

INFLUENCIA DE LOS CONSTITUYENTES COLOIDALES DEL PETRÓLEO EN EL  
COMPORTAMIENTO TÉRMICO E HIDROTÉRMICO DE LOS RESIDUOS DE  
DESTILACIÓN

TESIS DOCTORAL

PARA LA OBTENCIÓN DEL GRADO ACADÉMICO DE DOCTOR EN INGENIERÍA

PRESENTADA POR

MSc Ing. ESTEBAN CASTELLANOS

NATURAL DEL PERU

AUTORIZADA POR

LA FACULTAD DE INGENIERÍA DE MINAS, METALURGIA Y TECNOLOGÍA DE  
MAQUINARIAS DE LA UNIVERSIDAD TÉCNICA DE CLAUSTHAL

DIA DEL EXAMEN ORAL

3 DE AGOSTO DE 1989

Impreso con Soporte del Servicio Alemán de Intercambio Académico

Referente: Prof. Dr. H.J. Neumann.

Coreferente: Prof. Dr. H.H. Oelert.

## Dedicatoria

Dedicado a Mis Padres

El presente trabajo ha sido realizado desde Octubre de 1986 hasta inicios de 1989 en el Instituto para Investigación del Petróleo en Clausthal-Zellerfeld bajo la dirección del Señor Profesor Dr. H. J. Neumann.

Agradezco a mi muy estimado Director de Tesis Prof. Dr. Neumann por los desafíos planteados, las valiosas discusiones técnicas y la asesoría en el presente trabajo.

Agradezco al Sr. Profesor Dr. H.H. Oelert por hacer de Coreferente, por los desafíos planteados y su auspicioso interés.

Agradezco al Sr. Dr. Ing. I. Rahimian por su apoyo amical y su disposición a la discusión.

Agradezco al señor Dr. Kopsch, al señor Prof. Dr. Severin, señor Dr. V. Meyn y al señor Prof. Dr. Riepe en el campo de los análisis.

Adicionalmente agradezco por su apoyo a los Colaboradores de la División Procesamiento y Aplicación.

Mi agradecimiento sincero al Sr. W. Otto y a los Colaboradores del Taller Mecánico, al igual que al Sr. W. Schmelzer y los Colaboradores del Taller Electrónico por su apoyo amical en la construcción del equipo de prueba.

Agradezco a mis colegas hombres y mujeres en el Instituto de Investigación del Petróleo por su amical trabajo conjunto.

Agradezco especialmente al Servicio Alemán de Intercambio Académico por el apoyo financiero por medio de una beca de Promoción y mi estadía en Alemania.

## Resumen

Castellanos, Esteban.

Influencia de los Constituyentes Coloidales del Petróleo en el Craqueo Térmico e Hidrotérmico de los Residuos de Destilación.

Con Ester etílico del Ácido Acético se pueden separar Asfaltenos y Resinas del Petróleo y se pueden recuperar Fracciones con puntos de ebullición ligeros con baja viscosidad y bajo contenido metálico y de azufre a partir de Petróleos Pesados y de Residuos de Destilación.

En los últimos tiempos ha habido un creciente interés en el craqueo térmico en base a las mejoras en el diseño de reactores, mejores controles de proceso y costos más bajos. Como Craqueo Térmico se entiende la separación de destilados de petróleo de alto punto de ebullición y residuos de productos fluidos y ligeros por la aplicación de altas temperaturas.

Con el Hidrocraqueo térmico se buscan las ventajas del craqueo térmico y de hidrogenación pues este proceso no tiene el problema del envenenamiento catalítico. La presencia de hidrógeno frena las reacciones de condensación y demora la precipitación de asfaltenos.

En este trabajo se investiga la influencia de los constituyentes coloidales en craqueo térmico e Hidrotérmico de residuos de destilación de petróleo considerando la generación de gas, coque, asfaltenos, resinas, aromáticos e hidrocarburos saturados, así como el contenido en metales (Ni, V) y azufre.

Por lo anterior se investigó especialmente un conocimiento sobre los productos y los petróleos tratados. Para esto se realizaron los siguientes análisis: Destilación hasta 200 °C, tamaño de masa relativa promedio, análisis elemental (C,H), análisis de gas, determinación gravimétrica del coque, termogravimetría, cromatografía de capa fina (Iatroscan TLC-FID), análisis ICP de Ni, V, S, viscosidad. El coque de algunos experimentos se caracterizó por espectroscopía infrarroja y mediciones NMR de estado sólido.

Para los experimentos se utilizó un autoclave batch con 104 ml de volumen y enfriamiento, diseñado para 500 °C y 500 bar, así como 1 Hz de agitación.

Se investigó la influencia de la temperatura para los residuos de destilación de petróleo Kuwait y Laguna, así como para sus aceites desasfaltados. Se aplicaron tres temperaturas: 400, 425, 450 °C, con tiempos de residencia de 0, 20, 40, 80, 120 min. Las mismas condiciones y 68 bar (en frío) de presión de hidrógeno se aplicó para el craqueo hidrotérmico.

Los cálculos cinéticos indican un craqueo más rápido de los aceites desasfaltados. Se encontró que el hidrógeno se incorpora mejor en ausencia de los constituyentes coloidales del petróleo.

CONTENIDO	1
1. Introducción	3
2. Presentación del problema y Objetivos	4
3. Estado del conocimiento y bases teóricas	4
3.1 Composición de los Petróleos pesados	4
3.1.1 Estructura de los petróleos	5
3.1.2 Uniones metálicas	7
3.2 Procesos de Procesamiento de Petróleos Pesados	8
3.3 Craqueo Térmico	11
3.4 Craqueo Catalítico	15
3.5 Hidrocraqueo Térmico	16
3.6 Hidrocraqueo Catalítico	18
3.7 Desasfaltado	19
3.8 Acoplamiento de Procesos	21
4. Parte Experimental	23
4.1 Diseño y Construcción del Equipo de Investigación	23
4.1.1 Diseño del reactor	25
4.1.2 Descripción de los aparatos	26
4.2 Caracterización de los Petróleos usados	29
4.3 Elección de las condiciones y diseño de experimentos	33
4.4 Métodos analíticos	36
4.4.1 Cromatografía de gases y determinación de gases	36
4.4.2 Determinación analítica elemental	38
4.4.3 Plasma acoplado inductivamente (ICP)-Espectroscopía de emisión atómica (AES)-Determinación de metales	39
4.4.4 Osmometría de presión de vapor	40
4.4.5 Análisis Térmico	40
4.4.6 Cromatografía de Capa Fina con detector de ionización de llama	42
4.4.7 Espectroscopía Infrarroja	45
4.4.8 Espectroscopía NMR de Estado Sólido	46
4.5 Desarrollo de los experimentos	47
4.5.1 Preparación de los aparatos	47
4.5.2 Puesta en marcha de las condiciones de prueba	48
4.5.3 Retiro de las muestras	48
4.5.4 Preparación de los productos	49
5. Resultados y Discusión	50
5.1 Craqueo Térmico de los petróleos de Kuwait, Laguna y Aceites desasfaltados	50
5.1.1 Coque, Gas, Asfaltenos, Resinas, Saturados y Aromáticos; Cinética	51
- Petróleo Kuwait	51
- Petróleo Laguna	58
- Cinética	60
5.1.2 Contenido de metales y azufre	62
- Petróleo Kuwait	63
- Petróleo Laguna	67
5.1.3 Tamaño de masa relativa promedio y relación H/C	69
5.1.4 Aceite producido -200°C, viscosidad y termogravimetría de los aceites	71
5.2 Hidrocraqueo térmico en los petróleos Kuwait, Laguna y aceites desasfaltados	73
5.2.1 Coque, Gas, Asfaltenos, Resinas, Saturados y Aromáticos; Cinética	77
- Petróleo Kuwait	77

- Petróleo Laguna	83
- Cinética	85
5.2.2 Incorporación del hidrógeno y distribución del hidrógeno incorporado	87
5.2.3 Contenido de Metal y Azufre	91
- Petróleo Kuwait	91
- Petróleo Laguna	94
5.2.4 Tamaño de masa relativa promedio y relación H/C	94
5.2.5 Aceite producido -200°C, viscosidad y termogravimetría de los aceites	96
6. Comparación entre Craqueo Térmico e Hidrocraqueo Térmico	98
7. Hidrocraqueo Térmico de Asfaltenos y Resinas	99
7.1 Asfaltenos del Petróleo Kuwait	100
7.2 Asfaltenos del Petróleo Laguna	102
7.3 Resinas	103
8. Caracterización del Coque	103
8.1 Determinación C/H y mediciones infrarrojas	104
8.2 Aromaticidad por medio de <sup>13</sup> C-NM Estado Sólido y Discusión de la Coquificación	106
9. Conclusiones de los resultados de la Investigación	108
10. Resumin	109
11. Literatura	
12. Anexos	
12.1 Indicaciones para el diseño de Reactores	
12.2 Mezclas Carbón-Petróleo como posible uso en los procesos térmicos	
12.3 Resultados de la Investigación	
12.4 Cuadros para Petróleo Laguna	

## 1. Introducción.

La densidad media en °API para los futuros petróleos a trabajar (sin aquellos del bloque Este y de la República Popular China) irá de 32.5 °API en 1983 a 31.5 °API en 1995 (1).

Por lo anterior se puede ver que hay una tendencia a Petróleos más ricos en Residuos. Paralelamente hay una disminución en el consumo de Petróleos Pesados (para Europa del Oeste de 200.0 Mio t en el año 1980 a 90.4 Mio t en el año 1995). Por el contrario hay una creciente demanda de productos líquidos ligeros como gasolina y turbo combustible (para Europa del Oeste de 124.3 Mio t en el año 1980 a 132.8 Mio t en el año 1995 (2)).

Los Petróleos Pesados tienen una relación atómica H/C relativamente baja, alto contenido metálico, elevado contenido en azufre y nitrógeno y un alto contenido en asfaltenos. Sin embargo, hay grandes reservas de Petróleo Pesado (30 a 75 x 10<sup>9</sup> t) en comparación con Petróleo (88 x 10<sup>9</sup> t) (3).

