos y partículas micrométricas dependen fuertemente del área superficial, la actividad química de un catalizador es proporcional al área

superficial específica por unidad de volumen por lo que las nanopartículas de áreas elevadas pueden funcionar como catalizadores eficientes, esto no significa que la actividad catalítica sea necesariamente proporcional al área superficial de las nanopartículas.

Estas nanopartículas metálicas también pueden comportarse como coloides o usarse en dispersión coloidal en la que se encuentran presentes dos fases una continua generalmente líquida y otra dispersa constituida por nanoestructuras metálicas sólidas; por estas características pueden emplearse en diversidad de procesos.

En trabajo realizado por Vásquez en el 2009 se evidenció que la mayor conversión alcanzada del residuo Merey Mesa 500+, usando la WGS se produjo en presencia del catalizador de nanopartículas de Cu metálico dispersas en fase oleosa que se muestra en la Figura 2.16, sin embargo, las nanopartículas de Ni y Ni-Cu arrojaron comportamientos similares.

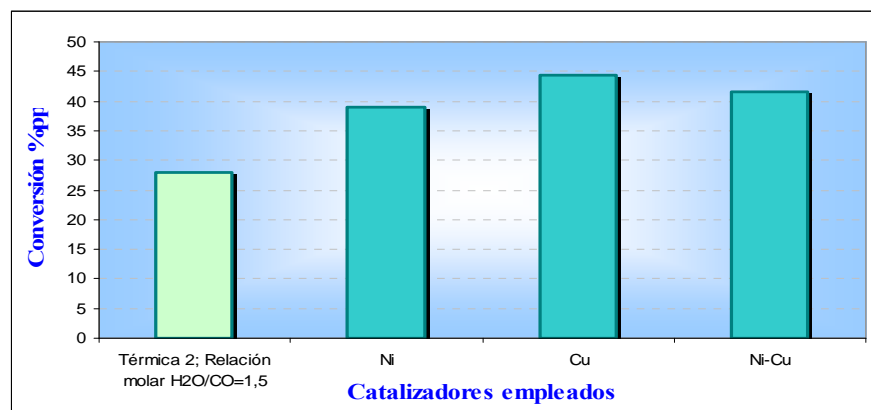


Figura 2.16. Conversión 500°C+ del producto de fondo en función del sistema catalítico, a 370°C, 180 psig, 20 min. y H<sub>2</sub>O/CO=1,5 [4].

Al analizar la grafica, se puede inferir que el cobre produce más hidrógeno que los demás catalizadores empleados en el estudio. En la literatura (Yue Li, 2000) [8] se ha reportado que el cobre tiene una actividad catalítica muy baja comparada con el

níquel, aunado a ello, el níquel es el catalizador típicamente utilizado en la reacciones de hidrogenación de hidrocarburos, por ser el promotor por excelencia de este tipo de reacciones. Este comportamiento podría ser atribuido a una o más de las siguientes razones: i) el catalizador de cobre formado *in situ* es más activo que el catalizador de níquel, ii) el cobre en estado metálico es más activo en la reacción de desplazamiento de agua que el níquel metálico, generando más hidrogeno en el medio y iii) la complejidad de la alimentación es beneficiosa para el cobre.

A grandes rasgos en el sistema se están llevando a cabo tres reacciones: i) reacción de desplazamiento de agua, ii) reacción de craqueo de los enlaces C-C y iii) reacciones de hidrogenación de los fragmentos carbonáceos. El níquel posee alta actividad, ya que puede llegar ser una catalizador bifuncional con las propiedades craqueante-hidrogenante, además en los sistemas en los cuales se emplea la reacción de desplazamiento de agua como generadora de hidrógeno *in situ*, para determinadas reacciones de hidrocarburos, se ha reportado (Zhang, 1994) [35] que el níquel es más activo a temperaturas por encima de 300°C y el cobre lo es para las mismas reacciones a temperaturas alrededor de los 300°C.

De acuerdo a ello, surge la siguiente incógnita: ¿Por qué el níquel generó menor conversión que el cobre?, para responder este planteamiento es necesario resaltar: i) que todas las reacciones reportadas en la literatura se han llevado a cabo con moléculas sonda, ninguno de los sustratos a convertir han poseído la misma complejidad que la carga empleada en este trabajo y ii) según la literatura la mayoría de las reacciones que involucran la reacciones de desplazamiento de agua emplean los catalizadores en su forma oxidada, no se ha reportado el uso de catalizadores donde los metales estén en estado de oxidación cero [4].

## **CAPÍTULO III**

### **METODOLOGÍA EXPERIMENTAL**

#### **3.1.- Revisión Bibliográfica Del Tema En Estudio**

En la primera fase de este trabajo especial de grado se realizó una revisión bibliográfica de todos aquellos temas que tenían que ver o involucraban este trabajo, así como de trabajos realizados que tuvieran alguna conexión con éste o que sirvieran de ayuda para lograr los objetivos planteados.

#### **3.2.- Montaje, Acondicionamiento Y Puesta A Punto De La Miniplanta De Conversión De Residuo De Vacío**

##### **Diagrama de flujo de proceso**

Se estudiaron las fases del proceso que debería tener la miniplanta de conversión de residuo de vacío, la cual consistió en cuatro secciones: alimentación, reacción, separación y neutralización. Luego se procedió a la realización del diagrama de flujo del proceso (Figura 3.3).

##### **Inventario de equipos**

Para dicho montaje se procedió a la búsqueda de materiales tales como equipos, instrumentos y accesorios necesarios para el funcionamiento de dicha miniplanta; luego se procedió al ensamblaje de la miniplanta acondicionándola en el espacio dado y posicionando los equipos lo más óptimo posible.

Se estudió la seguridad en la miniplanta de conversión y se tomaron en cuenta las normas de seguridad en la operación de la planta, se colocó una válvula de alivio en la sección de evaporación de agua, debido a que la válvula antes del punto de mezcla de los gases se mantenía cerrada para generar el vapor de agua antes de arrancar las pruebas.

Se realizó un estudio de alivio y se realizó la instalación de válvulas de alivio y tuberías, según criterios de descarga a la atmósfera contemplados en las normas: PDVSA MDP-08-SA-03 Dispositivos de Alivio de Presión, MDP-08-SA-05 Instalación de Válvulas de Alivio de Presión, MDP-08-SA-04 Procedimientos para Especificar y Dimensionar Válvulas de Alivio de Presión y MDP-08-SD-01 Sistemas de Disposición.

En la parte de alimentación de la miniplanta se utilizaron dos bombonas y dos electroválvulas de nitrógeno y monóxido de carbono respectivamente; además para generar el vapor de agua se utilizó un pequeño tanque, un evaporador y una manta de calentamiento. Se utilizó un reactor tipo *batch*, dos separadores, una válvula controladora de presión, controladores, medidores de flujo y otros accesorios e instrumentos que se nombran más adelante en la lista de equipos.

Se colocaron varios sensores de temperatura a lo largo de la tubería de vapor y justo en la entrada del reactor para asegurarse que el vapor entrase sobrecalentado al reactor.

Se verificaron los rangos de operación de los diferentes equipos para garantizar las condiciones de operación del proceso. Se revisó el buen funcionamiento de las válvulas y equipos, haciéndoles mantenimiento para el arranque de la planta.

### **Limpieza y mantenimiento de la miniplanta**

Antes de cada prueba se realizó mantenimiento preventivo o correctivo a todas las instalaciones o sistemas de la planta, con el fin de restablecer y conservar sus condiciones operacionales, de acuerdo a la norma PDVSA SI-S-21 Revisión Pre-arranque (2007), la cual aplica para toda unidad de procesos que haya estado fuera de servicio por un tiempo prolongado, y tenga potencial de afectar la seguridad del proceso, la salud del personal y el ambiente.

Se llevó a cabo la limpieza de todos los equipos y tuberías con solvente, se repusieron los insumos necesarios para su operación y se cambiaron los sellos metálicos o plásticos y las conexiones defectuosas.

Se verificó la continuidad de las líneas y la hermeticidad de todos los equipos y componentes de la planta. Para ello se pasó una corriente de nitrógeno a través de los mismos, y se mantuvo la presión en un valor 10% mayor al de operación de la planta por un tiempo prolongado. Estas pruebas de fugas se consideraron satisfactorias ya que la presión total no disminuyó más de 5% en un lapso de 12 horas.

Se reemplazó el aislamiento térmico en las zonas que así lo ameritaron, mediante el revestimiento de las mantas de calentamiento con capas de fibra de vidrio alternadas con dos capas de *papel de aluminio profesional – 2 para usos institucionales*. Con esta medida se evitaron las pérdidas de calor.

El mantenimiento de las válvulas de paso, válvulas check y la valvula controladora de presión del sistema se realizó lavándolas con solvente y luego se utilizó el equipo de ultrasonido *Branson 1510 Ultrasonic cleaner* para una mejor limpieza. Consistió en sumergir las partes de las válvulas hasta cubrirlas totalmente con el solvente utilizado en el laboratorio y luego se introdujeron dentro de la cuba del equipo de modo que la suciedad se desprendió por las vibraciones. Luego de cumplir con un tiempo de entre 10 a 15 minutos, se procedió a retirar la pieza del baño, se secaron por soplado con aire y se volvieron a ensamblar.

### **Prueba de hermeticidad en el reactor**

Para garantizar que el reactor de la miniplanta operara en óptimas condiciones se sometió a una prueba hidrostática, según la norma PDVSA PI-09-04-00 Recipientes a Presión (Fase de Uso / Operación). Esta prueba tuvo por objeto asegurar la hermeticidad y comprobar la integridad mecánica del recipiente. Consistió en presurizar el equipo sin estar en funcionamiento, desconectado en sus

partes mecánicas, una vez cargado el reactor fue presurizado con nitrógeno a una presión mayor a la de operación, una presión de prueba que no excedió el 1,5 la presión máxima de trabajo permisible (menor a la presión de diseño), con un fluido incompresible, como el agua, cuyo comportamiento al incremento de la presión no generara riesgos.

Se consideró satisfactoria la prueba ya que no hubo pérdida de presión en un período de tiempo de una hora, luego se sacó el reactor del recipiente con agua y se dejó presurizado doce horas para luego ser conectado a la miniplanta y ser despresurizado a la presión del sistema.

Las pruebas de fuga del sistema se realizaron primeramente por zonas, es decir en cada una de las secciones de la miniplanta y fueron verificadas con una solución jabonosa para garantizar la hermeticidad del sistema.

### **Calibración de las electroválvulas de alimentación de los gases de alimentación**

Se construyeron las curvas de calibración de los gases CO y N<sub>2</sub> abriendo las válvulas de salida de las bombonas de dichos gases a una presión con una diferencia de 100 psi por encima de la presión de trabajo. Luego se le asignó el porcentaje de apertura al controlador de flujo de las electroválvulas y con la ayuda de un medidor de flujo digital se tomaba el flujo a la salida de dichas electroválvulas, construyendo así las respectivas curvas. Estas mediciones se hicieron 3 veces para garantizar la certeza de la calibración.

Para la calibración de la bomba neumática que suministra el agua a la miniplanta se usó una pipeta para medir el volumen, colocada al lado del tanque de almacenamiento de agua, dicho volumen se medía en un tiempo determinado dada una apertura de la bomba, la cual fue encendida inyectándole aire, trabajando al 100 por ciento.

Estas mediciones de flujo de agua para cada apertura de la bomba se realizaron 3 veces para asegurar de dicha calibración.

### **3.3.- Caracterización De La Carga Residuo De Vacío (Merrey Meza 480+)**

Se caracterizó la carga residuo (Merrey Meza 480+) a utilizar en el proceso a través de SARA, relación C/H, destilación simulada, viscosidad y °API.

### **3.4.- Condiciones de Operación de las pruebas Realizadas En Conversión Residuo De Vacío “Merrey Mesa 480+”**

#### **3.4.1.- Carga del reactor batch y flujos utilizados en el proceso**

Se calentó el residuo de vacío en una estufa y se introdujo en un reactor autoclave de 300 ml, una carga compuesta de 140g de RV y gasóleo de vacío (HVGO), luego fue presurizado como se describió anteriormente.

La relación de flujos entre el vapor de agua y el monóxido de carbono fue de  $H_2O_{(vap)}/CO_{(g)} = 1.5$  donde los flujos utilizados fueron 3.21 ml/min de monóxido de carbono, 2.4 ml/min de vapor de agua; para la generación de hidrogeno *in situ* fue considerada una proporción de agua de aproximadamente 10% respecto a la carga de residuo a utilizado. El flujo de gas de arrastre a utilizar ( $N_2$ ) fue de 5.6 ml/min.

#### **3.4.2.- Matriz de pruebas**

Se realizaron dos tipos de pruebas para la evaluación de las variables de operación de la planta:

- Conversión térmica: solamente con temperatura en reactor
- Conversión termocatalíticas: con temperatura en presencia de catalizador basado en nanopartículas de cobre.



Tabla 3.1 Matriz de pruebas

Conversión	Temperatura (°C)	Presión (psi)	Tiempo de Calentamiento (h)
Térmica	370	180	1.5
			2
Catalítica	370	180	2
		190	2
		200	2
	390	180	2
Catalítica sin N <sub>2</sub>	370	180	2

Utilizando la miniplanta ensamblada se realizaron pruebas térmicas de conversión de residuo de vacío para poner a punto dicha miniplanta luego se le inyectó monóxido de carbono ( $\text{CO}_{(g)}$ ), nitrógeno ( $\text{N}_2$ ) y por último el vapor de agua ( $\text{H}_2\text{O}_{(vap)}$ ), dicho reactor trabajó a una temperatura de  $370^\circ\text{C}$  y un tiempo de residencia de 20 minutos y observar la producción de destilados y medianos se realizaron cuatro pruebas de arranque en las que se observó la generación de dichos productos.