De acuerdo a su densidad el petróleo se clasifica como sigue (4): Mayor a 1000 kg/m<sup>3</sup> (menos de 10 ° API para Petróleo extra Pesado, de 1000-920 kg/m<sup>3</sup> (10-22.3 °API) para Petróleo Pesado, menor a 870 kg/m<sup>3</sup> (mayor a 31.1 °API) para Petróleo Ligero.

De los datos anteriormente mencionados se reconoce la importancia de la conversión de Petróleos Pesados a valiosos Petróleos Ligeros. Adicionalmente deben retirarse sin grandes costos azufre, oxígeno, nitrógeno y metales (Ni, V).

En la siguiente Tabla se muestran los procesos adecuados, su grado de conversión y su importancia (5).

Tabla 1. Procesos para Conversión de Petróleos Pesados.

Proceso	Conversión Obtenida (%)	Número de Procesos (Mundo) por día)	Capacidad (Bbl por día)
Procesos de Craqueo Catalítico	30-70	59	1.818.000
Procesos Térmicos	30-80	>200	> 4.500.000
Procesos de Hidrogenación Catalítica	60-90	8	245.000
Procesos de Hidrogenación No Catalítica	75-95	1	3.500

Los procesos térmicos puros son muy flexibles e independientes de los materiales de partida, generan sin embargo, algún Residuo, del tipo Producto de coque y gases, los que nos son marketeables.

En razón de las razones arriba mencionadas se desarrollaron muchos tipos de Hidroprocesos, esto es la utilización de hidrógeno con y sin catalizadores.

Aunque existen nuevos procesos, como el Craqueo de Fondos con Asfaltenos de la Compañía Chiyoda Chemical Engineering & Construction Company (6), con Craqueo de los Asfaltenos a Petróleo, con duración del Catalizador en relación al depósito de metal de más de 4000 horas, por lo general la desactivación del catalizador es todavía un problema.

Para la Hidrogenación la calidad y la relación hidrógeno a carbono se mejora por las siguientes reacciones: Hidrogenación y Deshidrogenación.

1. Hidrocraqueo y Condensación.
2. Isomerización y Transferencia de Hidrógeno.
3. Desulfurización.
4. Desnitrificación y Retiro del Oxígeno.
5. Producción de Gas C1-C3.

## 2. Presentación del Problema y Objetivos

En el año 1974 se desarrolló en el Instituto de Investigación del Petróleo una precipitación de asfaltenos y resinas de Petróleo por medio de Ester etílico del ácido acético (7). Como lógica consecuencia se diseñó un proceso continuo para desasfaltar Residuos de Destilación de Petróleos Pesados con Ester etílico del Ácido Acético o CO<sub>2</sub> (8). Debido a que el uso de Petróleos adecuados para los procesos de refinación como el Craqueo Catalítico y el Hidrocraqueo con nuevos catalizadores es muy buscado, se usó Petróleo desasfaltado con Ester etílico del Ácido Acético y con diferentes concentraciones de los coloides de Petróleo para el proceso de Hidrotratamiento (9).

Últimamente hubo un renovado interés en los Procesos Térmicos (10), debido a una mejora en el diseño de los reactores, mejores controles de proceso y costos más bajos (11). También los procesos térmicos en presencia de hidrógeno han ganado en importancia debido a su buena conversión (Tabla 1 de la Introducción), por lo que actualmente hay una serie de nuevos procesos: Hidrocraqueo térmico, Hidroviscoreducción, Hidropirólisis y Solvente Donador entre otros.

El objeto del presente trabajo es contribuir a entender la influencia térmica con y sin hidrógeno a los residuos de Petróleo Kuwait, Petróleo Pesado Laguna y sus petróleos desasfaltados con Ester etílico del Ácido Acético. Se empleó un reactor agitado. Los parámetros para la reacción fueron: T = 400, 425, 450 °C, t = 0, 20, 40, 80, 120 min, P<sub>H<sub>2</sub></sub> (frío) = 68 bar. Adicionalmente se hidrogenó térmicamente Asfaltenos y Resinas y se determinó la influencia de la presión.

Para seguir el camino de la reacción se determinó la masa promedio de partícula, análisis elemental, análisis de gases, producción de coque, producto destilado ligero (bajo o hasta 200 °C) comportamiento de ebullición termogravimétrico, contenido de asfaltenos, resinas, saturados, aromáticos, maltenos (cromatografía de capa fina - Iatroscan), contenido en metales y azufre (ICP).

Para el análisis de residuos se usó espectroscopía infraroja y NMR para Estado Sólido.

El Plan de trabajo contempla el tratamiento de las siguientes etapas:

- Tecnología del Proceso para procesamiento de Petróleo Pesado: Craqueo Térmico, Craqueo Catalítico, Hidrocraqueo Térmico, Hidrocraqueo Catalítico, Desasfaltado.

- Métodos analíticos aplicados para los Productos Datos de Material y Fraccionamiento.

- Diseño y construcción de los aparatos de Prueba, así como Planeamiento de Experimentos.

- Resultados de las pruebas y consecuencias para trabajos futuros.

- Otras aplicaciones de las investigaciones sobre coque pueden dar indicaciones sobre el diseño de reactores, así como la preparación y aplicación de mezclas carbón petróleo como otro tratamiento.

### 3. Estado del conocimiento y Bases Teóricas.

#### 3.1. Composición del Petróleo.

El petróleo está compuesto principalmente por tres grupos de grupos de hidrocarburos: Parafinas, Naftenos y Aromáticos (las Olefinas se producen recién durante el procesamiento). Adicionalmente se encuentran en el Petróleo Enlaces (12) de:

- Nitrógeno: Moléculas Aromáticas con comportamiento básico como los homólogos de la Piridina/Quinolina o los que tienen comportamiento neutral como los derivados de Carbazol, Indol, Quinolina. Hay también nitrógeno en los complejos porfirínicos, por lo general asociados con Asfaltenos y con aproximadamente 20 % del total de nitrógeno.

- Azufre: Los grupos principales son Alcanotioles, Tioalcanos, Tiocicloalcanos, Tiofenilderivados. En los Asfaltenos el azufre está contenido por lo común en el Benzotiofeno (13), pero hay también Asfaltenos como polímeros con puentes de azufre.

- Oxígeno: Principalmente como ácido nafténico. El oxígeno se encuentra también en los Asfaltenos en los grupos Hidroxilo, Quinona o Carboxilo (14).

La concentración de los mencionados Heteroenlaces sube con mayor punto de ebullición de las fracciones de petróleo, pero para

nitrógeno y oxígeno la concentración total no es muy alta, esto es entre 0.1-0.5 % peso. Para Residuos de Destilación se encuentra hasta 2.5 % peso para Nitrógeno y 1.35 % peso para Oxígeno. El contenido de azufre es muy variado (en Residuos hasta 8 % peso) (15).

#### 3.1.1. Estructura del Petróleo

El Petróleo es un sistema coloidal en el que los Asfaltenos y las Resinas en un Medio de Dispersión están coloidalmente dispersos (16). Estos constituyentes coloidales fueron probados por Neumann por Ultrafiltración.

Los Asfaltenos son disueltos sólo en presencia de las Resinas (17).

Las moléculas con más de 35 a 40 átomos de carbono crecen en el Petróleo en Aromaticidad, así como en contenido de Heteroátomos y azufre. En presencia de grupos polares o anillos poliaromáticos esas moléculas tienen tendencia a la asociación

Los Asfaltenos son de acuerdo a las Normas constituyentes del Petróleo, los cuales con Pentano, Hexano o Heptano precipitan (Asfaltenos C5, C6 o C7). Los Asfaltenos son solubles en Benceno. Las Resinas son constituyentes del Petróleo, que precipitan con propano y son solubles en Pentano (18).

De acuerdo a Neumann los dos Grupos Coloidales son Coloides Micelares oleofílicos, polidispersos, resolubles y esféricos: Los Asfaltenos permanecen en los filtros de tamaño medio de poro entre 35 y 10 nm y las Resinas en menores de 10 nm. (19).

Los asfaltenos están sujetos entre sí por fuerzas dipolares y contienen enlaces O-, S-, N-, sales y porfirina. Las partículas de Resinas están sujetas entre sí por fuerzas de dispersión y constan casi exclusivamente de hidrocarburos con pequeñas cantidades de enlaces S- y N-.

Speight (20) ha presentado las siguientes hipotéticas estructuras a raíz de diferentes estudios:

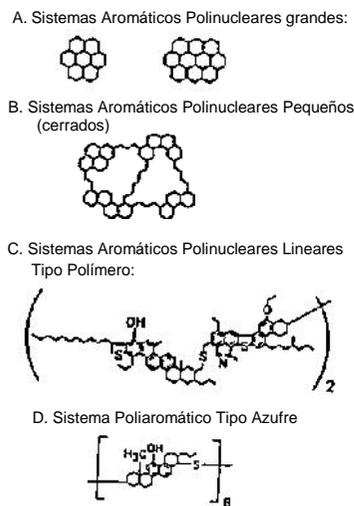


Fig. 1: Diferentes Estructuras sugeridas para Asfaltenos (20).

Yen desarrolló un Asfalteno modelo, que puede ser comparado (21) con otros métodos espectroscópicos. Aunque este Sistema desarrollado con Métodos de rayos X (22) tiene algunas indefiniciones se presenta como muy cercano a la realidad (23): El cuerpo principal o la molécula de Asfalteno tiene una construcción por capas que se mantiene juntas con otras capas por enlaces Donador pi -> Aceptor pi, enlaces de hidrógeno, enlaces covalentes entre los substituyentes alifáticos, enlaces donadores entre metales (Ni, V) y con partículas aromáticas muy insaturadas por fuerzas de Van der Waals.

El contexto entre los Asfaltenos y las Resinas en el Medio de Dispersión aceite en forma de Micela Coloidal se representa en la siguiente figura.

### Micela de Asfalteno de acuerdo a Speight

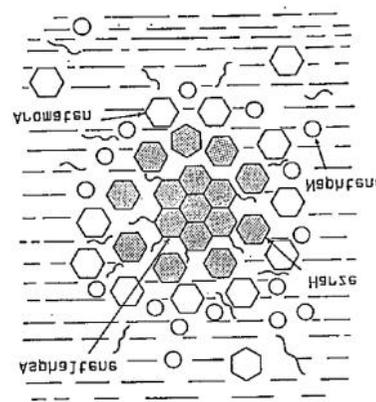


Fig. 2: Micela de Asfalteno por Speight.

La masa de la partícula promedio relativa depende del tipo de Medición. Aún con la Osmometría de Presión de Vapor son diferentes los resultados con diferentes disolventes. De acuerdo a Neumann (18) y aproximadamente: Las masas de la partícula promedio para Asfaltenos está entre 5000 y 8000, para Resinas entre 1000 y 1500.

#### 3.1.2. Enlaces Metálicos

La presencia de metales es un problema tanto para los Catalizadores como para la resistencia del equipo contra la corrosión.

Como ya se mencionó en la Tabla 2 las concentraciones de V y Ni en los Petróleos Pesados son de aproximadamente 80-1500 ppm y 10-200 ppm. Los metales se enriquecen en los Residuos de Destilación (15) y están no solamente en los complejos porfirínicos (24).

Los complejos metálicos en el Petróleo son por lo general productos de vanadio, níquel y hierro, aunque hay también pequeñas cantidades de otros metales como antimonio, magnesio, cobre (25). Los principales complejos metálicos están con Vanadio y

Níquel y se distinguen entre Petroporfirinas metálicas y Noporfirinas metálicas (26).

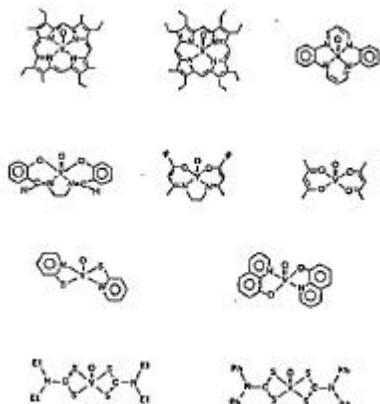


Fig. 3: Posibles Tipos de Porfirinas de Vanadio y No-Porfirinas de vanadio en Petróleo y Residuos (26).

Las Petroporfirinas metálicas han sido caracterizadas hace cincuenta años, pero las Noporfirinas no han sido todavía exactamente caracterizadas. Algunas indicaciones son:

1. Son los enlaces metálicos más extendidos en Petróleo y Residuos,
2. Tienen un espectro mayor de masas moleculares en comparación a Petroporfirinas,
3. Tienen más estructuras polares,

Un ejemplo de probable modelo molecular de Petroporfirinas y No Porfirinas se presenta en la Figura 3.

### 3.2. Procesos para la Refinación de Petróleos Pesados.

Se entiende por Refinación de Petróleos Pesados la conversión de fracciones pesadas (>343 °C) en fracciones más ligeras como Nafta, Kerosene o Diesel con los siguientes rangos de ebullición: 36-232 °C, 204-288 °C y 204-343 °C.

La conversión está normalmente definida como porcentaje con la fórmula:

$$\% \text{ Conversión} = ((F-P)/F) 100$$

F = Volumin (Peso) del Petróleo inicial o corte sobre un punto de ebullición conocido.

P = Volumin (Peso) Petróleo Procesado sobre o bajo un punto de ebullición conocido.

La base para el Tratamiento del Petróleo es el conocimiento de su contenido en contaminantes. Esto se muestra en la Tabla 2 (28).

Tabla 2 Propiedades Características de Petróleos Pesados y Residuos de Petróleo.

Densidad a 20 °C (g/ml):	0.935-1.075
Viscosidad a 100 °C (cm <sup>2</sup> /seg):	20-2000
Cantidad de Residuo 500 °C + (Vol %):	50-100
Azufre (% masa):	2-7
Coque Conradson (% masa):	10-30
Asfaltenos (ppm):	10-40
V (ppm):	80-1500
Ni (ppm):	10-200

Para la clasificación del Proceso que mejore la relación H/C hay una división en Rechazo de Carbón e Incorporación de Hidrógeno Por supuesto, son necesarios para el primer acoplamiento con procesos de hidrogenación debido a las exigencias de calidad y la variedad de la producción.

Una clasificación general de los procesos de conversión de Petróleos Pesados es (29): Procesos de Craqueo Catalítico, Procesos Térmicos, Procesos de hidrogenación catalítica, Procesos de hidrogenación no catalítica. Además existen otras posibilidades:

Procesos y Ejemplos para la Conversión de  
Petróleos Residuales

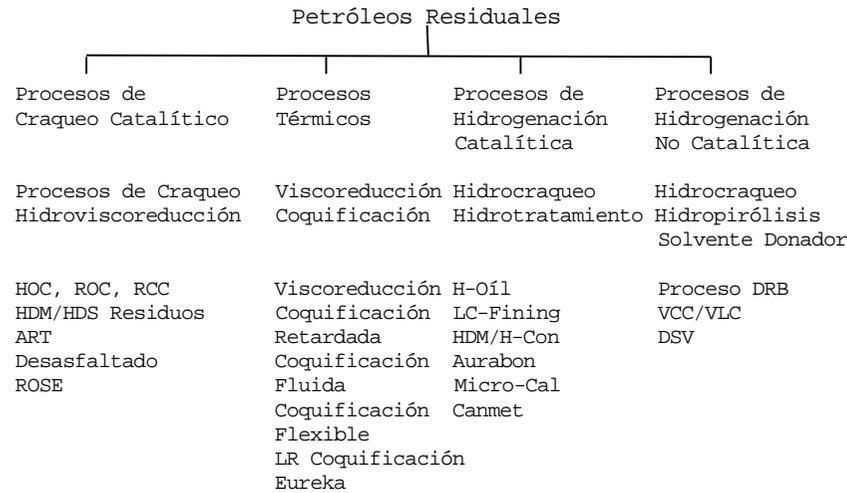


Fig. 4: Procesos y Ejemplos de Conversión de Residuos de Petróleo (30).

Desasfaltado, Reformación con vapor, Oxidación Parcial, Proceso de Olefinas, Combustión. Los primeros cinco procesos serán tratados en los siguientes acápite.

En la combustión de Petróleos Pesados existe el problema de la contaminación ambiental (por metales, azufre, aromáticos policíclicos).

La producción de Olefinas por Craqueo de Residuos de Petróleo (31, 12) se realiza con una alta temperatura de separación entre 700 °C y 1000 °C. Los procesos conocidos son Pirólisis (760-885 °C), Craqueo con Arena (Lurgi), el proceso BASF en Cama Fluidizada (con Coque como portador de calor), el proceso BASF de Cama Fluyente, Pirólisis al vapor (Koppers, Kellog y Hercules Powder), Proceso Ube, Proceso de Coque como portador de calor (Kunugi-Kunii). Los procesos de alta temperatura (1400-1700 °C) son Combustión Parcial como BASF-Llama Sumergida con portador de calor: Wulff (Piedras resistentes al calor), Hoechst-HTP (Gases de Combustión), Kureha-Chiyoda-UCC {Vapor de agua sobrecalentada), Dow (por combustión parcial con hidrógeno se genera vapor de agua como gas portador), Cosmos-Mitsui (sal derritida), Paccal Cyclic Thermal Cracking- Petroleum & Chemical Corp. (el Residuo es esparcido en piedras calientes resistentes al calor).

Con la oxidación parcial se genera Gas de Síntesis a 1300 - 1500 °C. Los

procesos conocidos son los de Shell y Texaco.

En el proceso de Reformación con Vapor se convierte Residuos de Petróleo en un gas conteniendo hidrógeno en presencia de Catalizadores. Toya Eng. Co. ofrece un proceso con CaO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/NiO como Catalizador.

### 3.3. Craqueo Térmico.

Como Craqueo Térmico se entiende (32) el rompimiento de Detilados de Petróleo de alto punto de ebullición y Residuos en productos ligeros fluidos con aplicación de altas temperaturas. Las diferentes condiciones de trabajo (33) para craqueo a Residuos fluidos son:  
Table 3: Condiciones de trabajo para Procesos Térmicos

Proceso	Temperatura (°C)	Presión (MPa)	Ligeros(% peso)
Viscoreducción	450-480	1.5-1.8	3-12
Craqueo	500-520	2-3.5	10-12
Craqueo de Gasóleo	520-540	3.5-5	15-21
Reformación de Gasolina pesada	525-575	4.5-5.5	18-26

Los Procesos Térmicos en escala comercial son: Viscoreducción, Coquificación Retardada, Coquificación Fluida, Coquificación Flexible, Coquificación (LR) Lurgi Ruhr Gas, Eureka (Kureha), Tratamiento de Asfalto Residual (Art-Engelhard Corp.).

Los siguientes procesos no son todavía comerciales: Cherry-P (Osaka Gas y Mitsubishi), Tratamiento de Coquificación de Asfalto en vacío (Activ-Nippon Mini Gas), Craqueo Térmico en Lecho Fluidizado (KKI-Kobe Steel, Koa Oil Co. Y Idemiton Kasan Co.). Los procesos principales son los primeros cuatro.

La Viscoreducción (34) es un proceso térmico suave, prácticamente sin formación de coque, donde la viscosidad del Crudo Pesado se reduce. La siguiente configuración ha sido ya utilizada:

- Sin Remojador (Recipiente de reacción después del horno): 480 °C, 5 bar, 1-2 min.
- Con Tambor Remojador: 450 °C, 5-15 bar, a la salida del horno. 430 °C, 5-15 min

- Con Serpentín Remojador: 430-450 °C, 30-60 bar en la salida del Calentador. 430-450 °C, 20-50 bar, 5-10 min en la salida del Serpentín Remojador.

En la Viscosidad sube con la intensidad del Craqueo y Conversión:

- El Coque Conradson,
- El contenido de Asfaltenos,
- La Aromaticidad,

Baja la solubilidad de los Asfaltenos.

La Coquificación tiene condiciones más severas: La Coquificación Retardada trabaja a 490 °C y 3-5 bar. El Coque se acumula en el Reactor y se retira mecánicamente luego de cierto tiempo, los vapores abandonan continuamente el Reactor. Dos cámaras garantizan un proceso semi continuo.