Las variables a evaluar fueron: velocidad de calentamiento, presión de operación, temperatura y se comprobó el funcionamiento sin utilizar nitrógeno como gas de arrastre.

### Procedimiento general de las pruebas de conversión

- Para evaluar la velocidad de calentamiento las pruebas se llevaron a cabo en un reactor autoclave de 300 ml, una carga compuesta de 140g de RV y gasóleo de vacío (HVGO), luego se le inyectó monóxido de carbono ( $\text{CO}_{(g)}$ ), nitrógeno ( $\text{N}_2$ ) y por último el vapor de agua ( $\text{H}_2\text{O}_{(vap)}$ ), dicho reactor trabajará a una temperatura de  $370^\circ\text{C}$  y un tiempo de residencia de 20 minutos, sin la adición de catalizador; estas pruebas se realizaron a

diferentes tiempos 1,5 y 2 horas, respectivamente. Dado que el residuo es muy viscoso se empezó a trabajar a temperaturas entre 80 y 100°C.

- Se determinó el efecto de la presión de operación, realizando pruebas termocatalíticas, las cuales consistieron en inyectar  $\text{CO}_{(g)}$  y vapor de agua a una carga de residuo de vacío, para diferentes presiones (180, 190, 200 psi) con catalizador nanoestructurado y gasóleo de vacío HVGO en un reactor por carga, se trabajó a un tiempo de residencia de 20 min y una relación molar de  $\text{H}_2\text{O}_{(vap)}/\text{CO}_{(g)} = 1.5$  con los flujos mencionados anteriormente.
- Para determinar la temperatura apropiada desde el punto de vista de eficiencia en producción de destilados y el mejoramiento de sus propiedades fisicoquímicas, se realizaron pruebas adicionales aumentando la temperatura 20°C, trabajando a una presión de 180 psi.
- Para evaluar el efecto de gas de arrastre nitrógeno ( $\text{N}_2$ ) en la conversión de residuos de vacío, se realizó pruebas termocatalíticas a las condiciones de operación: presión 180 psi, temperatura 370°C y se evaluó si emplear el  $\text{N}_2$  como gas de arrastre.
- Una vez realizadas las pruebas se caracterizaron los productos de reacción constituidos por el residuo de reacción que queda en el reactor batch, el condensado y los gases; al residuo de reacción se le realizó destilación simulada, SARA, insolubles en tolueno, insolubles en heptano y relación H/C; el condensado se analizará destilación simulada y a los gases cromatografía de gases.

### 3.5.- Reactivos Utilizados

- Residuo de vacío Merey-Meza (480+°C).
- Gasóleo de vacío (HVGO).
- Catalizadores sintetizados de Cobre.
- Nitrógeno (98% de pureza).

- Monóxido de Carbono (99.5% de pureza).
- Vapor de agua.

### 3.6.- Equipos Utilizados

- Reactor Parr de 300 ml.
- Horno de reactor Parr.
- Sistema de agitación.
- 2 controladores de temperatura, marca CAL 9500P.
- Separador.
- Condensador.
- Dos electroválvulas.
- Controlador de flujo de las electroválvulas.
- Bomba neumática.
- Mantas de calentamiento.
- Reóstatos.
- Válvula controladora de presión.
- Vaporizador.
- Sistema de lavado de gases.
- Sistema de enfriamiento.
- Conexiones, codos y tuberías de  $\frac{1}{4}$ .
- Válvulas de paso.
- Manómetros.



Figura 3.1. Reactor parr de 300 ml

### 3.7.- Puesta En Operación De La Miniplanta

En este procedimiento se describirá la preparación, arranque, operación y parada, de la planta que se utilizó para realizar cada una de las pruebas catalíticas y térmicas, llevadas a cabo para cumplir con los objetivos planteados.

#### Preparación De La Miniplanta De Conversión De Residuos.

Antes de montar la planta fue necesario asegurarse que las válvulas estuvieran en buenas condiciones, por lo tanto se realizaron las siguientes actividades:

- Calibrar los flujos de vapor de agua, nitrógeno y monóxido de carbono.
- Verificar el buen funcionamiento de las termocuplas y mantas que se utilizan en el sistema.
- Verificar que no existieran taponamientos en las líneas de la planta y si es así limpiarlas previamente inyectándole solvente.
- Limpiar los equipos de separación, válvulas *check*, válvulas de paso y todo lo que sea necesario.
- Colocar aislante y papel de aluminio en las líneas de vapor de agua al vaporizador y al separador, con la finalidad de mantener temperatura y así evitar posibles taponamientos.
- Realizar la prueba de fuga a la planta, inyectándole nitrógeno hasta alcanzar 180 psig.
- Revisar que las válvulas del proceso se encontraran en buenas condiciones, además de verificar que no haya fuga por las conexiones, y si las hay ajustarlas bien.
- Colocar en el reactor, residuo de vacío, gasóleo de vacío y catalizador.
- Sellar el reactor e inyectarle 1000 psi de Nitrógeno, para realizar la prueba de fuga por una hora mínimo.
- Colocar aislante y papel aluminio al hormo del reactor para evitar las pérdidas de calor al ambiente y garantizar el calentamiento más rápido.

### **Arranque de la planta de conversión de residuos**

- Colocar el reactor presurizado en su horno, alinear la entrada y salida y asegurarse que no haya fuga de gases.
- Alinear la válvula de salida del reactor, para así despresurizar el reactor hasta los 180 psi.
- Encender el controlador del reactor, iniciar el Sp de 100°C.
- Abrir la válvula de bloqueo del N<sub>2</sub> y colocarla en 0,2 de apertura. Para así mantener el flujo de N<sub>2</sub> constante durante la experiencia.
- Encender el indicador de temperatura.
- Encender los reóstatos del sistema.
- Colocar agua al tanque de la bomba de suministro de agua al vaporizador de la planta.
- Encender el vaporizador y colocar 300°C en el *Set Point* (Sp).
- Cuando la temperatura del vaporizador alcance los 300°C, inyectar aire a la bomba de agua.
- Purgar la bomba para garantizar el bombeo del agua hacia el serpentín.
- Encender el sistema de enfriamiento.
- Inyectar la mezcla de agua y etilenglicol al condensador del sistema.
- Al alcanzar esta temperatura de 100°C, se enciende el agitador y se coloca 200 de rpm.
- Alinear las válvulas de suministro de N<sub>2</sub> al reactor.
- Al alcanzar estabilidad en el sistema alinear las válvulas de suministro de CO al reactor.
- Esperar que se estabilizara la presión del sistema.
- Purgar la línea de vapor de agua cuando la presión del manómetro a la salida del vaporizador marcó 200 psi.
- Alinear la válvula de suministro de vapor al reactor. El flujo de vapor fue bajo al principio y luego fue incrementado paulatinamente hasta alcanzar el flujo establecido para el proceso de conversión. Esto se hace para garantizar que no haya barrido en el reactor y provoque arrastre de la carga aguas abajo del reactor.

- Subir la temperatura del horno poco a poco, hasta alcanzar la temperatura de reacción.
- Mantener la temperatura de reacción durante 20 minutos aproximadamente, que es el tiempo de residencia.
- Esperar que se estabilice el sistema.
- Iniciar toma de gases a la salida de la planta.
- Al transcurrir el tiempo de residencia se comenzó el proceso de parada de la planta.

Durante la experiencia se deben llenar las siguientes tablas tomando datos de flujo cada 5 minutos y temperaturas cada 15 min.

Tabla 3.2. Datos de la experiencia.

Hora	t(min)	T <sub>1</sub> (°C)	T <sub>2</sub> (°C)	T <sub>3</sub> (°C)	T <sub>4</sub> (°C)	t <sub>5</sub> (°C)	T <sub>6</sub> (°C)	rpm	Sp(°C)	P <sub>R</sub> (Psi)	A <sub>P</sub> N <sub>2</sub>	A <sub>P</sub> H <sub>2</sub> O

Tabla 3.3. Flujos de gases a la salida del sistema.

Hora	T(min)	F <sub>1</sub>	F <sub>2</sub>	F <sub>3</sub>	F <sub>4</sub>



### **Parada de la planta de conversión de residuos**

- Apagar el horno del reactor y tomar tiempo de enfriamiento.
- Suministrar aire al horno para ayudar a disminuir la temperatura hasta llegar a 300°C.
- Cortar el suministro de vapor al reactor bloqueando la válvula a la entrada de este.
- Alinear la válvula de purga lentamente.
- Apagar el vaporizador.
- Bloquear el suministro de aire a la bomba de agua.
- Apagar los reóstatos de la planta.
- Bloquear válvula de suministro de CO.
- Dejar fluir N<sub>2</sub> por 20 min.
- Bloquear suministro de N<sub>2</sub> al reactor.
- Bloquear salida del reactor.
- Cerrar la válvula a la salida de los vapores del separador caliente.
- Cerrar la válvula a la salida de los vapores del condensador de livianos.
- Cerrar bombona de CO y N<sub>2</sub>.
- Bloquear el suministro del fluido de enfriamiento.
- Apagar el controlador del reactor.
- Apagar la agitación del reactor.
- Apagar los indicadores de temperaturas.
- Bloquear suministro de aire al agitador.
- Bloquear el suministro eléctrico.
- Despresurizar el reactor.
- Desalojar los livianos obtenidos durante la experiencia del separador y los condensadores.
- Pesar el reactor.
- Sustraer el producto obtenido del reactor.
- Limpiar el reactor.
- Pesarlo y cargarlo para la próxima prueba.

A continuación en la Figura 15 se muestra la planta de conversión de residuo de vacío.



Figura 3.2. Planta de conversión de residuo de vacío.

### 3.8.- Ecuaciones Relacionadas

Para calcular la conversión del residuo de vacío se utilizó la masa de la carga y de residuo de reacción en conjunto con sus destilaciones simuladas, la ecuación utilizada fue la siguiente:

$$\% \text{Conversión} 500^+ = \left( \frac{\%DS_{RV} * M_{RV} - (\%DS_{RR} * M_{RR} + \%DS_m * M_m + \%DS_d * M_d)}{\%DS_{RV} * M_{RV}} \right) * 100$$

DONDE

$\%DS_{RV}$  : Porcentaje 500<sup>+</sup> de la destilación simulada de la carga de residuo de vacío.

$\%DS_{RR}$  : Porcentaje 500<sup>+</sup> de la destilación simulada del residuo de reacción.

$\%DS_m$  : Porcentaje 500<sup>+</sup> de la destilación simulada del producto mediano.

$\%DS_d$  : Porcentaje 500<sup>+</sup> de la destilación simulada del producto liviano.

$M_{RV}$  : Masa del residuo de vacío.

$M_{RR}$  : Masa del residuo de reacción.





$M_m$  :Masa del producto mediano.

$M_d$  :Masa del producto liviano.

La ecuación que se utilizó para el cálculo de la selectividad fue la siguiente:

$$\%SelectividadCorte = \left( \frac{M_{corte}}{M_{RV}} \right) * 100$$

$$M_{corte} = \%DScorte_{RR} * M_{RR} + \%DScorte_m * M_m + \%DScorte_d * M_d$$

$M_{corte}$ :Masa de cada corte

$\%DScorte_{RV}$  :Porcentaje de corte de la destilación simulada de la carga de residuo de vacío.

$\%DScorte_{RR}$  :Porcentaje de corte de la destilación simulada del residuo de reacción.

$\%DScorte_m$  :Porcentaje de corte de la destilación simulada del producto mediano.

$\%DScorte_d$  :Porcentaje de corte de la destilación simulada del producto liviano.

$M_{RV}$  :Masa del residuo de vacío.

$M_{RR}$  :Masa del residuo de reacción.

$M_m$  :Masa del producto mediano.

$M_d$  :Masa del producto liviano.