La Coquificación Fluida y la Coquificación Flexible trabajan en lecho fluidizado con Coque como portador de calor. En la Coquificación Fluida se retira el exceso de Coque, pero en la Coquificación Flexible se usan dos Gasificadores.

En las reacciones de Craqueo Térmico se rompen los enlaces C-C y C-H, donde reaccionan preferentemente los enlaces con las entalpías de enlace más bajas (36):

Tala 4: Entalpías de enlace (kJ/mol) diferentes enlaces atómicos.

c-c	Alifático	297
c-c	Alifático en anillo aromático	335
c-c	Aromático	402
C-H	Alifático	389
C-H	Aromático	427
C=C		523
C C		687
H-H		435

Aunque el desarrollo de las reacciones individuales es conocido falta conocer el cálculo del desarrollo total del Proceso de Rompimiento debido a la complejidad de las reacciones concurrentes.

En este tiempo se intenta usar Sistemas Inteligentes de Computadoras (37) para encontrar las velocidades y caminos de reacción de Parafinas, Naftenos, Olefinas y Aromáticos.

Rice y Kossiakoff (38,39,40,41) desarrollaron el Mecanismo radicalario de las reacciones de Craqueo Térmico, que posteriormente nuevamente se ha investigado (42,43,44,45,46,47,48).

Las primeras reacciones en el Craqueo Térmico son (49):

1. Craqueo del enlace C-C en las cadenas de alcanos. Uno de los productos será insaturado:  

$$\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_3 \rightarrow \text{CH}_3\text{-CH=CH}_2 + \text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-CH}_3$$
2. Craqueo de Grupos Alquilo en cadenas laterales de isoalcanos:  

$$\text{CH}_3\text{-}\underset{\text{C}_2\text{H}_5}{\text{CH}}\text{-CH}_2\text{-CH}_3 \rightarrow \text{CH}_2=\text{CH-CH}_2\text{-CH}_3 + \text{CH}_3\text{-CH}_3$$
3. Craqueo de Átomos de H y formación de alquenos o aromatización de naftenos:  

$$\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_3 \rightarrow \text{CH}_2=\text{CH-CH}_2\text{-CH}_3 + 2\text{H}$$

Las siguientes Reacciones 4-7 no se presentan tan a menudo como las Reacciones 1-3:

4. Apertura con Craqueo de anillos nafténicos.
5. Apertura con Craqueo de anillos aromáticos. Esto requiere mucha Energía.
6. Creación de cadenas laterales como consecuencia de desplazamiento de Radicales (Isomerización).

Además se presentan las siguientes reacciones laterales:

1. Polimerización.
2. Deshidratación. Junto con los alquenos se forman también Dienos.

Con respecto a la cinética del Craqueo Térmico es necesario considerar las primeras dos variables: Temperatura y Tiempo. Para Petróleo la reacción total puede considerarse aproximadamente como de primer orden pues la etapa más lenta y que determina la velocidad de reacción es la disociación del enlace C-C (32, 33, 50).

Siendo la constante de velocidad de reacción  $k$  y la velocidad de reacción  $(dx/dt)$ :

$$k = (1/t) \ln (a/(a-x))$$

$$dx/dt = k (1-x)$$

Donde:

t = Tiempo en segundos

a = Porcentaje de componentes a Craquear en el Material Procesado.

x = Porcentaje de a, que en el tiempo t será convertido.

La velocidad de reacción sube con la temperatura como describe la ecuación de Arrhenius

$$k = k_0 e^{-(E/RT)}$$

Los petróleos son sistemas, en los que los Asfaltenos y las Resinas se encuentran en un Medio de Dispersión (51). El Medio de Dispersión y las Resinas se llaman Maltenos.

Los Asfaltenos permanecen en solución gracias al contenido en los llamados solventes de asfaltenos en los Maltenos. Por Craqueo Térmico disminuyen su cantidad en los Maltenos, además que los Asfaltenos cambian (52) y su cantidad crece. Con esto disminuye la estabilidad como flóculo de los productos, ya que los Maltenos no pueden disolver más a los Asfaltenos. La estabilidad como flóculo cambia también con la mezcla con otros Petróleos o cortes (53), si debido a la relación de solventes de Asfaltenos a precipitadores de Asfaltenos se inclina a favor de los últimos.

Los métodos para el cálculo de la Estabilidad son:

- Prueba de filtración en caliente de Shell (SHFT), eventualminte en presencia de solvente.
- ASTM D 1661- US Navy- Contacto de la superficie con el Petróleo.
- Muestra de Fleco-ASTM D 2781-.
- Métodos de floculación con dos solventes, número de floculación con Xileno/n-Heptano, Relación solvente/precipitante (aromático/alifático).
- Determinación gravimétrica de la tendencia a la oxidación de los productos de petróleo (54,55).
  - Resonancia de spin electrónico y Quimioluminiscencia, número ácido, número de bromo (56).

### 3.4. Craqueo Catalítico.

El Craqueo Catalítico es uno de los métodos más importante para la producción de gasolina con alto número de octano y cortes ligeros (57). El coque se deposita en el catalizador (aproximadamente 5% relativo a la masa del Petróleo tratado) y posteriormente se quema con aire en un regenerador (650-790 °C).

Las temperaturas promedio en el reactor están entre 480 y 540 °C. El petróleo a tratarse tiene 260-430 °C y se pone en contacto con el catalizador en forma de polvo (al momento zeolita) en un lecho fluidizado o en lecho fluyente.

La conversión se define como sigue (58):

$$X = 1 - (V_{\text{Producto, } 20^{\circ}\text{C, } T_s < 220^{\circ}\text{C}} / V_{\text{Materia Prima, } 20^{\circ}\text{C}})$$

x = Conversión

V = Flujo volumétrico

Esto significa que el producto craqueado en el rango de ebullición de 220 a 360 °C se considere como material no convertido. En la práctica x se encuentra entre 70 y 80 %.

El contenido metálico tiene un efecto negativo en el proceso: el níquel influye en la selectividad y el vanadio reduce la actividad de los catalizadores (59). Debido a las mejoras en la metalurgia, la conducción del proceso y los catalizadores es ahora posible aceptar sin pre tratamiento Petróleos Pesados con 30 ppm de contenido metálico. Con 30-50 ppm es necesario un pre tratamiento. Para Petróleos con más de 150 ppm en contenido metálico no se puede considerar un pre tratamiento de hidrogenación catalítica, requiriéndose en este caso un proceso de desmetalización o un proceso de Coquificación. El alto contenido en metales en el Petróleo hace necesario el uso de pasivadores metálicos de antimonio o zinc para reducir la producción de gas o coque (Phillips Petroleum). Otra posibilidad es la desmetalización (Demet III- Atlantic Richfield).

Los modelos para Craqueo Catalítico fueron desarrollados por Alexis Voorhies Jr en 1945 (60) y Forrest H. Blanding (61), pero el trabajo de Jacob et al. (62) explica mejor la Cinética con muchos tipos de Petróleos (Ten-Lump Model).

Últimamente fueron desarrollados muchos nuevos Procesos:

Heavy oil Cracking (HOC-Firma Kellogg) - Gran cantidad de calor eliminado en el Regenerador,

Residual Oil Cracking (ROC-Firma Total) - Regeneración en dos etapas-,

Residual Crude Oil Conversion (RCC-Firma Aschland/UOP) - Catalizador de larga vida -,

Allosite Catalytic Cracking (AAC-Firma Kurushima Group Eng. /Sasebo Heavy Industries/Japan Development Consultants) - Dos etapas: Reactor tubular y Reactor de lecho fluidizado en una unidad,

Heavy Oil Treatment (HOT-Firma Nippon Mining Co./Kashima Oil Co.) - Catalizador de mineral de hierro con vapor en Lecho Fluidizado.

Tratamientos previos son:

Resid Hydroentschwefelung (HDS)/ Hydroentmetallisierung, wie Black Oil Conversion, Reduced Crude Desulfurization (BOC/RCD-Firma UOP),

Residual Desulfurization/Vacuum Residue Desulfurization (RDS/VRDS-Firma Chevron),

Resid Hydrodesulfurization (Resid HDS- Firma Gulf),

Resid Fining (Firma Exxon),

Unicracking/HDS (Firma Unocal).

Otros tratamientos previos son el desasfaltado supercrítico de Demex (Firmas UOP/Instituto Mexicano del Petróleo), Extracción con Pentano y la Extracción Supercrítica de Petróleo Residual (Rose-Firma Kerr-Mc Gee).

### 3.5. Hidrocraqueo Térmico.

Con este proceso se buscan las ventajas del proceso térmico y de hidrogenación, ya que este proceso no tiene problemas de envenenamiento del catalizador ni mucha producción de coque ni productos inestables. Para esto hay principalmente tres posibilidades: Hidroviscoreducción, Proceso Solvente-Donador e Hidropirólisis.

- Hidroviscoreducción. F. Bergius encontró en 1910 (33) que por Craqueo bajo hidrógeno, sin catalizador, la solubilidad del hidrógeno sube (63,64). Además el hidrógeno reduce parcialmente al azufre del Petróleo a Sulfuro de Hidrógeno y este producto actúa como Catalizador Homogéneo (64, 65, 66,67).

Los procesos de Hidroviscoreducción son:

LC-Fining-Hidroviscoreducción (69): < 70 bar / 430-470 °C,

Cammet (70): 70-240 bar/450-470 °C/0.5 a 5 % peso de carbón en polvo con sulfato de hierro u otra sal metálica.

Veba Combi Cracking (71): 200 bar/<= 2% peso de Masa Bayer (Residuos del Procesamiento de Aluminio) o Coque Lignítico (sin aditivo), Lurgi (72): 120-150 bar/380-420 °C.

Últimamente se han presentado procesos parecidos (73): H Hidroviscoreducción Tervahl, HC Hidroviscoreducción Tervahl con catalizador soluble o Barro.

Le Page et al. (74) presentaron un probable mecanismo de reacción para el Craqueo Térmico bajo hidrógeno. La presencia de hidrógeno (75) limita las reacciones de condensación y retarda la precipitación de Asfaltenos. El hidrógeno actúa termodinámicamente contra la deshidratación de los grupos naftenoaromáticos pericondensados en las moléculas pesadas o contra su polimerización (76). Aunque es difícil obtener con las condiciones del proceso un rompimiento del enlace H-H (435 kJ/mol), se sospecha que la presencia de radicales (por ejemplo de los complejos metálicos) permite esta activación.

- En el Proceso Solvente Donador se hidrogena parcialmente un producto aromático policíclico condensado y en la reacción sirve como fuente de hidrógeno. La reacción con Tetralina como Solvente Donador sería:

Radicales Alquilos

Radicales Aromáticos + Tetralina → Hidrocarburos + Naftalina

Radicales Asfalténicos

Procesos conocidos son (77):

Viscoreducción con Diluyente Donador de Hidrógeno de Exxon ((HDDV): 415-480 °C/25-30 bar/corte hidrogenador 370-540 °C de Craqueo Térmico o Craqueo Catalítico como Solvente Donador.

Bitumin Refinado Donador de Gulf Canada (DRB): 410-460 °C/35-55 bar/corte hidrogenador en el rango de ebullición de 200-500 °C.

Craqueo con Solvente Donador de Hidrógeno de Petro Canada (78): 400-480 °C/69 bar/Tetralina.

Los trabajos de Bockrath-Noceti (81), Le Perche et al. (80), Oelert (81) dan una buena explicación sobre el rol del que cede hidrógeno, así como su cuantificación.

- Hidropirólisis. En este proceso se forma la fase gas, en la que está presente hidrógeno, la fase externa. Aquí se encuentra el Petróleo como finas gotas o neblina con temperaturas mayores que 500 °C, presiones menores de 100 bar y tiempos de residencia de segundos.

Hay principalmente cuatro desarrollos en prueba de Hidropirólisis:

Universidad Utah: 525 °C/105 bar/Reactor de Serpentin (82),

Universitaet Erlangen: 550-650 °C/40 bar/Reactor de lluvia (83),

Universitaet Karlsruhe: 450-500 °C Temperatura de fondo (600-1000 °C Temperatura de quemado)/15-25 bar/Reactor de lluvia (84),

Dinacraqueo (Hydrocarbon Research inc.): 500-700 °C/30-40 bar/Reactor de lecho agitado (85).

El mecanismo de reacción se puede aclarar con Componentes modelo (86, 87,88, 89, 90,91), con la reducción de coque (92), así como con las reacciones de hidrógeno bajo condiciones de Hidropirólisis (93).

### 3.6. Hidrocraqueo Catalítico.

Por lo general los Procesos con hidrógeno y catalizador sirven para eliminar azufre, nitrógeno y metales. En el caso del Hidrotratamiento o también del Craqueo de moléculas orgánicas grandes en el Hidrocraqueo se dan las siguientes reacciones (94):

Hidrocraqueo:  $R-R + H_2 \rightarrow 2RH$   
Eliminación de O, N, S:  $ROH + H_2 \rightarrow RH + H_2O$   
 $RN + 2H_2 \rightarrow RH + NH_3$   
 $RSH + H_2 \rightarrow RH + H_2S$   
Eliminación de metales:  $RM + 1/2H_2 \rightarrow RH + M$

En la práctica los catalizadores utilizados son Nickelmolibdato/ Nickelwolframato, Cobaltomolibdato sobre un portador ácido: SiO<sub>2</sub>/ Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Zeolita. La función más importante del catalizador (95) es la de proveer a las fracciones de Petróleo Pesado con hidrógeno y evitar la Coquificación, esto significa que el catalizador debe hidrogenar los Aromáticos policíclicos. Los aceites ligeros se originan por reacciones térmicas. La composición y la porosidad del catalizador se diseña en especial en relación al contenido en azufre y en metales (96, 97, 98, 99, 100,1Petróleo).

Los Procesos de Hidrotratamiento con 50-250 bar, 400-440 °C son:

Chevron VRDS o RDS,

Exxon Residfining,

Gulf HDS,

Shell Bunker Flow,

Union Oil Unicracking o RDS,

UOP RCD Unibon,

UOP BOC Unibon.

Los procesos de Hidrocraqueo con 390-470 °C, 50 a 300 bar son:

Hydrocarbon Research Inc. /Texaco H Oil Catalizadores metálicos del grupo VIB-VIII,

Lummus/Cities Service LC Fining Catalizadores metálicos del grupo VIB-VIII,

Petrocanada/Partec Canmet - Catalizador Carbón subbituminoso y sulfato de hierro.

UOP Aurabon - Cat. Metal-Aceite, Chiyoda Asfaltense Bottom Cracking ABC - Cat. Aditivo con metales.

National Research Institute for Pollution and Resources Japan HFC - Catalizador de Hidrotratamiento desactivado.

Exxon M-Coke - Catalizador Producto de Molibdeno soluble en coque generado,

Proceso Veba Combi - Cat. Lignito y sulfato de hierro,

Proceso Intevep HDH - Catalizador Bauxita o Laterita con contenido ferroso.

El mecanismo de reacción contiene los pasos (102): Inserción de H+ en los alquenos, Deshidrogenación/Hidrogenación, Hidrogenólisis.

### 3.7. Desasfaltado

El desasfaltado es un proceso de en el que por medio de un precipitante se separan del petróleo Asfaltenos y Petróleo desasfaltado (llamado Maltenos). En la práctica se usan como solventes: Propano para el Proceso Leda (33), alcanos ligeros como Propano/iso butano/n-butano/n-pentano/mezclas en estado supercrítico con el aceite en el proceso Rose (103,35), propano/butano/iso pentano/hidrocarburos mayores /mezclas en estado supercrítico con el aceite (recuperación de solventes también en el mismo estado) para el proceso Demex, gasolina ligera (11 % peso butano, 30 % peso i-pentano, Butano, 30 % peso i-

47 % peso n-pentano, 12 % peso hexano) para el proceso Doben  
tros desarrollos técnicos son el uso de CO2 supercrítico como  
el desasfaltado (General Electric (106)) para el contenido en V,  
con aditivos como Silicatos/ácido n-Laurilglutamínico  
mida/ Dibenzilidensorbitol (107). También se desmetaliza con  
s conteniendo oxígeno como alcoholes C1-8/ Éteres alifáticos C2-20  
con Dimetilacetamidas/Aminas (109).

s necesario decir que con la precipitación de asfaltenos con  
también precipita una mezcla de aromáticos polares y  
romáticos. Con el uso de pentano los asfaltenos están mezclados  
áticos polares. El heptano separa sólo a los asfaltenos (110).

ra en la determinación de los asfaltenos se ha estudiado con  
aparatos (111) y el uso de ultrasonido (112). Los asfaltenos y las  
se determinan cuantitativamente mejor con ayuda de la  
ltración (113).

dirección de Neumann en el Instituto para la Investigación del  
, Clausthal, se llevaron a cabo exitosos trabajos con Ester  
del Ácido Acético. Así, se desarrolló (7) un método para la  
ación de los asfaltenos y resinas en el Bitumin y los Petróleos  
es, un método que se investigó también con isopropanol, CO2 y  
de alcanos (114). También se puede aplicar este método al  
de refinación del Petróleo (8).

y Speight encontraron una correlación de asfaltenos precipitados  
rámetros de solubilidad de Hildebrand (115), pero también con los  
os tridimensionales de Hansen (116). Investigaciones posteriores de  
traron la precipitación/solubilidad de los asfaltenos con ayuda  
parámetros: Los precipitadores de asfaltenos son líquidos  
s con un parámetro de solubilidad entre 13 y 16 (MJ/m<sup>2</sup>)<sup>1/2</sup>. Los  
s de asfaltenos son los que tienen un parámetro de solubilidad >  
m<sup>2</sup>)<sup>1/2</sup>.

lación de asfaltenos se siguió con ayuda de absorción de luz  
de absorción UV-vis (118). De esto se desarrolló un proceso  
tivo para la determinación de la estabilidad del flóculo.

### 3.8. Acoplamiento de procesos.

Los procesos mencionados no se usan solos, sino que hay combinaciones de  
estos para el procesamiento de Petróleos Pesados. Como ejemplos se tienen:  
Hidrotratamiento-Viscoreducción: UOP Unibon BOC, Chiyoda, Esso.  
Hidrotratamiento-Craqueo Catalítico: Heavy Oil Cracking.  
Hidrocraqueo-Hidrotratamiento: Esso, Veba, Dynacracking, Inst. Gas  
Technology, Cities Service Research and Dev. Co.  
Desasfaltado-Hidrocraqueo: Aurabon, Asfaltenose Cracking, Mobil Oil.  
Craqueo Catalítico-Hidrocraqueo: Chevron Research Co.  
Hidrotratamiento-Hidrocraqueo-Craqueo Catalítico: Union Oil Co. of  
California.  
Craqueo Catalítico-Solvente Donador: Gulf Canada Ltd.  
Viscoreducción Donador-Coquificación: DM International Inc., Exxon.  
Hidroviscoreducción-Hidrotratamiento: Proceso Asvahl, IFP.  
Hidrodesmetalización-Hidroviscoreducción-Hidrotratamiento: IFP.  
Hidroviscoreducción-Desasfaltado: IFP, Gulf Canada.  
Hidroviscoreducción Donador-Hidrotratamiento-Hidrocraqueo: Metallgesellschaft  
A.G.  
Desasfaltado-Hidroviscoreducción-Hidrogenación Catalítica: IFP.  
Hidrotratamiento-Viscoreducción o Hidroviscoreducción: Gulf.  
Viscoreducción-Desasfaltado-Hidrotratamiento: Intevep, IFP.  
Craqueo Térmico-Viscoreducción: UOP.  
Viscoreducción-Craqueo Catalítico: Ashland Oil Inc.  
Craqueo Térmico-Hidrotratamiento: Chiyoda.  
Craqueo Catalítico-Hidrotratamiento: Shell.  
Viscoreducción-Desasfaltado-Craqueo Catalítico: Houston Consultants.  
Craqueo Térmico-Desasfaltado: Toyo Eng. Corp.  
Craqueo Térmico-Desasfaltado-Hidrotratamiento: Veb Petrol. Chem. Komb.  
Schwedt-DDR, Shell.  
Hidrotratamiento-Craqueo Térmico-Desasfaltado: Shell.  
Hidrocraqueo-Desasfaltado: Standarad Oil Co. (Indiana), IFP-BASF.  
Desasfaltado-Craqueo Catalítico: CE Lummus, Instituto Mexicano del Petróleo,  
Mobil Oil.  
Desasfaltado-Hidrocraqueo-Craqueo Catalítico: BASF, JGC Corp.  
Desasfaltado-Coquificación-Hidrotratamiento: Esso Research and Eng. Co.  
Desasfaltado-Coquificación: Foster Wheeler.  
Hidrocraqueo-Solvente Donador: Gulf Canada Ltd.