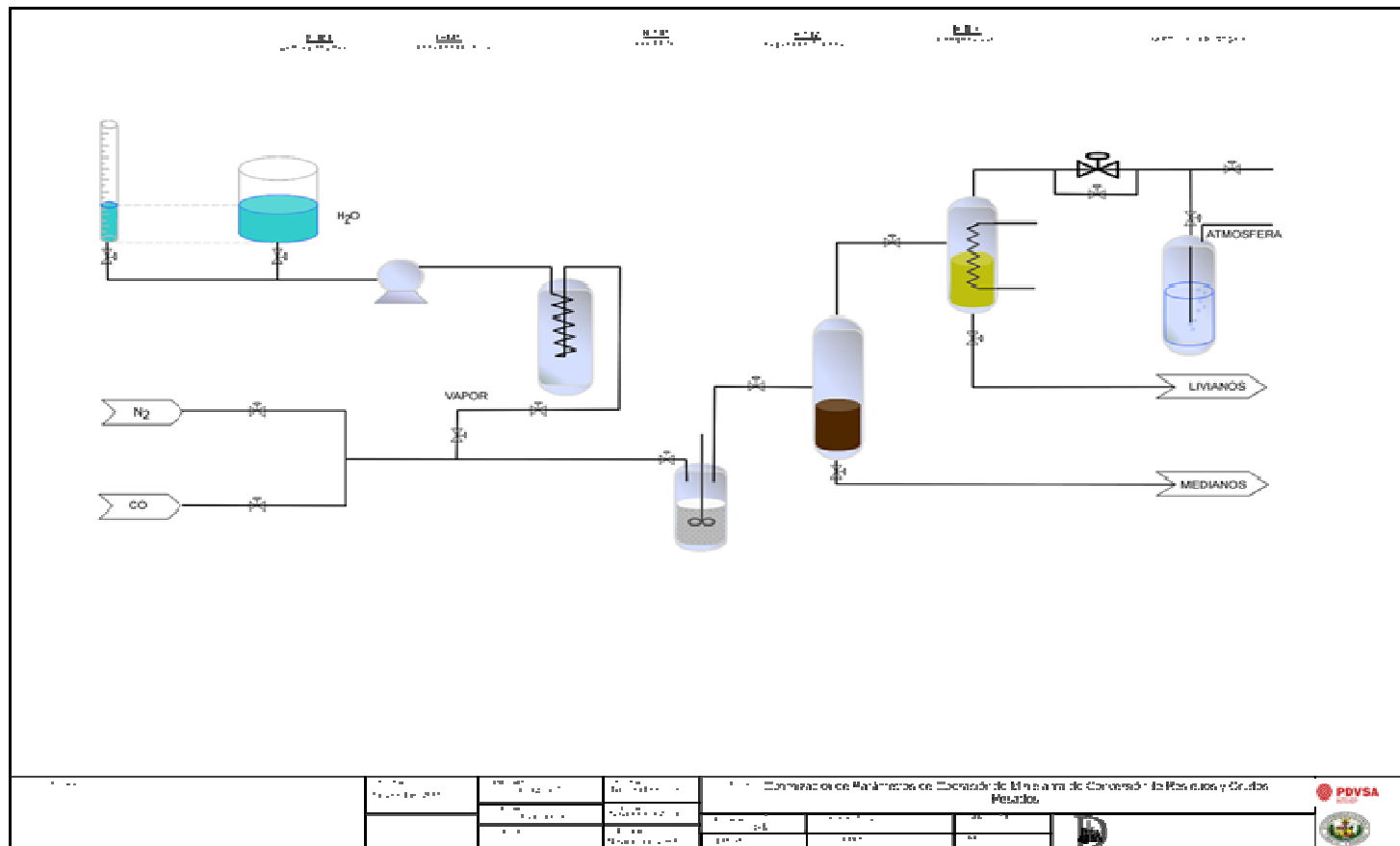


Figura 3.3. Diagrama de procesos de la miniplanta



## CAPÍTULO IV

### RESULTADOS Y DISCUSIÓN

#### 4.1. Instalación de La Miniplanta

Durante el montaje de la miniplanta de conversión de residuo de vacío se compilaron equipos, instrumentos y accesorios necesarios para el funcionamiento de la misma; luego se procedió a acondicionar el espacio y a ensamblarla. El proceso consta de las siguientes secciones: Alimentación, reacción, separación y neutralización (Figura 4.1).

Una vez constituida la miniplanta se procedió con las siguientes actividades de verificación y acondicionamiento:

- a) Fugas en tuberías, conexiones, equipos y accesorios, con el fin de garantizar la hermeticidad y evitar pérdidas de presión.
- b) Calibración de los flujos en el sistema.
- c) Puesta a punto del sistema, realizando pruebas de acondicionamiento con RV y sin catalizador con el fin de verificar la continuidad del proceso.

La identificación de fugas se llevó a cabo por sección, en la tabla 4.1 se muestran cada uno de los puntos chequeados

Tabla 4.1. Descripción de puntos sensibles a fugas en el sistema

Etapa	Observación
Alimentación	1. Las válvulas de zona manteada. 2. La rosca en la tubería de alimentación del reactor.
Reacción	La rosca de la tubería que va de la salida del reactor al separador.
Separación	La válvula de salida del producto mediano
Neutralización	No se identificaron fugas

Las fugas identificadas en cada sección fueron eliminadas durante las pruebas de hermeticidad de la miniplanta, sin embargo varias de estas fugas reaparecieron de forma recurrente durante las pruebas de conversión que se expondrán más adelante.



Las fugas identificadas en la sección de alimentación fueron producto del desgaste de los sellos de las válvulas *check* mientras estas estaban manteadas. Por otra parte, el montaje y desmontaje del reactor generó el aislamiento de las roscas en las conexiones que se encuentran en la entrada de dicho reactor. Rutinariamente fue necesario chequear y corregir este punto cada cinco pruebas.

Este mismo efecto de aislamiento de la rosca fue identificado en la válvula de entrada del separador. La manta de calentamiento que llegó a cubrir la válvula de salida de producto mediano en el separador, también generó el efecto de sobrecalentamiento generando fuga en dicha válvula debido al desgaste del sello.

Es de gran valor resaltar que durante las pruebas experimentales a los separadores se les sometió a pruebas adicionales de fuga.

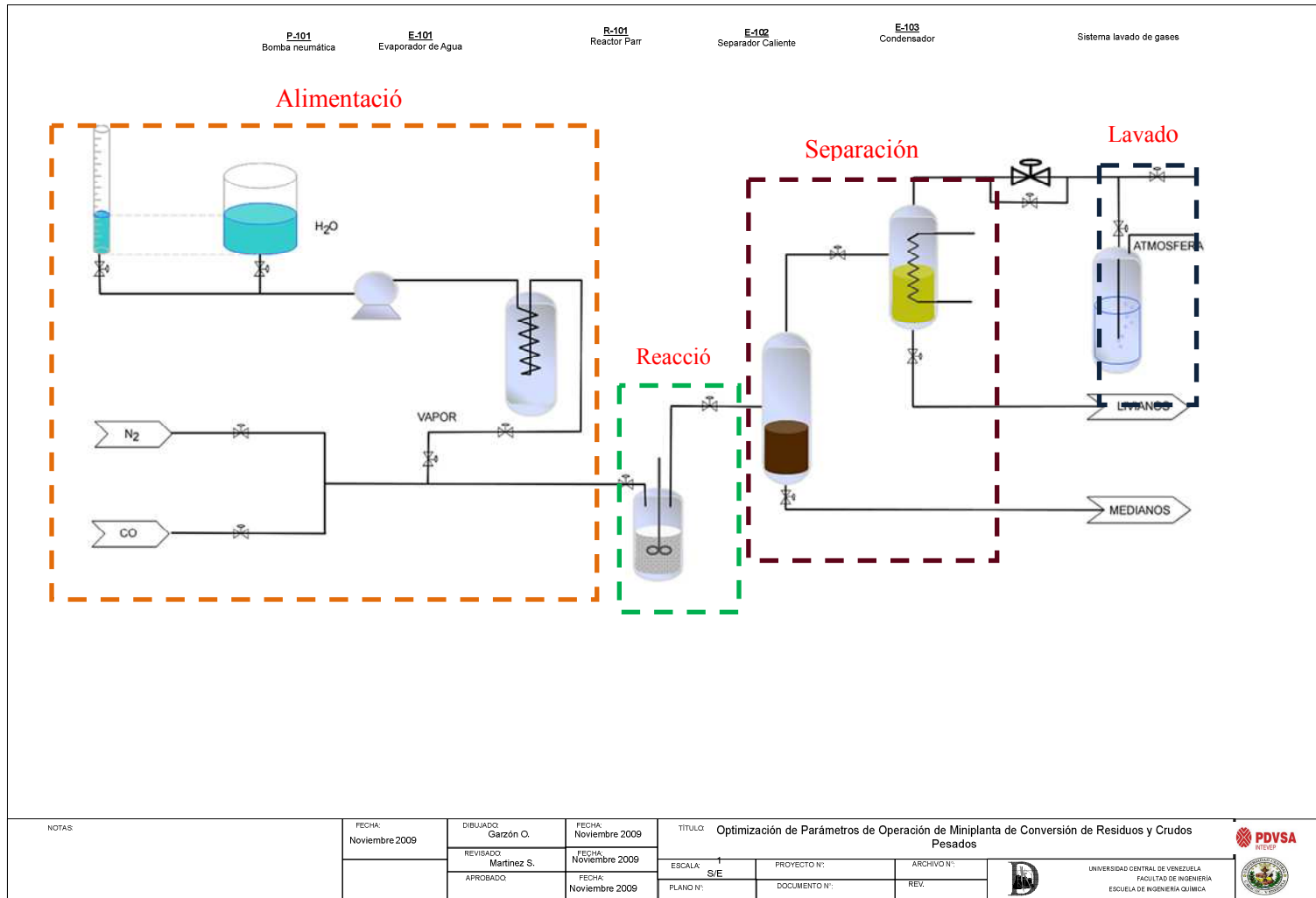


Figura 4.1 Diagrama de proceso de la miniplanta de conversión de vacío

Después que se garantizó la no existencia de fugas en el sistema, se procedió a la elaboración de las curvas de calibración de los flujos de gases de alimentación de la planta (Figura 4.1). Se calibraron las dos electroválvulas utilizadas para la alimentación de monóxido de carbono y nitrógeno, y por otro lado el flujo de agua proveniente de la bomba neumática, que luego lo convertimos en vapor de agua a través del sistema de evaporación. Como ya se mencionó dicha calibración se llevó a cabo a diferentes aperturas de las válvulas, contrastándolo con un medidor de flujo a la salida de la válvula.

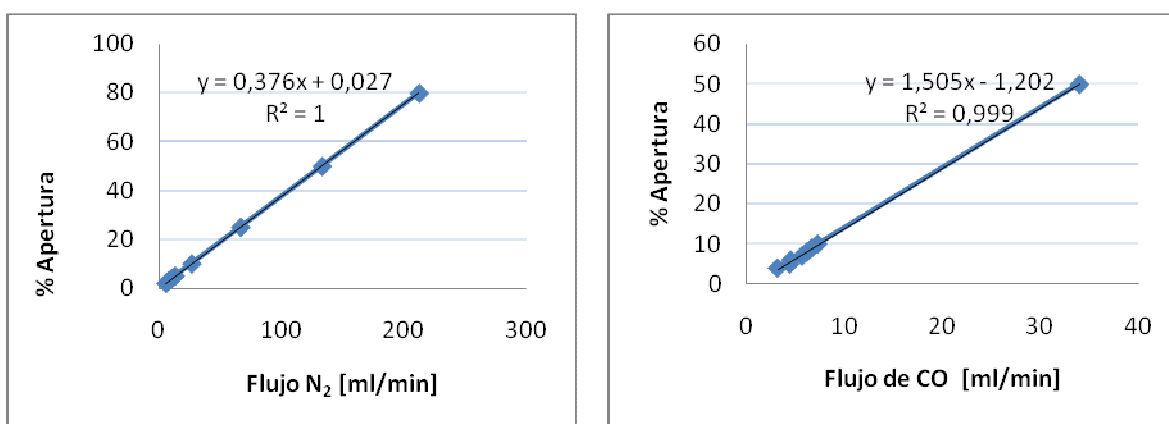


Figura 4.2. Curva de calibración de flujo de gas de N<sub>2</sub> y CO

Las curvas de calibración respectivas de acuerdo con la Figura 4.2 muestra la ley de correspondencia entre el porcentaje de apertura y el flujo de trabajo requerido. De esta forma se observa que la válvula utilizada para controlar el N<sub>2</sub> muestra mayor sensibilidad a la apertura (es decir que a menores aperturas refleja mayores flujos) en comparación con la válvula utilizada para controlar el CO, siendo esta última la de mayor precisión. En este caso se escogió la válvula de mayor precisión para el manejo de CO ya que este es uno de los reactivos, cuyo flujo es necesario controlar.

Debido al tipo de estudio en laboratorio y para mayor estabilidad de los flujos se hizo necesario trabajar con flujos de gases moderadamente bajos. Para este caso se trabajó con los siguientes flujos: Monóxido de carbono 3,21 ml/min., Nitrógeno: 5,6 ml/min.

Para el flujo de entrada de vapor de agua se elaboró también la curva de calibración de la bomba neumática empleada, para este caso también se trabajó a distintos valores de aperturas de la bomba, sin embargo el flujo sólo se logró medir a la entrada con una pipeta

tomando volumen succionado en un tiempo, debido a lo sensible del sistema con las condiciones de operación. En la Figura 4.3 se muestra la curva de calibración construida.

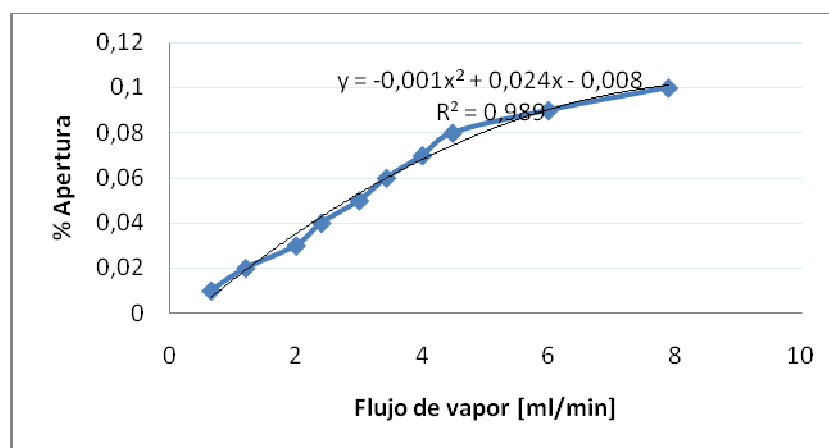


Figura 4.3. Curva de calibración de flujo de H<sub>2</sub>O

Ya construida la curva, para el manejo de un flujo recomendado para este estudio de laboratorio el cual es de 2,4 ml/min, la apertura correspondiente sería de 0,04 %.

#### 4.2. Caracterización del Residuo de Vacío

Antes de comenzar a realizar las pruebas de conversión de residuo de vacío se procedió a caracterizar la carga de alimentación, constituida por la mezcla residuo de vacío (RV): “Merey-Mesa” corte 480°C+ (90% pp) y HVGO Merey-Mesa corte 380°C (10%pp). Es de hacer notar que la mezcla con HVGO es necesaria debido a que el catalizador es sintetizado en HVGO y se agrega al sistema como una dispersión de nanopartículas.

Tabla 4.2. Caracterización Del Residuo De Vacío

°API	Visc (mm <sup>2</sup> /s)	C(%)	H(%)	H/C	S	A	R	A	Insolubles n-Heptano	Insolubles Tolueno
6,2	882,7	83,2	10,64	1,53	6	42	33	19	22,78	0,0914/0,0828

Como se observa se trata de un crudo de viscosidad relativamente alta ratificado además por la relación H/C y la gravedad API, por lo cual se dificulta sus propiedades de transporte.