Desasfaltado-Craqueo Térmico o Catalítico-Hidrotratamiento: Shell.

Desasfaltado-Hidrotratamiento-Craqueo Térmico: Shell.

Desasfaltado-Hidrotratamiento: Intevep, UOP, IFP.

#### 4. Parte Experimental

##### 4.1. Diseño y Construcción del equipo de investigación

En este acápite se mencionan las condiciones usadas que son las más adecuadas para los tipos adecuados de reactor (Temperaturas: 400, 425, 450 °C para tiempos de permanencia de 0, 20, 40, 80, 120 min).

Los Reactores para Craqueo Térmico e Hidrotérmico son principalmente: Reactores de Burbujas/Suspensión. Además se usan reactores de lecho fluidizado (similares a los de Craqueo Catalítico) (119).

Para Craqueo Térmico o Viscosreducción se usan los llamados serpentines (tubo enrollado) y tubos (en un horno) con y sin Remojador (Recipiente no calentado después del horno) o como segunda zona del horno usada en el horno. Las ventajas y desventajas con las siguientes:

Tabla 5: Configuración del Viscosreductor

Tipo	Ventaja	Desventaja
Viscosreductor sin remojador		Corta operación
Viscosreductor con remojador de tambor	Larga operación Consumo de energía Baja inversión	Decoquificación mecánica o hidráulica Retromezcla en el remojador
Viscosreductor con remojador en serpentín	Decoquificación con aire-vapor, flexibilidad, larga operación, construcción compacta	Más alto consumo de energía en comparación con el remojador

Para un Residuo medio y para un nivel de conversión constante de 6% de la fracción bajo 165 °C se esperan las temperaturas y tiempos como sigue (36):

Tabla 6: Tiempos y Temperaturas para Viscoreducción.

Temperatura (°C)	tiempo (min)	Tipo de Viscoreductor
410	32	
425	16	Craqueador de Remojador
440	8	
455	4	
470	2	Craqueador-Horno
485	1	
500	0.5	

Los partidarios del Viscoreductor de Serpentín afirman que de acuerdo a la teoría (120) las reacciones con menor tiempo de permanencia favorecen el primer orden en vez de polimerización. Además la Retromezcla influye negativamente en la selectividad.

Por el contrario hay especialminte para el nuevo diseño del proceso Shell-Remojador más simpatía (121,122) debido al pequeño consumo de combustible. Otra ventaja es la baja inversión (Tabla 5).

Los últimos desarrollos de Rompedores de Corriente perpendiculares relacionados a la relación largo/diámetro) impiden la formación de Retromezcla, que pueda desmejorar la estabilidad de los productos. El retiro del coque no es ahora mayor problema, debido a que hay bastante experiencia.

Con una menor temperatura (Serpentín: 482°C, Remojador: 427 °C) se producen en el Remojador menos coque y gases.

En otros procesos (Hidroviscoreducción) se usan reactores parecidos a los de Viscoreducción (123), por ejemplo Serpentín + Remojador de Intevp. Los procesos de Solvente-Donador como Gulf Canada Donor Refined Bitumin tienen Autoclaves como Reactores.

El Hidrocraqueo Térmico tiene un recipiente calentado como reactor (124).

#### 4.1.1. Diseño del Reactor de Laboratorio

Para el sistema Gas-Líquido se recomienda para escala de laboratorio reactores con enfriamiento, columnas empacadas y columnas de burbujas (125). Para sistemas líquidos se describen autoclaves, reactores calorimétricos y tanques agitados continuos.

En este caso - Craqueo térmico e hidrotérmico de Residuales de Destilación - , esto es un sistema líquido y líquido-gas se usa un Autoclave como reactor. El equipo tiene menos de un medio litro de contenido con un cuerpo cilíndrico pesado y una tapa gruesa enroscada.

El Autoclave puede ser usado en un rango de temperatura de 0 °C a 500 °C con una presión de trabajo máxima de 500 bar.

Las partes como el recipiente a presión, tuberías y válvulas son todos de acero inoxidable del tipo material N° 1.4571 o SS 316.

Los criterios más importantes para la selección del tipo de reactor (126) fueron la capacidad y la cinética del proceso que fueron seleccionadas al inicio.

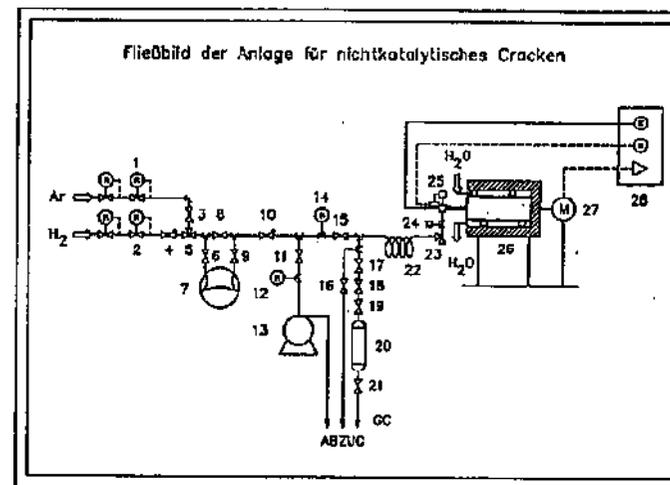


Fig. 5: Aparato de Prueba.

1. Reductor de presión para Argón. 2. Reductor de presión para hidrógeno. 3. Válvula de retención para gases. 4. Válvula de retención para gases 5. Válvula de tres vías. 6. Válvula de cierre. 7. Compresor de membrana. 8. Válvula de cierre. 9. Válvula de cierre. 10. Válvula de retención para gases y líquidos. 11. Válvula de cierre. 12. Medidor de vacío. 13. Bomba de vacío. 14. Manómetro de precisión. 15. Válvula de cierre resistente al calor. 16. Válvula de cierre resistente al calor. 17. Válvula de cierre resistente al calor. 18. Válvula de precisión con equipo de micro dosificación. 19. Válvula de aguja. 20. Cilindro para tomar muestras. 21. Válvula de aguja. 22. Unión capilar en forma de espiral enrollada. 23- Válvula de esquina para regulación fina para entrada o salida de gases. 24. Seguro de rompimiento con disco de ruptura. 25. T- con termopozo (Ni-Cr-Ni-Termoelemento) y Detector de presión. 26. Autoclave agitado con excéntrica regulable, calentamiento eléctrico y enfriamiento con agua. 27. Motor. 28. Caja de llaves montada en la pared con controlador PID, indicador digital de presión, llave de corriente, calentamiento y compresor.

Las exigencias de la cinética, es decir el manejo de temperatura y presión son en este caso de especial importancia. Además los costos de inversión, la flexibilidad y los problemas de seguridad se deben tomar en cuenta. Por esto se concibió el equipo con los siguientes grupos de aparatos {Fig. 5):

1. Generación de presión con recipientes de gases para hidrógeno, gas inerte Argón, compresor de llenado y filtros.
2. Generación de vacío.
3. Sistema para toma de muestras.
4. Sistemas de seguridad.
5. Autoclave con sistema de agitación, calentamiento y enfriamiento.
6. Sistemas de presión y temperatura.

#### 4.1.2. Descripción de los aparatos

Los gases usados son hidrógeno para la reacción y argón como gas inerte. El primero viene de una estación de botellas a través de un reductor de presión. Ambas líneas de gas tienen cada una válvula de seguridad para gases (3,4) y se encuentran en la válvula de tres vías 5.

Las válvulas 6,8 y 9 posibilitan el trabajo con o sin compresor (9). El compresor de gases de membrana de la firma Nova-Swiss además de posibilitar altas presiones un mejor uso del contenido de la botella de gas. La pre presión mínima del compresor es de 20 bar. Con la válvula 8 (cerrada) va el gas a través del compresor, con las válvulas 6 y 9 (cerradas) y la válvula 8 (abierta) es posible

conducir gas sólo de la botella en el aparato.

El gas fluye por la válvula de retención para gas y líquidos con la finalidad de que ni gas ni líquido puedan llegar al compresor de membrana.

La válvula de cierre 11 protege al vacuómetro y a la bomba de vacío contra la presión.

El manómetro de precisión posibilita el tener presiones mayores en los aparatos que en el Autoclave con lo que el gas o el líquido en el Reactor no deja el espacio del Autoclave. De esta manera se puede agregar más gas ya sea en estado frío o caliente.

Las válvulas 15, 16,17 resisten al calor hasta 300°C en el caso de que el contenido de una prueba con fallas o por motivos de seguridad se deba evacuar. Con ayuda de estas válvulas se puede tomar muestras con presión del sistema y temperaturas de prueba.

Las válvulas 17, 18, 19 y 21, junto con el cilindro de toma de muestras 20 hacen posible la toma de muestras para mediciones de cromatografía de gases donde la válvula de precisión con equipo de micro dosificación 18 disminuye la presión para el cilindro 20.

El capilar en forma de espiral 22 sirve para una conexión cómoda en la carga y descarga al sistema de reacción. El fluido arrastrado permanece principalmente en esta línea, que de no existir requeriría un separador a presión que no es necesario en este trabajo.

Como sistema de seguridad se cuenta con un equipo de alarma de gas Volltronic 500 con alarma para 1400 ppm metano y 1400 ppm de hidrógeno, así como un seguro de rompimiento 24 con disco de ruptura de Inconel, diseñado para 470 bares y 480 °C.