### 4.3. Pruebas De Conversión De Residuo De Vacío

En esta etapa son mostrados los resultados de las distintas pruebas de conversión del residuo de vacío, entre ellas, las pruebas para determinar la mejor rampa de calentamiento, las pruebas térmicas sin catalizador y pruebas catalíticas a distintas condiciones de presión y temperaturas. Finalmente, se llevaron a cabo pruebas para determinar la influencia del uso de nitrógeno como gas de arrastre. En la Tabla 4.3 se resumen los resultados encontrados en cada una de los experimentos mencionados, los cuales serán discutidos al detalle más adelante.

Tabla 4.3. Caracterización global de la pruebas de conversión

Condición Adicional	Conversión	°API	Visc (mm <sup>2</sup> /s)	C (%)	H (%)	H/C	S	A	R	A
<b>Crudo sin convertir</b>	-	6,2	882,7	83,2	10,64	1,53	6	42	33	19
<b>Pruebas Térmicas; 370 °C, 180 psi</b>										
1 1/2 hora	<b>27,53</b>	5,2	309,2	80,16	9,3	1,39	3	45	37	15
2 hora	<b>24,96</b>	5,6	459,9	81,39	10,04	1,48	5	44	35	16
<b>Pruebas Catalíticas; 370 °C</b>										
180 psi	<b>33,28</b>	4,8	323,40	80	9,42	1,41	6	43	35	16
190 psi	<b>29,41</b>	4,6	528,35	83,7	8,93	1,28	3	39	38	20
200 psi	<b>47,56</b>	5,1	460,11	83,7	9,54	1,37	7	36	41	16
<b>Pruebas Catalíticas; Presión seleccionada 180 psi,</b>										
390°C	<b>65,48</b>	3	333,02	83,8	9,55	1,37	3	38	44	15
<b>Pruebas Catalíticas; 370 °C, 180 psi</b>										
Sin N <sub>2</sub>	<b>25,36</b>	5	996,76	83,9	9,86	1,41	8	47	30	15





Es de hacer notar que en adelante se denominará residuo de reacción al producto pesado que queda en el fondo del reactor después de la reacción; mediano al producto que se colecta en el separador caliente y liviano al producto colectado en el condensador ubicado después del separador (ver Figura 4.1).

A grandes rasgos se observa que en todas las pruebas se obtuvieron conversiones por encima del 20%, resultado que ha sido reportado en la literatura para este mismo tipo de alimentación [4]. En general el residuo de reacción (producto pesado) presentó gravedades API inferiores y relaciones H/C menores, evidenciando que este producto es más pesado que la carga de partida.

Esto también se ratifica a través de los grados de la relación H/C donde se manifiesta que las moléculas ahora que quedaron en el residuo de reacción el reactor en promedio son de mayor peso molecular, moléculas más grandes cadenas más largas.

Por otro lado los análisis SARA muestran en términos muy generales que fueron las resinas las que fueron menos susceptibles durante la conversión, esto se evidencia ya que en la mayoría de las pruebas fueron estos porcentajes lo que mostraron menos disminución, con una tendencia a aumentar.

Para hacer ciertas comparaciones pertinentes en cuanto a las pruebas de conversión de vacío además de la tabla anterior se usaran las siguientes gráficas.

### **Pruebas térmicas**

Las pruebas térmicas se llevaron a cabo con dos fines, el primero: determinar la conversión del RV en condiciones de temperatura si catalizador, el segundo: evaluar el efecto del tiempo de calentamiento sobre la conversión de RV.

En la Figura 4.4 se muestra el efecto del tiempo de calentamiento sobre la conversión de RV en condiciones térmicas. Para este caso se llevó a cabo el calentamiento desde 100°C hasta 370°C, en una hora y media (1,5 h) y en dos horas (2 h). Como se muestra, se logró una mejor conversión de residuo de vacío a un tiempo de calentamiento de 1,5 horas. Posiblemente a mayor tiempo de calentamiento o de exposición (dos horas), se promueven las reacciones de condensación que dan lugar a moléculas más pesadas y coque [4]

perdiéndose la efectividad del proceso. Sin embargo, como se verá más adelante el consumo de CO durante las pruebas catalíticas generó una caída de presión, lo que condujo a trabajar con dos horas como tiempo de calentamiento en lugar de una hora y media.

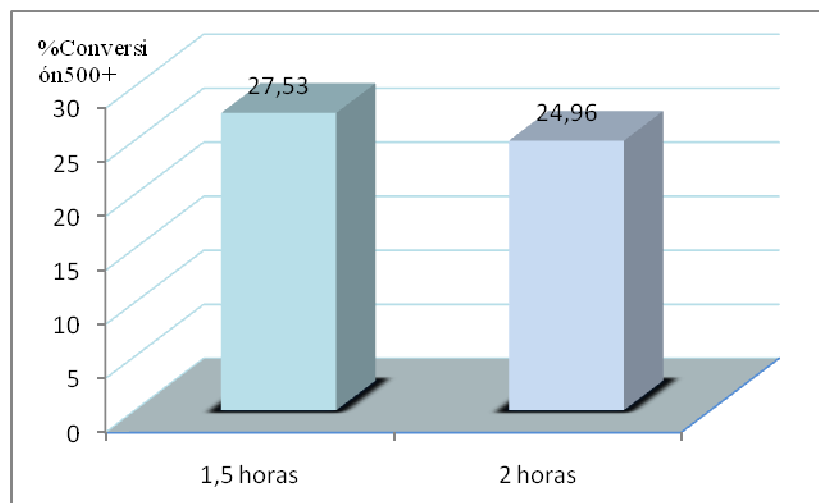


Figura 4.4. Efecto de la velocidad de calentamiento sobre la conversión del RV en condiciones térmicas

### Pruebas catalíticas

Las pruebas catalíticas se llevaron a cabo a diferentes presiones. Como se observa en la Figura 4.5 en general las conversiones de RV obtenidas en presencia de catalizador y distintas presiones de trabajo fueron superiores a la conversión de RV sin catalizador. Además, se puede observar que al incrementar la presión se incrementa también la conversión, por ejemplo al trabajar con una presión de 200 psig se obtiene una ganancia de 20 puntos en la conversión de la fracción 500+.

Este resultado puede atribuirse a que al incrementar la presión se aumenta también la solubilidad del hidrógeno generado en el medio de reacción, incrementando de esta manera la conversión del corte 500+ del residuo hacia productos más hidrogenados.

El aumento de la presión podría estar conduciendo a una mayor solubilidad de los gases de alimentación (CO y vapor de agua) en el RV, permitiendo de esta forma un mayor contacto con el catalizador y con ello un incremento en la producción de hidrógeno.

Además a temperaturas entre 80-100°C se garantiza la solubilidad del monóxido de carbono en agua [6] garantizando así la producción del hidrogeno necesario para la conversión.

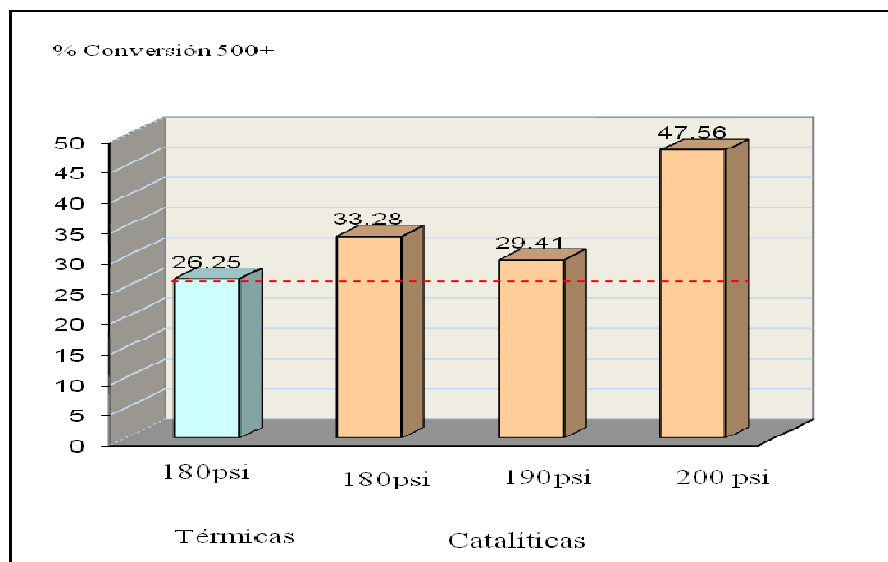


Figura 4.5. Efecto de la presión en la conversión a 370°C

Las conversiones de la fracción 500+ del residuo de vacío a las diferentes presiones no fueron muy altas debido posiblemente al envenenamiento del catalizador de nanopartículas de Cu utilizado, ya que cuando este catalizador se utiliza en pequeñas cantidades puede ser susceptible al envenenamiento por el sulfuro [11,7] contenido en la carga de estudio.

Con el fin de evaluar el efecto de la temperatura sobre la conversión de RV se llevó a cabo una prueba con la menor presión (180psig) a 390°C, debido a que al incrementar la temperatura se disminuye la viscosidad del RV y con ello es posible incrementar la solubilidad tanto de los gases de reacción como del hidrógeno producido. En la Figura 4.6 se muestran los resultados obtenidos al incrementar la temperatura.

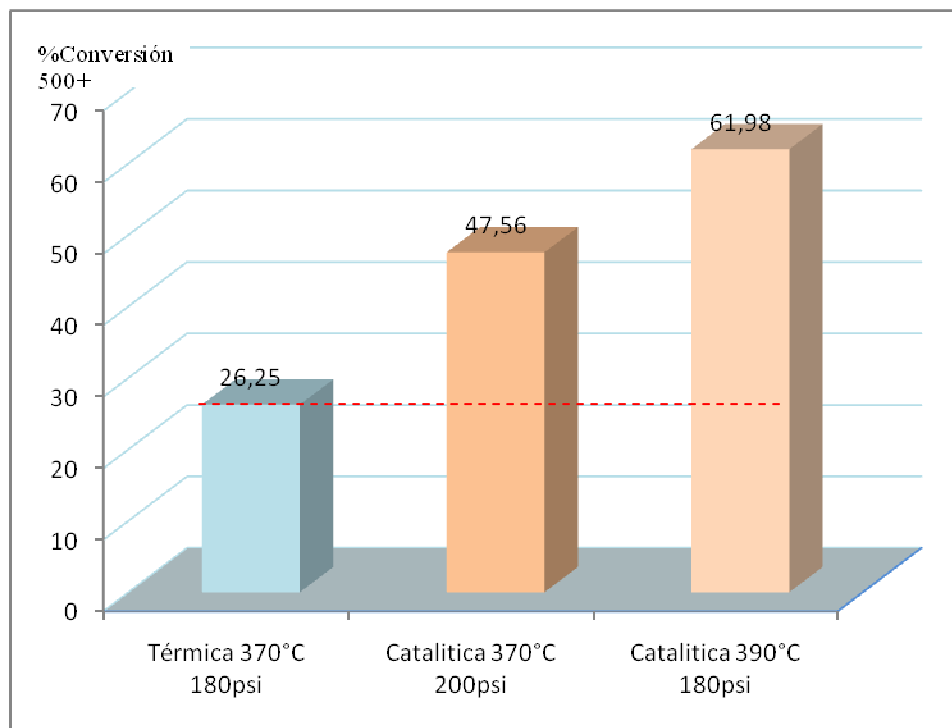


Figura 4.6. Contraste presión y temperatura en la conversión

Al incrementar la temperatura se obtuvo un aumento considerable en la conversión de la fracción 500+. Es de hacer notar que las temperaturas de craqueo para este tipo de cargas se encuentran por encima de los 380°C, por lo que es posible que estén ocurriendo en mayor proporción reacciones de craqueo, que dan como producto radical libres. Dichos radicales libres reaccionan con el hidrógeno producido in situ para generar productos de menor peso molecular. Por otra parte es conocido que un incremento en la temperatura tiene un impacto en la constante de reacción [31], según la ecuación de Arrhenius al incrementar la temperatura se incrementa de manera exponencial la constante de velocidad de reacción, para este caso se estaría incrementando la velocidad de producción de hidrógeno.

Por otra parte, es remarcable que un incremento en la temperatura de 20°C genera un mayor impacto sobre la conversión del RV que un incremento de 20 psig en la presión. Además, comparando con la prueba térmica el uso de catalizador, combinado con una temperatura de trabajo de 390°C y presión de 180 psig conduce a una conversión que supera la conversión en condiciones térmicas en un 36%. De esta forma se muestra la

mayor susceptibilidad de la reacción química al efecto de la temperatura, ya que es a partir de los 380°C cuando ocurren las reacciones de craqueo en la conversión de residuos [15].

En cuanto a la reacción de desplazamiento de agua se evaluó la evolución del hidrógeno a lo largo de todo el proceso y se evidenció a partir de los 150°C se comenzó a producir hidrógeno en el sistema. Posiblemente debido a que el cobre soportado está reportado como catalizador para la promoción de la reacción de desplazamiento de agua a bajas temperaturas (180-300°C). Lo que denota que al cambiar la naturaleza del catalizador (nanopartículas de cobre sin soporte) no se varía el comportamiento típico de este elemento en la reacción estudiada, cabe decir que el Cu es susceptible a envenenamiento por sulfuro presente en la carga de alimentación [7].

En la Figura 4.7 se muestra el porcentaje de hidrógeno producido a varias temperaturas, este porcentaje fue conocido a partir del análisis de cromatografía de gases que se realizó a la muestra tomada de los gases de salida de la miniplanta.

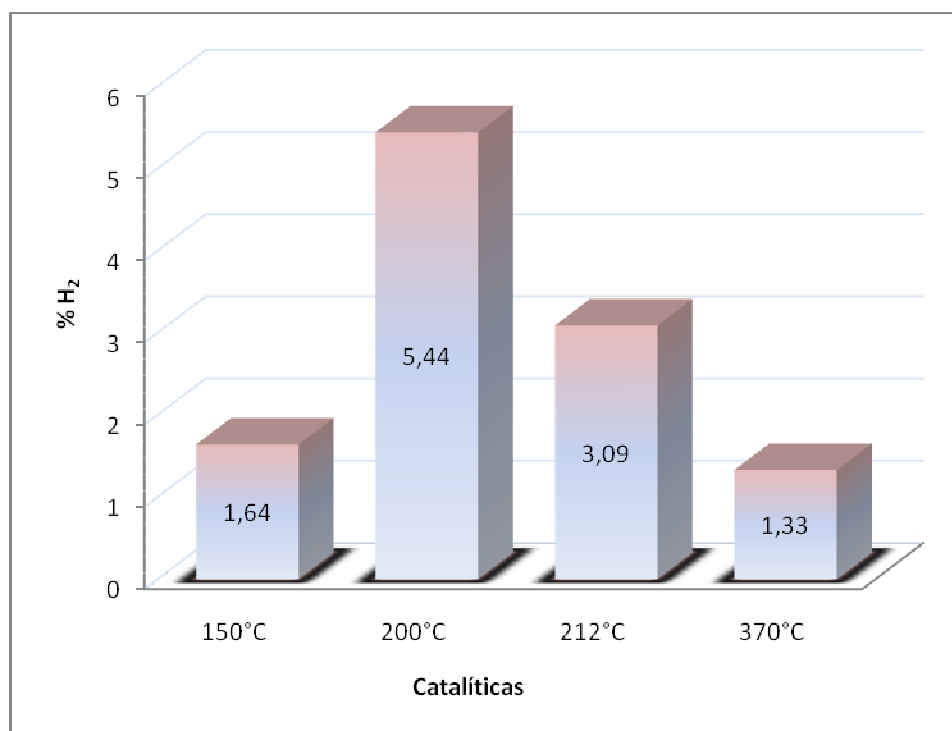


Figura 4.7 Porcentaje de hidrógeno a diferentes temperaturas

Como se muestra en la figura a los 150°C se evidencia la generación de hidrógeno dentro del reactor y luego a los 200°C se observa la producción máxima de este para luego disminuir el porcentaje de hidrógeno a 212 y 370°C debido al ser consumido en las reacciones de conversión del residuo; se puede decir que en este proceso de conversión de RV se garantiza la producción de hidrógeno *in situ*. Sin embargo la posibilidad de encontrar conversión a temperaturas menores se explica a través de la generación de hidrógeno *in situ* que aparece a partir de los 200°C durante el proceso de calentamiento. Es este hidrógeno generado *in situ* es el que viabiliza la reacción química inclusive a temperaturas menores a 380°C (temperatura donde se empiezan a convertir los residuos).

Para evaluar el efecto del uso del nitrógeno como gas de arrastre en la miniplanta, se procedió a calcular los nuevos flujos de monóxido y vapor de agua manteniendo la relación molar  $H_2O/CO$  en 1.5; en este caso presurizando tanto el reactor como todo el sistema con monóxido, tomando en cuenta las medidas de seguridad debido a la toxicidad del CO. En la Figura 4.8 se muestra la conversión de la fracción 500+ del residuo cuando se utiliza o no el nitrógeno en el sistema.

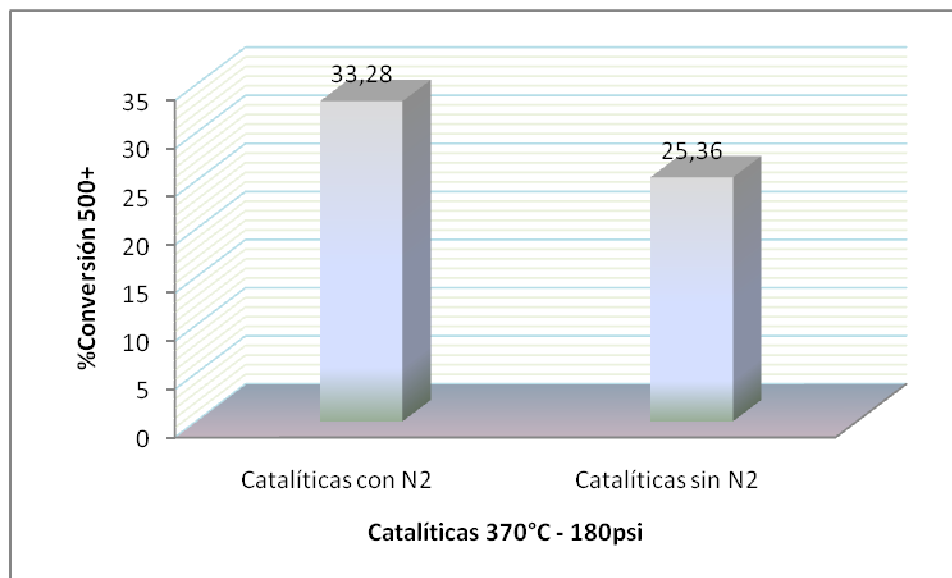


Figura 4.8. Efecto del N<sub>2</sub> como gas de arrastre

Es importante resaltar que en este estudio donde se utilizó el N<sub>2</sub> como gas de arrastre, para facilitar el transporte de los productos de reacción aguas abajo del reactor. En la Figura 4.8 se muestra el efecto del N<sub>2</sub> el cual genera un efecto positivo en el proceso de conversión y esto se puede explicar en virtud de que el N<sub>2</sub> facilita el desplazamiento de los productos de reacción. En las pruebas sin N<sub>2</sub> el CO tuvo la doble responsabilidad, además de ser uno de los reactantes y por el otro cumplir con la función de arrastrar los productos de reacción, por lo que esta situación exigió que parte del CO no racionará reapareciendo en los gases aguas abajo del reactor en mayor proporción, generando a diferencia del N<sub>2</sub> un efecto ambiental.

#### 4.4. Cálculos de Selectividad

De forma análoga como se presentaron los resultados de las conversiones obtenidas, a continuación se reportan los valores correspondiente a las selectividades para cada una de las condiciones respectivas. Los valores reflejados en la Figura 4.9 muestran los porcentajes de selectividad de las fracciones livianas y medianas.

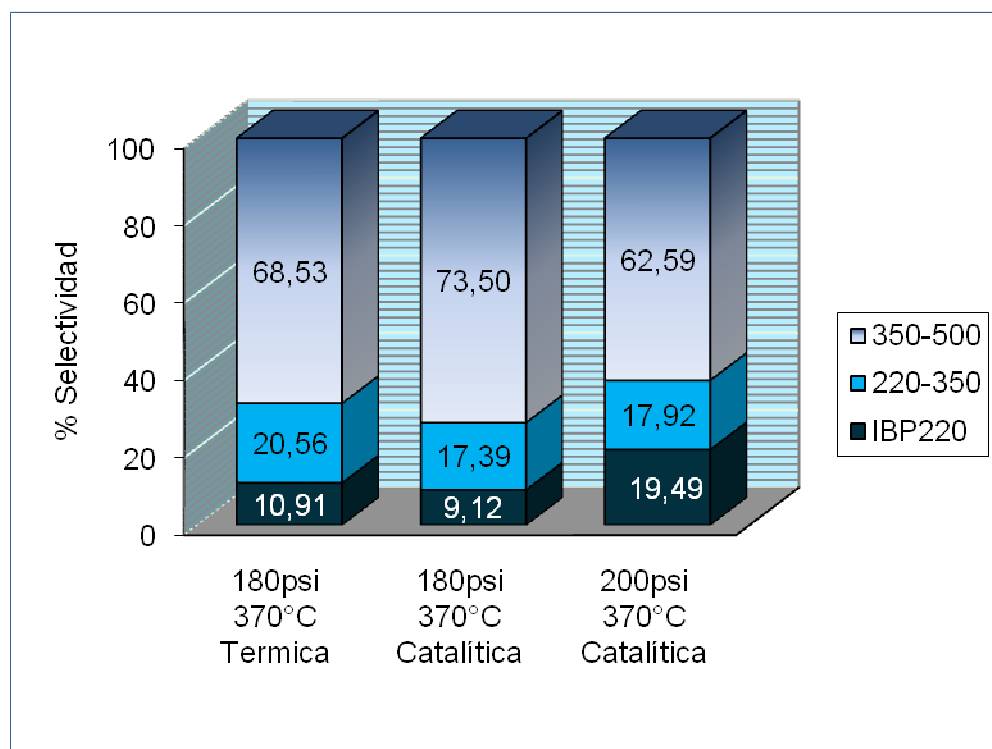


Figura 4.9. Efecto de la presión en la selectividad a 370°C

Analizando las selectividades, la Figura 4.9 muestra una grafica donde se puede apreciar el contraste entre los valores de selectividad de las pruebas térmicas como también de las catalíticas. Se aprecia un comportamiento similar en cuanto al tipo de corte liviano entre la prueba térmica mostrada y la prueba catalítica que mostró menor conversión, es decir a 180<sup>o</sup>psi y 370°C. Además queda reflejado, comparando los valores de las pruebas catalíticas que a la mayor presión de prueba (200 psi) se ve incrementado el corte IBP 220 mientras el corte mediano se mantiene relativamente igual. Esto indica un aspecto cualitativo en cuanto a los productos de reacción señalándose así una mejor conversión. Esto ratifica la explicación relacionada con el efecto de la presión en la solubilidad de gases en líquidos y con ello la reactividad expuesta en la sección 4.3.

La misma coherencia (sección 4.3) en cuanto al análisis de conversión, se sigue observando al comparar los valores de selectividad en pruebas catalíticas al contrastar valores



extremos de acuerdo a las condiciones experimentales realizadas de presión y temperatura (Figura 4.10).

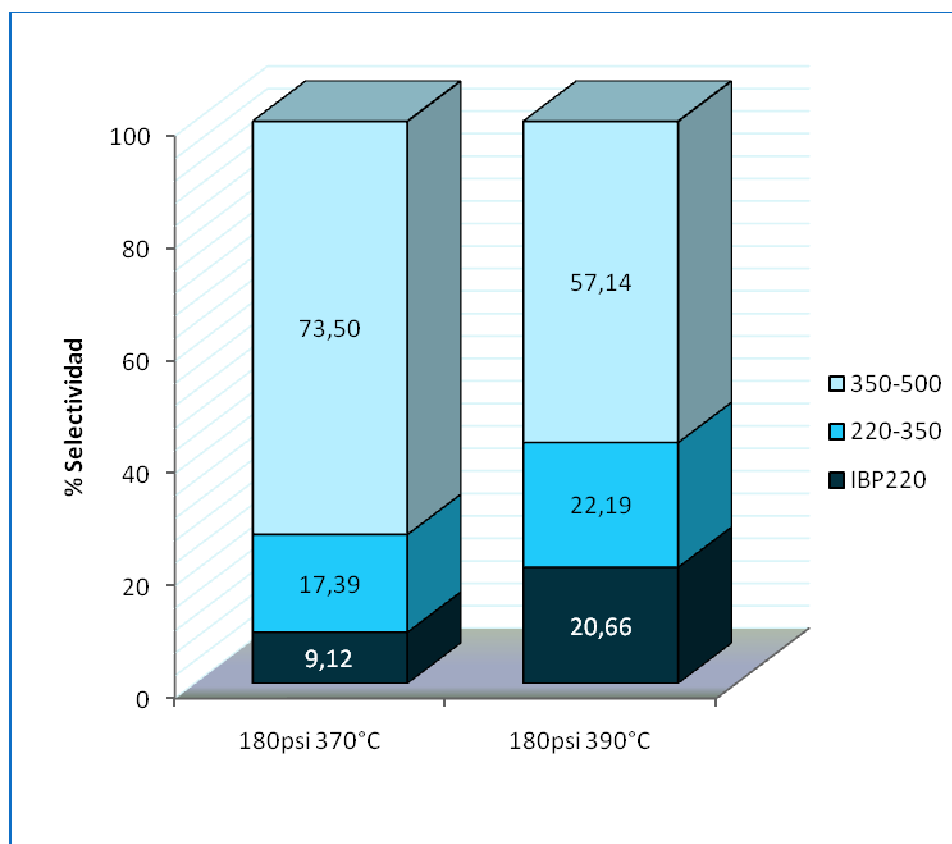


Figura 4.10. Contraste presión y temperatura en la selectividad

Se puede ratificar en este caso que el efecto de aumento la temperatura contribuye mejor en comparación con el aumento de presión, de acuerdo a las condiciones de estudio, para la obtención de cortes de livianos.

Es importante resaltar que tanto los valores de conversión con las selectividades obtenidas, en las pruebas catalíticas al tipo de catalizador utilizado que si bien está hecho a base de cobre como agente activo, ese último fue producto de un proceso de síntesis que mostró desventaja a la hora de obtener valores de conversión más competitivos (por encima de 40%). Esto se debe a que el catalizador de nanopartículas de Cu no fue sintetizado a las mismas condiciones y con la misma cantidad de acetato de Cu, por lo que no se puede

comparar con el trabajo anterior. Sin embargo las tendencias mostradas a temperaturas por debajo de la temperatura de conversión (380°C), permiten ponderar de forma positiva el ejercicio experimental que representó este trabajo.

En la Figura 4.11 se puede apreciar los porcentajes de las destilaciones simuladas de cada una de las fracciones de los productos de hidrocarburos obtenidos.