Las velocidades de reacción se elevan especialmente para reacciones heterogéneas entre gases y líquidos cuando durante la experimentación del material se agita activamente (127). Por motivos de seguridad se eligió una mezcla mecánica en forma de un movimiento de agitación o rodamiento.

Otro problema, que se debe disminuir en el movimiento de agitación es el de los gradientes de temperatura, que se pueden presentar por el cabezal del Autoclave no calentado (128).

Al Autoclave de la Firma Haage se proveyó con una refrigeración circundante con Material N° 1.4571, enrollado y sujeto en la cubierta. Las uniones están fuera de sistema de calentamiento.

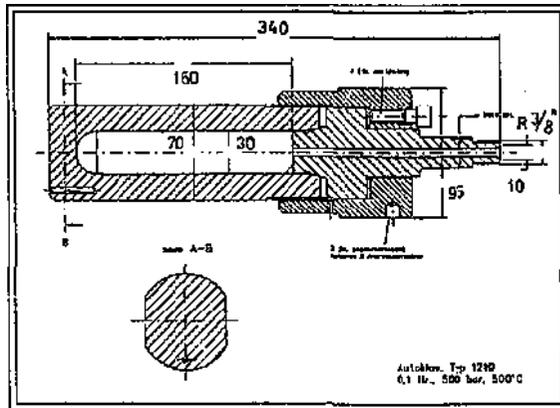


Fig.6: Medidas del Autoclave

En la parte superior se colocó una Termocupla deslizante Ni-Cr-Ni (20-600 °C), para determinar la temperatura axial. Igualmente se colocó un detector de presión de 0-500 bar.

Este Autoclave debe enfriarse sólo indirectamente. Con el mencionado equipo se puede instalar o retirar una cubierta de calentamiento. Aparte del Termoelemento, el serpentín de enfriamiento, el seguro de rompimiento y el detector de presión se encuentra en la cabeza del autoclave una válvula 23. Con todos estos aditamentos el Autoclave tiene un volumen de 104 ml.

La cubierta de calentamiento 26 tiene un calentamiento eléctrico con tres varillas de calentamiento enrolladas, cada una 800 Watt. Alrededor de estas varillas se encuentra una cubierta de protección contra el calor y un aislamiento con sujetadores.

Con la cubierta de calentamiento está además una cubierta de agitación donde el calentamiento cuelga horizontalmente en un tridente,

en el eje vertical que se encuentra en un cojinete axial. En el fondo se coloca una articulación de bola para el movimiento sobre una excéntrica colocada sobre un eje horizontal.

Con este tipo de articulación se origina una forma de movimiento en dos ejes que garantiza una buena mezcla en el autoclave.

La caja de llaves 28 contiene un regulador de temperatura, indicador digital de presión así como llaves de corriente, calentamiento y compresor.

El regulador electrónico de temperatura es un regulador programable tipo PID (Clase 0,25) con cuatro secciones, cuatro rampas, cuatro tiempos de espera y un número de ciclos desde uno a infinitos. El regulador con el indicador digital se colocó en la caja de llaves (El punto de seteo es libre y la indicación en todo el rango de medición de 0 a 500 ° C).

El termoelemento de acero inoxidable Ni-Cr-Ni une el controlador de temperatura con el punto de medición en el termopozo del autoclave.

La medición de temperatura se realiza a través del indicador de presión por medición con (129), rango de medición de 0 a 500 °C, temperatura de trabajo de -30 a 120 °C, compensación de temperatura de 0 a 70 °C, falla por no linealidad y reproducibilidad +0,25 % del rango de medición, material 17-4 pH similar al N° 1.4542. Este medidor de presión fue unido por un cable aislado al indicador en la caja de llaves (error de medida de +/- 0,05 %).

#### 4.2. Caracterización del Petróleo

En la Tabla 7 se encuentran las características de los Petróleos utilizados. En la Tabla 8 están las características de los residuos desasfaltados con el método Neumann con Éster Etilico del Ácido Acético. En el texto siguiente se citarán los residuos atmosféricos como Petróleo y los Medios de Dispersión liberados de los coloides por medio de Éster Etilico del Ácido Acético como Petróleo desasfaltado.

Tabla 7: Propiedades de los Residuos Atmosféricos.

Propiedades	Petróleo Kuwait	Petróleo Laguna
Densidad (g/cm <sup>3</sup> ) a 20 °C	0.9599	0.9721
Viscosidad dinámica a 50 °C mPa.s	1355.5	1923
Análisis elemental:		
Carbono (%peso)	83.47	84.80
Hidrógeno (%peso)	10.30	10.74
Azufre (%peso)	61459.4	37730.8
Níquel (%peso)	17.19	58.00
Vanadio (%peso)	57.21	412.78
Masa de partícula relativa media (Osmometría de vapor en tolueno, 37 °C)	597	534
Distribución de carbono y contenido de coloides - TLC/FID:		
Asfaltenos (%peso)	9.75	11.41
Maltenos (%peso)	90.25	88.59
Saturados en Maltenos (%peso)	20.79	33.36
Aromáticos en Maltenos (%peso)	35.99	42.18
Resinas en Maltenos (%peso)	33.47	13.05
Resultados de la termogravimetría (TG en Ar 25 ml/min - dT = 10 K/min Pérdida de masa a las T de peso dG:		
100 °C (%peso)	----	2.0
200 °C (%peso)	2.0	14.8
300 °C (%peso)	22.7	36.0
400 °C (%peso)	56.0	57.8
Residuos a las T de balanza R (% peso)		
500 °C	7.9	9.8
800 °C	6.5	9.0
Primera derivada (dG/dt) max (ug/min mg)	15.6	13.9
T máx en las primeras derivadas (°C)	22.3	20.2
	310	298
	456	448
T para las siguientes pérdidas de peso: (°C)		
1% (T1%)	181	80
5% (T5%)	226	133

Tabla 8: Propiedades de los Petróleos desasfaltados (Neumann).

Propiedades	Pet Kuwait Desasfaltado	Pet Laguna Desasfaltado
Densidad (g/cm <sup>3</sup> ) a 20 °C	0.9483	0.9709
Viscosidad dinámica a 50 °C mPa.s	429.2	520.0
Análisis elemental:		
Carbono (%peso)	83.64	83.30
Hidrógeno (%peso)	10.76	10.82
Azufre (%peso)	55502.7	36117.7
Níquel (%peso)	5.95	12.15
Vanadio (%peso)	18.17	132.48
Masa de partícula relativa media (Osmometría de vapor en tolueno, 37 °C)	592	545
Distribución de carbono y contenido de coloides - TLC/FID:		
Asfaltenos (%peso)	0.86	0.91
Maltenos (%peso)	99.14	99.09
Saturados en Maltenos (%peso)	26.98	41.78
Aromáticos en Maltenos (%peso)	40.56	45.69
Resinas en Maltenos (%peso)	31.60	11.63
Resultados de la termogravimetría (TG en Ar 25 ml/min - dT = 10 K/min Pérdida de masa a las T de peso dG:		
100 °C (%peso)	----	5.0
200 °C (%peso)	2.6	20.0
300 °C (%peso)	28.0	44.2
400 °C (%peso)	63.7	65.9
Residuos a las T de balanza R (% peso)		
500 °C	4.7	7.0
800 °C	3.0	5.5
Primera derivada (dG/dt) max (ug/min mg)	17.3	12.6
T máx en las primeras derivadas (°C)	17.8	18.0
	300	279
	448	442
T para las siguientes pérdidas de peso: (°C)		
1% (T1%)	169	36
5% (T5%)	221	100

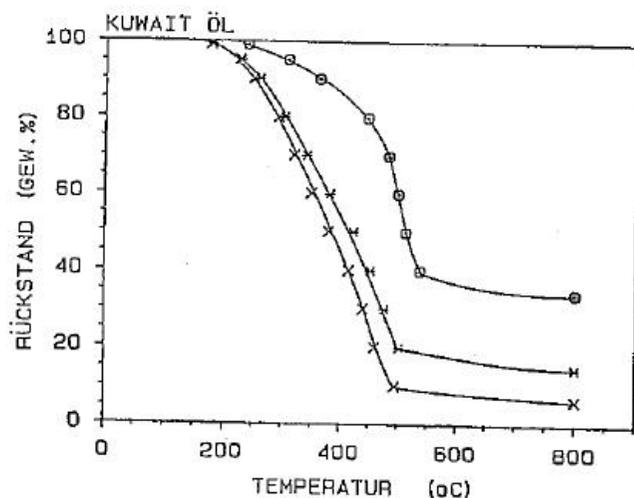


Fig.7: Curvas termogravimétricas de Residuo de Petróleo Kuwait Asfaltenos o, Resinas \*, Petróleo x.

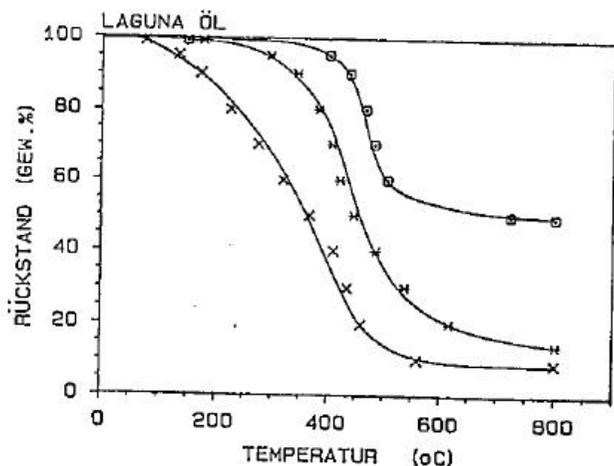


Fig.8: Curvas termogravimétricas de Residuo de Petróleo Laguna Asfaltenos o, Resinas \*, Petróleo x.

Las Figuras 7,8 y 9 reproducen el comportamiento por termogravimetría con gas de protección de los Petróleos y Coloides mincionados.