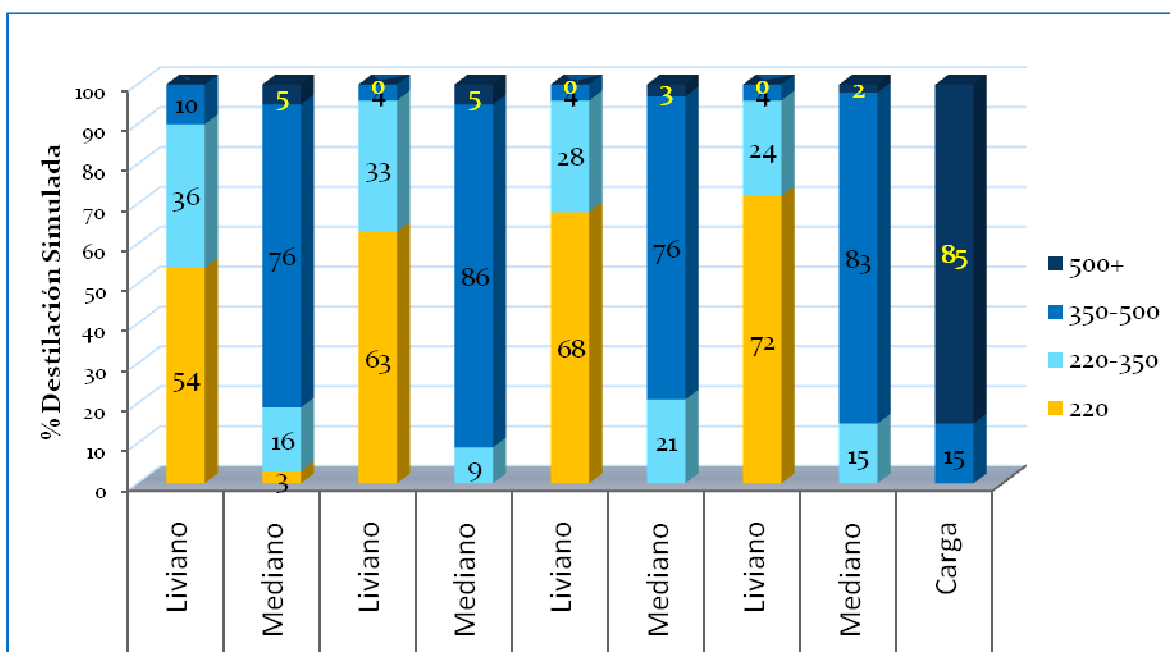


Figura 4.11 Destilación Simulada de las fracciones de los productos.

Como puede verse en la Figura 4.11 la cantidad de producto liviano producido (fracción 220) incrementa al aumentar la presión, así como también el producto mediano, resultado que es bastante positivo en la producción de la miniplanta de conversión; además al operar a la menor presión (180psi) y aumentando la temperatura 20°C también se observa un aumento en la cantidad de producción de liviano en la miniplanta, se puede decir que este incremento es más sensible a la temperatura que a la presión ya que la temperatura afecta positivamente la constante de reacción discutida anteriormente, además de que se está



trabajando 20°C por encima del punto donde los residuos de vacío empiezan a ser convertidos en mejores productos.

Este análisis de destilaciones simuladas realizadas a los productos sugieren que el producto liviano generado es bastante bueno, este al aumentar la presión a 200psi el producto liviano generado tiene un 72% de la fracción IBP 220, un producto mediano entre 76 y 86% y un ligero aumento en el residuo de reacción.

Comparando estas destilaciones simuladas de los diferentes productos (liviano, mediano y residuo de reacción) con la destilación simulada de la carga de residuo a convertir la cual es bastante pesada, ya que posee un 85% de la fracción 500+ y un 15% de la fracción 350-500 (Anexo 4) se puede decir que en general se logró una buena conversión del residuo de vacío ya que los productos generados son de buena calidad.



## CAPÍTULO V

### CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES

#### 5.1 CONCLUSIONES

- Se obtuvieron resultados favorables de las pruebas catalíticas en comparación con las pruebas térmicas, aunque no se pudieron obtener resultados competitivos a 370°C debido al tipo de catalizador de utilizado para este estudio.
- Las conversiones a temperaturas de 370°C, ratifican la presencia de la hidrogenación *in situ*, lo cual explica el hecho obtención de medianos y livianos a tal temperatura.
- El aumento de la presión contribuye a obtener mejores resultados de conversión 500+ como también de las fracciones de livianos reflejados a través de la selectividad y las fracciones de las destilaciones simuladas.
- A temperatura de 390°C, superior a la temperatura de conversión (380°C), se observo valores de conversión 500+ superior al 50%, como también un mejor resultados en cuanto a las fracciones de livianos en las condiciones de estudio.
- Las reacciones de conversión de residuo de vacío, en cuanto al caso de estudio de este trabajo mostraron mayor susceptibilidad a la temperatura que a la presión.
- El tiempo de calentamiento obtenido durante la pruebas térmicas, mostraron un tiempo óptimo de 1,5 horas, sin embargo sólo se uso como referencia de inicio para las pruebas termocatalíticas ya que la presencia del catalizador afecta dicho tiempo.



## 5.2 RECOMENDACIONES

### . **Miniplanta de conversión de residuo de vacío**

- Colocar todos los manómetros del sistema del mismo rango.
- En las zonas de calentamiento colocar las válvulas de paso y válvulas check que soporten la temperatura; o colocar pequeñas mantas de calentamiento en las tuberías sin que toquen las válvulas para evitar dañar las válvulas.
- Emplear electroválvulas de menor capacidad ya que los flujos de alimentación son pequeños.
- Colocar baffles dentro del reactor autoclave para minimizar el efecto vórtice.

### **Pruebas térmicas y catalíticas**

- Utilizar varias velocidades de agitación mayores de 200 rpm.
- Utilizar un catalizador con mayor cantidad de elemento activo (cobre).
- Estudiar el efecto del aumento y disminución de la presión cuando se produce la reacción de desplazamiento de agua (producción de hidrogeno) cuyo efecto genera arrastre de residuo al separador caliente.
- Homogenizar el catalizador con el agitador magnético para garantizar que las nanopartículas se encuentren en la muestra a utilizar.



---

## REFERENCIAS

- [1] Aquino L. (2009, octubre). New challenges in heavy oil upgrading. Presentación simposium crudos pesados. PDVSA total, Caracas.
- [2] Curtis Carl. Oilfield Review. Yacimientos de petróleo.
- [3] Rana M. S, Sámano V. Fuel 86 1216-1231 (2007).
- [4] Vásquez Nohelly (2009) Evaluación del efecto de la reacción de desplazamiento de agua en la conversión de residuales de vacío utilizando nanopartículas como catalizadores. Tesis pregrado.
- [5] F.T.T. Ng and I.K. Milad. Appl. Catal. 200, 243 (2000).
- [6] Lee R. Z, Ng F. T. T. Catalysis Today 116, 505 (2006).UCV.
- [7] Xue, E.; O'Keefe, M. y Ross, J.R.H. (1996). Water-gas shift conversion using a feed with a low steam to carbon monoxide ratio and containing sulphur. Catalysis Today 30 (1996) 107 - 118.
- [8] Yue, L.; Qi, F. y Flytzani-Stephanopoulos M. (2000). Low-temperature water-gas shift reaction over Cu- and Ni-loaded cerium oxide catalysts. Applied Catalysis B: Environmental 27 (2000) 179 - 191.  
<http://www.elsevier.com/locate/apcatb>
- [9] Milad, I.K. y F.T.T. Ng.(2000).Catalytic desulphurization of benzothiohene in an emulsion via in situ generated H<sub>2</sub>. Applied Catalysis A: General 200 (2000) 243 - 254.  
<http://www.elsevier.com/locate/apcata>
- [10] Tanaka, Y.; Utaka, T.; Kikuchi, R.; Sasaki, K. y Eguchi, K. (2003). CO removal from reformed fuel over Cu/ZnO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalysts prepared by impregnation and coprecipitation methods. Applied Catalysis A: General 238 (2003) 11 - 18.  
<http://www.elsevier.com/locate/apcata>



- [11] Tanaka, Y.; Utaka, T.; Kikuchi, R.; Sasaki, K. y Eguchi, K. (2003).  
Water Gas shift reaction for the reformed fuels over Cu/MnO catalysts prepared via spinel-type oxide.  
Journal of Catalysis 215 (2003) 271 - 278.  
<http://www.elsevier.com/locate/jcat>
- [12] Tanaka, Y.; Utaka, T.; Kikuchi, R.; Sasaki, K. y Eguchi, K. (2003).  
Water Gas shift reaction over Cu-based mixed oxides for CO removal from the reformed fuels. Applied Catalysis A: General 242 (2003) 287 - 295.  
<http://www.elsevier.com/locate/apcata>
- [13] Flora, T.T.Ng. Upgrading heavy oil/bitumen emulsions via in situ hydrogen generation. Department of Chemical Engineering, University of Waterloo. Waterloo, Ontario - Canada, N2L 3G1  
email: [fitng@cape.uwaterloo.ca](mailto:fitng@cape.uwaterloo.ca)
- [14] González Cruz, Diego J. PetroleumWorld.com
- [15] Aquino, L. (2010). Curso de refinación de petróleo. PDVSA-Intevep.
- [16] López, Salinas and Valente Jaime. Hydroprocessing of heavy oil and residua. Cap 8. 240
- [17] Sánchez C. Rafael E (2004). Estudio del proceso vapocraqueo catalítico aplicado a un residuo atmosférico de un crudo pesado venezolano. Tesis de Pregrado.
- [18] Cortés F, Maria. Estudio comparativo de asfaltenos antes y después de ser sometidos a un proceso de hidro craqueo catalítico. Tesis pregrado ULA Mérida.
- [19] Dente, M., Bozzano, G. y Bussani, G. (1997). A comprehensive program for visbreaking simulation: product amounts and their properties prediction. *Computers chem.*



- [20] Himmelblau, D. (1988). *Balances de materia y energía* (4ª. ed.). México: Prentice Hall.
- [21] Speight, J. (1991). *The Chemistry and technology of petroleum*. (2da.Ed.). Marcel Dekker, Inc. New York and Basel.
- [22] Process engineering applied to petroleum refining. Modulo 8 Refining process. Overview of conversion processes for heavy cuts. PDVSA
- [23] Fan, H., Zhang, Y. y Lin, Y. (2004). The catalytic effects of minerals on aquathermolysis of heavy oils. *Fuel*. 83. 2035-2039.
- [24] Hyne, J. y Greidanus, J. (1982). Aquathermolysis of heavy oil. *Proceedings of the 2nd internacional conference on heavy crude and tar sands*. Caracas, Venezuela.
- [25] Higuerey I. (2001) Estudio comparativo de la distribución de productos de las reacciones de craqueo térmico y vapocraqueo termocatalítico del residuo pesado de Tia Juana. Trabajo de grado. Doctor en Ciencias, Mención Química.
- [26] Pereira, Marzin. Como ampliar los recursos existentes de petróleo pesado a través de la tecnología de aqua conversión. PDVSA-intevep.
- [27] Carrero, C. Martinez, S y De Jesus J C. Métodos de obtención de hidrógeno a partir del agua. Una alternativa para la industria petrolera.
- [28] Trimm, D. (1999). Catalysts for the control of coking during steam reforming. *Catalysis today*. 49. 3-10.
- [29] Rostrup-Nielsen, J. y Alstrup, I. (1999). Innovation in the process industry Steam reforming and Hydrogenolysis. *Catalysis Today*. 53. 311-316.
- [30] Chen, W.; Hsieh, T. y Jiang, T.L. (2008). An Exerimental study on carbon monoxide conversion and hydrogen generation from water gas shift reaction. *Energy Conversion and Management* 49 (2008) 2801 - 2808. <http://www.elsevier.com/locate/enconman>





- [31] Levenspiel, O. (1998). Ingeniería de las reacciones químicas (2a. ed.). México: Reverté.
- [32] Toshima, N. Nanoscale Materials. Kluwer Academia Publishers. New Cork, Boston, Dordrecht, London, Moscow. 3, (2003).
- [33] J.P. Wilcoxon, A. Martino, R.L. Baughmann, E. Klavetter, A. Sylwester, Mater. Res. Soc. Symp. Proc. 286, 131, (1993).
- [34] H. Bönnerman, W. Brijoux, “Advanced Catalyst and Nanostructured Materials” ed. W.R. Moser, Academia Press, San Diego, 165, (1996). *Engng. 21* (10). 1125-1134.
- [35] Zhang Z. L.; Verykios X. E.. Catalysis Today, 21, 589, (1994).



## ANEXOS



## ANEXO 1

### Procedimiento de síntesis de nanopartículas de cobre

(Método: Reducción química de una sal con hidrógeno).

Para sintetizar las nanopartículas se siguió el siguiente procedimiento:

1. Pesar 3 gr. (aprox.) de Acetato de Níquel.
2. Verter 100 gr. (aprox.) de hidrocarburo aromático de alto peso molecular en el vaso de vidrio.
3. Añadir la sal de níquel en el vaso de vidrio.
4. Agregar 3000 ppm (aprox.) de Surfactante no iónico (Z-Trol).
5. Introducir el vaso en el reactor.
6. Cerrar el reactor utilizando un torquímetro, para ajustar bien los tornillos y así evitar fugas durante la experiencia.
7. Inyectar 500 psig de hidrógeno.
8. Dejar en observación por 4 horas, con la finalidad de verificar la presencia de fugas en el reactor.
9. Al transcurrir cuatro horas y si no hubo fuga durante ese tiempo, se procede a despresurizar el reactor hasta que alcanzar los 400 psig, para, finalmente montar el reactor en el sistema mostrado en la Figura A-1.
10. Colocar la velocidad de agitación en 500 rpm y empezar el calentamiento del horno.
11. Al llegar a las condiciones favorables para la síntesis, se deja reaccionar por 6 horas.
12. Luego de concluir el tiempo, se deja enfriar a temperatura ambiente.
13. Se despresuriza el reactor lentamente.
14. Se abre el reactor y se vierte la solución obtenida en un frasco de 500 ml.
15. Pesar la solución y enviar a caracterizar.

## ANEXO 2

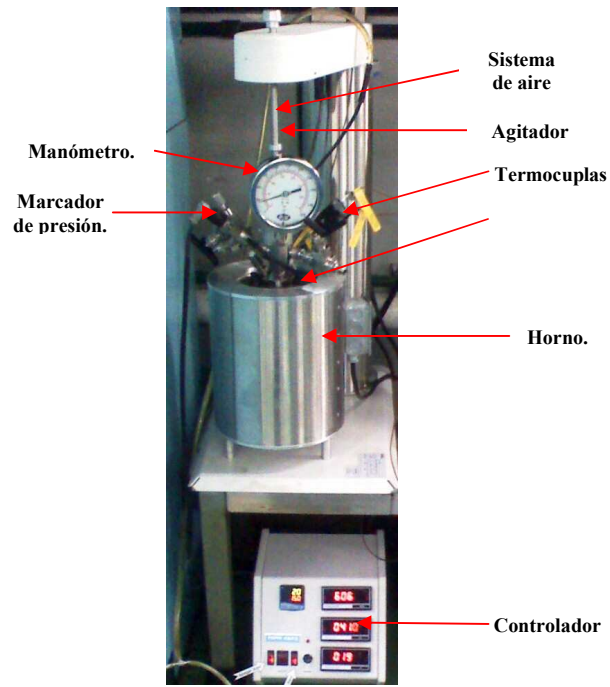


Figura A-1 Sistema empleado para la síntesis de las nanopartículas.

### ANEXO 3

#### Caracterización del catalizador de nanopartículas de Cu

El catalizador de nanopartículas de cobre fue caracterizado por Microscopia Electrónica de Transmisión de Alta Resolución (MET-AR), Difracción de Rayos X (DRX) y Análisis químico (ICP).

La Microscopia Electrónica de Transmisión de Alta Resolución, es una herramienta fundamental para la caracterización física de formas, tamaños y estructura cristalina, esta última permite entender las propiedades catalíticas de dicha nanopartícula. Este análisis se muestra en la Figura A-2

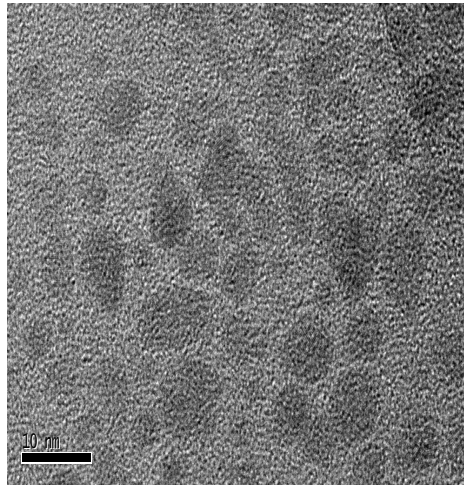


Figura A-2 La Microscopia Electrónica de Nanopartícula de Cu

La Difracción de Rayos X nos da información del material cristalino y nos indica la presencia del metal Cu presente en la muestra de nanopartículas. En la Figura A-3 se muestra el difractograma de la nanopartícula de Cu utilizada.

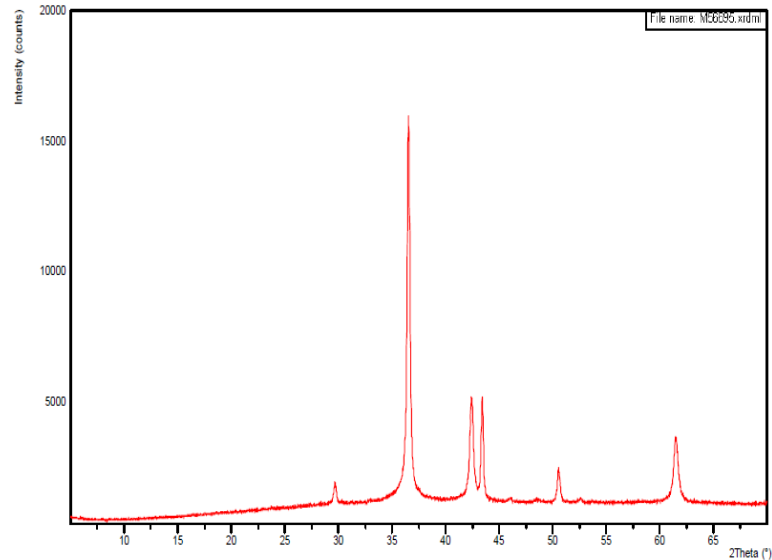


Figura A-3 Difracción de Rayos X de Nanopartícula de Cu

Análisis Químico (ICP) se aplica para realiza para cuantificar la cantidad de metales en muestras sólidas, líquidas y dispersiones.

Es uno de los métodos más sensibles que se conocen para la identificación y cuantificación de elementos. Para este caso la técnica se aplicó para determinar el contenido de cobre en la muestra de catalizador. Cuyo análisis arrojó un valor de cantidad de cobre presente de 12100 mg/kg.

### ANEXO 4

#### Destilación Simulada del Residuo de Vacío.

El residuo de vacío utilizado “Merey Mesa 480+” es un residuo bastante pesado con una cantidad de 98% de 500+. En las Figuras A-4 y A-5 Se muestra la destilación simulada de la carga de residuo utilizado.

SimDis Expert 8.5	Thu Mar 18 07:48:57 2010	Página 1
Archivo: D:\HPCHEM2\DATA\040310\SIG20034.D\SIG20034_FID1_A.CDF		3/17/2010 6:16:06 PM
Muestra: R12D \$A		Operador: CARLOS RB F DIAZ ERIC L
Parámetro: D7169C		

**Tabla Puntos Ebullición (%Off)**  
ASTM D7169  
Canal de Carbono(0)

%Off	PE(C)	%Off	PE(C)	%Off	PE(C)	%Off	PE(C)
IBP	362.2	24.00	531.9	48.00	612.8	72.00	687.8
1.00	390.0	25.00	535.3	49.00	616.1	73.00	691.5
2.00	416.5	26.00	538.7	50.00	619.3	74.00	694.3
3.00	429.5	27.00	542.0	51.00	622.6	75.00	698.0
4.00	439.6	28.00	545.4	52.00	625.6	76.00	701.6
5.00	448.6	29.00	549.0	53.00	628.7	77.00	704.6
6.00	456.2	30.00	552.5	54.00	631.5	78.00	707.7
7.00	463.3	31.00	556.1	55.00	634.2	79.00	711.5
8.00	469.6	32.00	559.5	56.00	637.0	80.00	715.1
9.00	475.2	33.00	562.9	57.00	639.9	81.00	718.6
10.00	480.4	34.00	566.3	58.00	642.7		
11.00	485.4	35.00	569.6	59.00	645.5		
12.00	490.1	36.00	572.8	60.00	648.3		
13.00	494.4	37.00	576.1	61.00	651.0		
14.00	498.2	38.00	579.5	62.00	653.7		
15.00	501.7	39.00	582.9	63.00	656.2		
16.00	505.1	40.00	586.3	64.00	659.1		
17.00	508.4	41.00	589.7	65.00	662.4		
18.00	511.7	42.00	593.0	66.00	666.0		
19.00	515.0	43.00	596.3	67.00	669.6		
20.00	518.3	44.00	599.6	68.00	673.0		
21.00	521.6	45.00	602.9	69.00	676.6		
22.00	525.0	46.00	606.3	70.00	680.7		
23.00	528.5	47.00	609.6	71.00	684.2		

Recuperado: 81.20 @720.0C	Tiempo Inicial: 5.685 min.	Tiempo Final: 28.858 min.
Area de Análisis: 1.51452e+08	Señal Inicial: 0.102 pA	Señal Final: 68.525 pA
FR Detector: 1.00000e+00	Peso Muestra: 0.2040	Peso Solvente: 12.6551
Ficha CTR: 3/14/2010	Ficha CTR: 3/30/2010	
Factor de Respuesta: 8.53957e-09		
Ficha CTR: D:\HPCHEM2\DATA\040310\SIG20034.D\SIG20034_FID1_A.CDF		
Ficha CTR: D:\HPCHEM2\DATA\040310\SIG20034.D\SIG20034_FID1_A.CDF		
Ficha Blanco: D:\HPCHEM2\DATA\040310\SIG20033.D\SIG20033_FID1_A.CDF		

Figura A-4 Puntos de Ebullición residuo de vacío utilizado “Merey Mesa 480+”

SimDis Expert 8.5	Thu Mar 18 07:48:57 2010	Página 1
Archivo: D:\HPCHEM2\DATA\040310\SIG20034.D\SIG20034_FID1_A.CDF		3/17/2010 6:16:06 PM
Muestra: R12D \$A		Operador: CARLOS RB F DIAZ ERIC L
Parámetro: D7169C		

**Calibración Tiempo Retención**  
ASTM D7169  
Canal de Carbono(0)

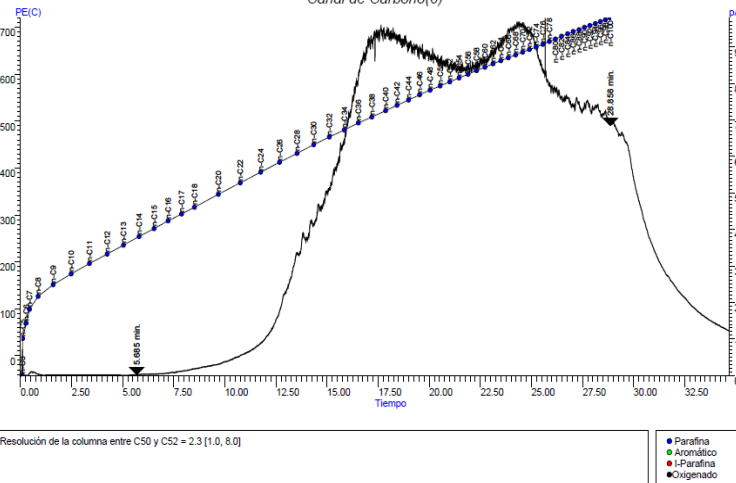


Figura A-5 Destilación Simulada de residuo de vacío utilizado “Merey Mesa 480+”

**ANEXO 5****Calculo tipo de la Conversión 500+ del Residuo Vacío “Merrey Mesa 480+”**

Utilizando la ecuación (4)

$$\%Conversion\ 500^+ = \left( \frac{\%DS_{RV} * M_{RV} - (\%DS_{RR} * M_{RR})}{\%DS_{RV} * M_{RV}} \right) * 100$$

$\%DS_{RV}$  : Porcentaje 500<sup>+</sup> de la destilación simulada de la carga de residuo de vacío.

$\%DS_{RR}$  : Porcentaje 500<sup>+</sup> de la destilación simulada del residuo de reacción.

$M_{RV}$  : Masa del residuo de vacío.

$M_{RR}$  : Masa del residuo de reacción.

Utilizando los datos de la prueba N° 7 tenemos

$$\%Conversion\ 500^+ = \left( \frac{0.85 * 140 - (0.79 * 100.5)}{0.85 * 140} \right) * 100 = 33.28\%$$



## ANEXO 6

### Calculo de la selectividad del corte IBP 220

Utilizando la ecuación (5) para el cálculo de la selectividad:

$$\%SelectividadCorte = \left( \frac{M_{corte}}{M_{RV}} \right) * 100$$

$$M_{corte} = \%DScorte_{RR} * M_{RR} + \%DScorte_m * M_m + \%DScorte_d * M_d$$

$M_{corte}$  : Masa de cada corte

$\%DScorte_{RV}$  : Porcentaje de corte de la destilación simulada de la carga de residuo de vacío.

$\%DScorte_{RR}$  : Porcentaje de corte de la destilación simulada del residuo de reacción.

$\%DScorte_m$  : Porcentaje de corte de la destilación simulada del producto mediano.

$\%DScorte_d$  : Porcentaje de corte de la destilación simulada del producto liviano.

$M_{RV}$  : Masa del residuo de vacío.

$M_{RR}$  : Masa del residuo de reacción.

$M_m$  : Masa del producto mediano.

$M_d$  : Masa del producto liviano.

Usando los datos de la prueba N° 7 tenemos para el Corte IBP 220

$$\%SelectividadCorte = \left( \frac{\%DScorte_{RR} * M_{RR} + \%DScorte_m * M_m + \%DScorte_d * M_d}{M_{RV}} \right) * 100$$

$$\%Selectividad220 = \left( \frac{0.79 * 100.5 + 0.21 * 21.5 + 0 * 6.3}{140} \right) * 100 = 3.15\%$$

### ANEXO 7

#### Destilaciones Simuladas de los productos de reacción

Se tomó como ejemplo la prueba N°26

SimDis Expert 8.5	Thu Jun 03 08:46:38 2010	Página 1
Archivo: D:\HP\CHEM\2\DATA\130410\SIG20033.D\SIG20033_FID1_A.CDF		6/2/2010 5:11:06 PM
Muestra: R-26D SA		Operador: CARLOS RB F DIAZ ERIC L
Parámetro: D7169C		

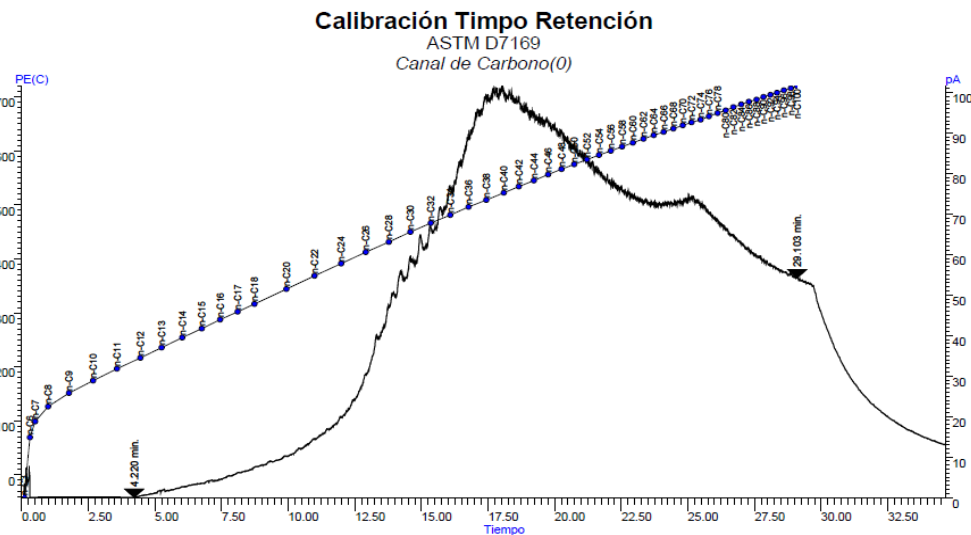


Figura A-7 Curva Destilación Simulada del Residuo de Reacción

SimDis Expert 8.5	Thu Jun 03 08:46:38 2010	Página 1
Archivo: D:\HP\CHEM\2\DATA\130410\SIG20033.D\SIG20033_FID1_A.CDF		6/2/2010 5:11:06 PM
Muestra: R-26D SA		Operador: CARLOS RB F DIAZ ERIC L
Parámetro: D7169C		

**Tabla Puntos Ebullición (%Off)**  
ASTM D7169  
Canal de Carbono(0)

%Off	PE(C)	%Off	PE(C)	%Off	PE(C)	%Off	PE(C)
IBP	292.9	24.00	515.9	48.00	603.1	72.00	703.8
1.00	322.4	25.00	519.3	49.00	607.1	73.00	708.5
2.00	361.1	26.00	522.7	50.00	611.1	74.00	713.4
3.00	386.1	27.00	526.2	51.00	615.1	75.00	718.2
4.00	404.2	28.00	529.7	52.00	619.2		
5.00	417.2	29.00	533.3	53.00	623.3		
6.00	426.6	30.00	536.7	54.00	627.3		
7.00	434.8	31.00	540.1	55.00	631.2		
8.00	442.1	32.00	543.6	56.00	635.0		
9.00	449.2	33.00	547.2	57.00	638.9		
10.00	455.4	34.00	551.0	58.00	642.9		
11.00	461.1	35.00	554.8	59.00	646.9		
12.00	466.7	36.00	558.5	60.00	650.7		
13.00	471.9	37.00	562.2	61.00	654.3		
14.00	476.8	38.00	565.9	62.00	657.8		
15.00	481.5	39.00	569.4	63.00	662.3		
16.00	486.3	40.00	573.0	64.00	666.9		
17.00	490.7	41.00	576.6	65.00	671.3		
18.00	495.0	42.00	580.3	66.00	675.6		
19.00	498.8	43.00	584.0	67.00	681.0		
20.00	502.3	44.00	587.8	68.00	685.5		
21.00	505.7	45.00	591.6	69.00	690.3		
22.00	509.0	46.00	595.3	70.00	694.2		
23.00	512.5	47.00	599.1	71.00	699.3		

Figura A-7.1 Puntos de Ebullición del Residuo de reacción

SimDis Expert 8.5	Thu Jun 03 08:46:38 2010	Página 1
Archivo: D:\HPCHEM2\DATA\130410\SIG20031.D\SIG20031_FID1_A.CDF Muestra: M-26 \$A Parámetro: D7169C		6/2/2010 3:34:42 PM Operador: CARLOS RB F DIAZ ERIC L

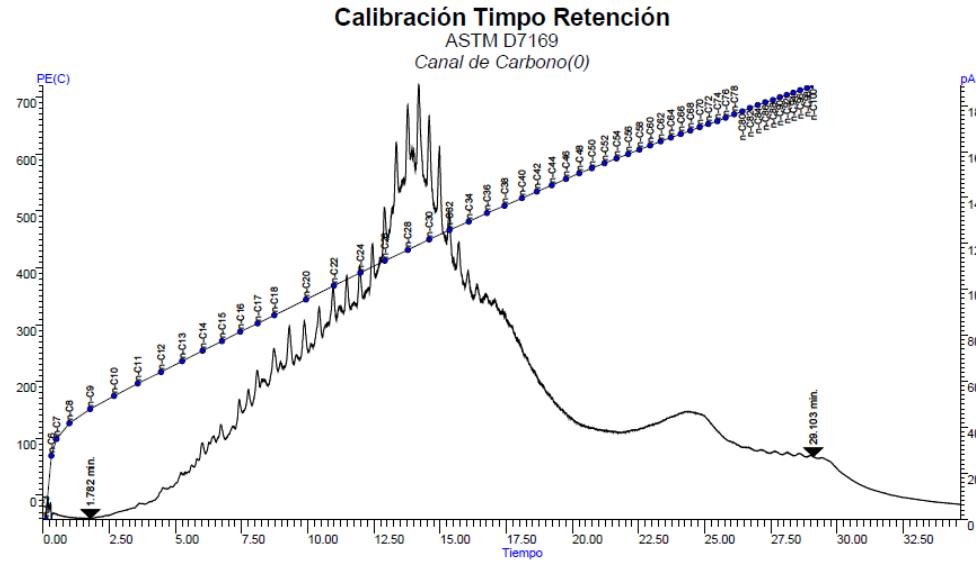


Figura A-7.2 Curva Destilación Simulada del Producto Mediano

SimDis Expert 8.5	Thu Jun 03 08:46:38 2010	Página 1
Archivo: D:\HPCHEM2\DATA\130410\SIG20031.D\SIG20031_FID1_A.CDF Muestra: M-26 \$A Parámetro: D7169C		6/2/2010 3:34:42 PM Operador: CARLOS RB F DIAZ ERIC L

**Tabla Puntos Ebullición (%Off)**  
ASTM D7169  
Canal de Carbono(0)

%Off	PE(C)	%Off	PE(C)	%Off	PE(C)	%Off	PE(C)
IBP	209.6	24.00	385.4	48.00	454.3	72.00	545.7
1.00	226.7	25.00	389.5	49.00	456.9	73.00	552.9
2.00	247.7	26.00	393.3	50.00	459.3	74.00	560.5
3.00	261.1	27.00	397.2	51.00	462.2	75.00	568.4
4.00	271.9	28.00	401.0	52.00	465.2	76.00	576.4
5.00	282.9	29.00	404.5	53.00	468.0	77.00	584.6
6.00	291.4	30.00	408.1	54.00	471.1	78.00	592.8
7.00	298.7	31.00	411.4	55.00	474.2	79.00	600.8
8.00	305.2	32.00	414.3	56.00	477.5	80.00	608.8
9.00	311.6	33.00	417.3	57.00	480.9	81.00	616.4
10.00	317.4	34.00	420.1	58.00	484.6	82.00	623.7
11.00	323.3	35.00	422.4	59.00	488.3	83.00	630.4
12.00	329.0	36.00	425.0	60.00	492.2	84.00	636.6
13.00	334.4	37.00	427.5	61.00	496.0	85.00	642.8
14.00	340.0	38.00	430.0	62.00	499.5	86.00	649.1
15.00	345.0	39.00	432.2	63.00	503.0	87.00	655.5
16.00	350.2	40.00	434.7	64.00	506.6	88.00	663.6
17.00	355.1	41.00	437.1	65.00	510.4	89.00	672.8
18.00	359.8	42.00	439.6	66.00	514.4	90.00	683.3
19.00	364.5	43.00	441.8	67.00	518.7	91.00	692.8
20.00	368.6	44.00	444.2	68.00	523.3	92.00	702.5
21.00	373.0	45.00	446.9	69.00	528.3	93.00	712.3
22.00	377.3	46.00	449.4	70.00	533.8		
23.00	381.2	47.00	451.6	71.00	539.5		

Figura A-7.3 Puntos de Ebullición del Producto Mediano

SimDis Expert 8.5	Wed Jun 02 13:53:06 2010	Página 1
Archivo: D:\HPCHEM\1\DATA\180510\SIG10063.D\SIG10063_FID1_A.CDF Muestra: D-26 \$A Parámetro: FAST_SD1		6/2/2010 11:02:26 AM Operador: CARLOS R-B F DIAZ ERIC L

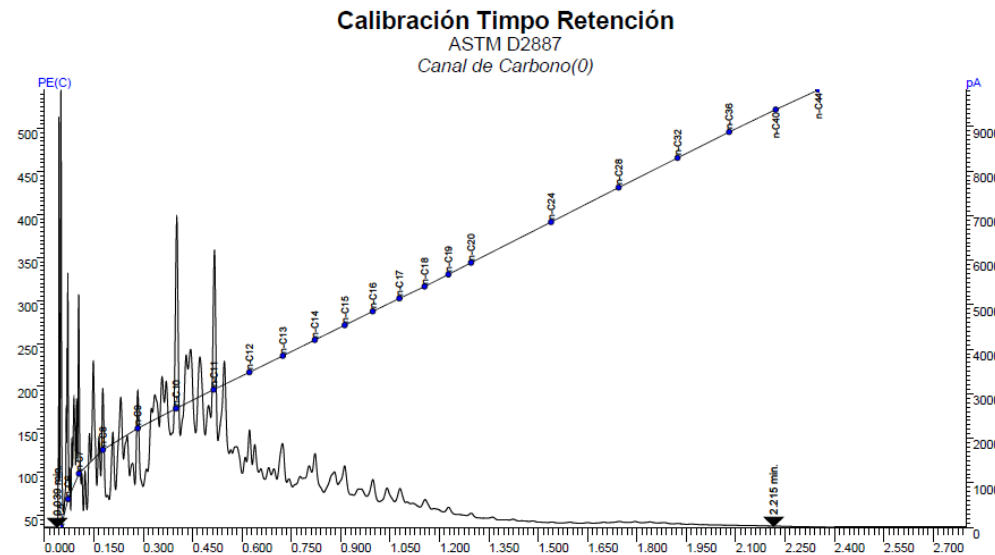


Figura A-7.4 Curva Destilación Simulada del producto Liviano

SimDis Expert 8.5	Wed Jun 02 13:53:06 2010	Página 1
Archivo: D:\HPCHEM\1\DATA\180510\SIG10063.D\SIG10063_FID1_A.CDF Muestra: D-26 \$A Parámetro: FAST_SD1		6/2/2010 11:02:26 AM Operador: CARLOS R-B F DIAZ ERIC L

### Tabla Puntos Ebullición (%Off) ASTM D2887 Canal de Carbono(0)

%Off	PE(C)	%Off	PE(C)	%Off	PE(C)	%Off	PE(C)	%Off	PE(C)
1.00	32.3	25.00	159.3	48.00	188.1	72.00	232.1	96.00	356.1
2.00	36.6	26.00	160.8	49.00	189.2	73.00	234.7	97.00	380.2
3.00	57.9	27.00	162.1	51.00	192.3	75.00	240.6	98.00	417.9
4.00	67.7	28.00	163.5	52.00	193.7	76.00	244.5	99.00	452.8
5.00	79.8	29.00	165.1	53.00	195.2	77.00	247.9	FBP	476.6
6.00	88.0	30.00	166.3	54.00	196.1	78.00	250.9		
7.00	96.4	31.00	167.6	55.00	196.7	79.00	253.7		
8.00	99.6	32.00	168.8	56.00	197.4	80.00	256.6		
9.00	108.6	33.00	170.4	57.00	198.9	81.00	261.0		
10.00	113.2	34.00	172.3	58.00	200.5	82.00	264.5		
11.00	115.6	35.00	173.6	59.00	201.7	83.00	267.9		
12.00	119.9	36.00	174.3	60.00	202.8	84.00	271.1		
13.00	124.6	37.00	174.9	61.00	204.4	85.00	275.2		
14.00	127.0	38.00	175.6	62.00	206.6	86.00	279.9		
15.00	132.4	39.00	177.3	63.00	208.7	87.00	284.8		
16.00	135.5	40.00	178.8	64.00	210.8	88.00	288.8		
17.00	138.2	41.00	179.9	65.00	213.6	89.00	294.6		
18.00	140.0	42.00	180.9	66.00	215.8	90.00	299.7		
19.00	142.7	43.00	182.0	67.00	217.8	91.00	304.6		
20.00	145.4	44.00	182.9	68.00	220.0	92.00	311.2		
21.00	149.0	45.00	184.0	69.00	222.8	93.00	318.2		
22.00	151.3	46.00	185.6	70.00	226.1	94.00	327.7		
23.00	153.8	47.00	187.1	71.00	229.0	95.00	339.6		

Figura A-7.5 Puntos de Ebullición del Producto Liviano



## ANEXO 8

### Cromatografía de gases de Salida

PDVSA-INTEVEP  
LABORATORIOS GENERALES  
CROMATOGRAFIA DE GASES  
ANALISIS DE GASES DE REFINERIA  
D:\1\DATA\MAY10\SIG10117.D  
C:\HPCHEM\1\METHODS\G\_REPCAL.M

F26  
M55202

data acquired by: C. FAZO/ J. ETAYO  
on: 5/31/2010 3:07:55 PM

COMPUESTO	% MOLAR
HIDROGENO	0.251
CO2	0.653
C6+	0.119
METANO	4.718
ETANO	1.711
ETILENO	0.244
PROPANO	1.124
PROPILENO	0.536
ISOBUTANO	0.105
H2S	0.000
N-BUTANO	0.392
ACETILENO	0.000
ARGON/OXYGENO	0.690
NITROGENO	88.639
T-2-BUTENO	0.054
1-BUTENO	0.140
MONOXIDO	0.000
ISOBUTILENO	0.215
C-2-BUTENO	0.039
ISOPENTANO	0.084
N-PENTANO	0.110
1,3-BUTADIENO	0.002
T2-PENTENO	0.037
PENTENOS	0.136
1-PENTENO	0.000
C-2-PENTENO	0.000
TOTAL	100.00

Nota: Este método solo aplica para un contenido máximo de C6+ de 1 % molar.

Figura A-8 Cromatografía de Gases de Refinería