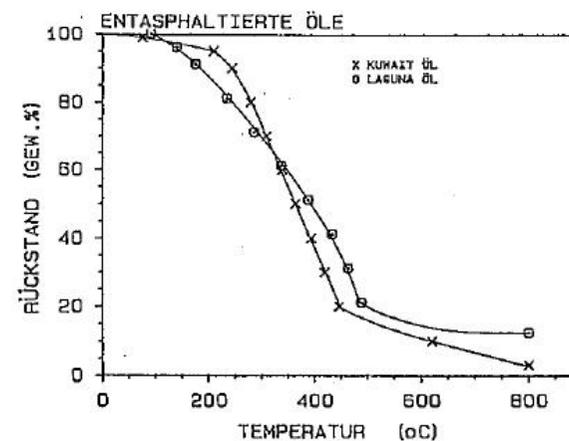


Fig.9: Curvas termogravimétricas de Petróleos Desasfaltados Kuwait x, Laguna o.

De acuerdo a la Química Coloidal el Medio de Dispersión (Petróleo desasfaltado) no contiene ni Asfaltenos ni Resinas. Cuando se menciona en la Tabla 8 Resinas no son idénticas con las de la precipitación de coloides sino componentes polares.

#### 4.3. Elección de las condiciones del experimento y planeamiento de experimentos

En la Tabla 6 se citaron los tiempos y temperaturas para el Craqueo con Remojador. Las condiciones típicas para Serpentin y Remojador son 482 °C y 427 °C respectivaminte.

En este trabajo se usa un reactor tanque agitado que simula un Reactor Remojador. Con un fuerte movimiento de 1 Hz de agitación la reacción transcurre con igual temperatura y cinética a lo largo del reactor por lo que el producto es más estable que con en el Craqueo por Serpentin (130). La presión normal en el rango de trabajo (sin hidrógeno o

Donadores de hidrógeno) no juega ningún rol importante para las reacciones más importantes (50).

Por la presencia de hidrógeno se mejora la conversión (131), por ejemplo para el Petróleo Pesado Residuo de Vacío Árabe la conversión a 550 °C es de 42,0 % peso en Viscoreducción y 42 % peso en Hidroviscoreducción. La presión en Hidroviscoreducción está entre 49 bar (76) y 120 bar (123), pero últimamente por razones económicas (la generación de presión y la construcción de plantas para presiones más altas son más caras) ha sido tratado exitosamente el Bitumin Athabasca Bitumin con 72 bar (132).

Las pruebas previas a 480 °C y 375 °C generaron alta formación de Gas/ Coque y baja conversión. Para seguir la cinética de reacción lo mejor posible se eligieron tres temperaturas: 400 °C, 425 °C, 450 °C, así como tiempos de reacción de 0-, 20-, 40-, 80- y 120 min. La presión se fijó en 68 bar de hidrógeno (frío - Temperatura ambiente) y 2 bar Argón (frío) como gas de protección y estándar interno para análisis cromatográfico en el caso de Hidrocraqueo Térmico y sólo 2 bar de Argón (frío) con el mismo fin como antes para Craqueo Térmico.

En la Tabla 9 se representan las condiciones de trabajo para la reacción.

Tabla 9: Planeamiento de experimentos para la prueba sistemática del Craqueo Térmico.

Petróleo a tratar	T (°C)	T (min)	P (bar)
Residual de Petróleo Kuwait	400	20, 40, 80, 120	2 Ar
	425	20, 40, 80, 120	2 Ar
	450	0, 20, 40, 80, 120	2 Ar
Residual de Petróleo Kuwait Desasfaltado	400	20, 40, 80, 120	2 Ar
	425	20, 40, 80, 120	2 Ar
	450	20, 40, 80, 120	2 Ar
Residual de Petróleo Laguna	400	20, 40, 80, 120	2 Ar
	425	20, 40, 80, 120	2 Ar
	450	0, 20, 40, 80, 120	2 Ar
Residual de Petróleo Laguna Desasfaltado	400	20, 40, 80, 120	2 Ar
	425	20, 40, 80, 120	2 Ar
	450	20, 40, 80, 120	2 Ar
Hidrocraqueo Térmico			
Residual de Petróleo Kuwait	400	20, 40, 80, 120	2 Ar/68 H2
	425	20, 40, 80, 120	2 Ar/68 H2
	450	0, 20, 40, 80, 120	2 Ar/68 H2
Residual de Petróleo Kuwait Desasfaltado	400	20, 40, 80, 120	2 Ar/68 H2
	425	20, 40, 80, 120	2 Ar/68 H2
	450	20, 40, 80, 120	2 Ar/68 H2
Residual de Petróleo Laguna	400	20, 40, 80, 120	2 Ar/68 H2
	425	20, 40, 80, 120	2 Ar/68 H2
	450	0, 20, 40, 80, 120	2 Ar/68 H2
Residual de Petróleo Laguna Desasfaltado	400	20, 40, 80, 120	2 Ar/68 H2
	425	20, 40, 80, 120	2 Ar/68 H2
	450	20, 40, 80, 120	2 Ar/68 H2
Asfaltenos Kuwait, Asfaltenos Laguna	400	40	2 Ar/68 H2
	425	40	2 Ar/68 H2
	450	40	2 Ar/68 H2
Resina Kuwait, Resina Laguna	450	40	2 Ar/68 H2
	450	40	2 Ar/68 H2
	450	40	2 Ar/68 H2

#### 4.4. Métodos Analíticos

##### 4.4.1. Cromatografía de gases y determinación de la cantidad de gases

El Gas producido y el resto de hidrógeno se analizó con las condiciones y aparatos siguientes:

Cromatógrafo de gases	Varian 6500	Varian 6500
Largo de la columna:	350 cm	3000 cm
Gas portador:	He	He
Flujo volumétrico:	60 ml/min.	20 ml/min.
Temperatura:	10°C T inicial	15°C T inicial
	3 min tiempo espera,	3 min tiempo
	5 °C/min Vel calentamiento	espera, 10°C/min Vel
	200°C T final	calentamiento
		200°C T final
Detector:	WLD	FID
Columna:	Acero inoxidable, 1/8	Megabore, 3 um espesor de
	pulgada diámetro,	Film, MB-1
	Porapak Q-S 100/120	

Por lo general se emplea Cromatografía de gases para el análisis de gases permanentes, cromatografía de gases de alta resolución para Gasolina, nafta, destilados medios y pesados, contaminantes de gasolina, determinación de octanaje y otros.

Normalmente se emplea el detector de WLD para la determinación de cualquier tipo de gases (133). Con excepción de hidrógeno la respuesta del detector es lineal para todos los gases permanentes con helio como gas de arrastre.

La sensibilidad del detector de Ionización de llama (FID) para hidrocarburos, así como su linealidad en el rango de concentración es mayor que la del detector de conductividad térmica (WLD).

Por las razones antes mencionadas se empleó el detector WLD para los gases permanentes y el detector FID para los hidrocarburos mayores a Propano.

Para todos los experimentos se usó Ar en concentración conocida en la muestra como estándar interno.

Para relacionar las áreas de los picos a la concentración de los gases se realizó la comparación con gases patrones con concentración conocida. El hidrógeno se obtuvo por diferencia de 100 %.

Con presiones conocidas de Argón al inicio y fin de la reacción (lo mismo al final ya que el Argón es inerte), ambos referidos a temperatura de trabajo se obtiene el mol por ciento y el volumen por ciento, es decir la concentración del Estándar Interno.

Los resultados se calculan como sigue:

La calibración para cada componente es como sigue:

$RF_i = (KK_i / \text{Área } i)$ . (Área I, St/KK<sub>i</sub> St),  
 $RF_i$  = Factor de Respuesta para el componente i.  
 $KK_i$  = La cantidad del component I en los gases patrones.  
 $\text{Área } i$  = Área del pico del componente i,  
 $\text{Área } i, St.$  = Área del pico del estándar interno i  
 $KK_i St$  = La cantidad del estándar interno en la calibración.

Con estos valores se calcula la concentración (mol %) para cada componente i:

$Konz\ i = Konz\ i, St (RF_i) (\text{Área } i / ((RF_i St) (\text{Área } I St))$

$Konz\ i$  = Concentración para el component i.

$RF_i, St$  = Factor de Respuesta para el estándar interno

$Konz\ i, St$  = Concentración del estándar interno i

Para gases reales se recomienda la ecuación de Peng Robinson (134). Por lo anterior se empleó la siguiente ecuación:

$$P = (RT / (v-b)) - (a(T) / (v(v+b) + b(v-b)))$$

$$B = 0.0778 RTc/Pc$$

$$a(T) = a(Tc) (Tr, w)$$

$$a(Tc) = 0.45724 R^2 Tc^2 / Pc$$

$$= (1 + (1 - Tr^{1/2}))^2$$

$$Tr = T/Tc$$

$$= 0.37464 + 1.54226w - 0.26992w^2$$

$$P = \text{Presión}$$

$$V = \text{Volumen por Mol}$$

$$R = \text{Constante de Gases}$$

$$a(T) = \text{Constante de atracción como función de la } T$$

$$T = \text{Temperatura}$$

$$Tc = \text{Temperatura Crítica}$$

$$Tr = \text{Temperatura Reducida}$$

$$Pc = \text{Presión Crítica}$$

$$B = \text{Constante de repulsión}$$

$$W = \text{Factor Acéntrico}$$

Los parámetros fueron calculados para cada componente y adicionalmente se determinaron las constantes para el sistema total por regla de mezcla como sigue:

$$b = \sum_{i=1}^n y_i b_i$$

$$a = \sum_{i=1}^n y_i y_j a_i^{1/2} a_j^{1/2} (1 - k_{ij})$$

Y = Fracción molar en la fase gas.  
i = Componente i.  
j = Componente j.  
ij = Interacción entre i y j.

Con pequeñas cantidades de H<sub>2</sub>S, CO, H<sub>2</sub> o CO<sub>2</sub>, la ecuación se puede simplificar (135) a:

$$a = \sum_{i=1}^n x_i a_i^{1/2}$$

Con lo mencionado anteriormente se usó un programa de computadora para usar ambas posibilidades. Los datos de w, kij, Pc, Tc se obtuvieron de la Literatura (136).

Con estos valores se calculan el factor de compresibilidad, el número total de moles y el porcentaje en peso de los componentes, así como el porcentaje en peso total de los gases en relación al Petróleo usado.

#### 4.4.2. Determinación analítica elemental

Por medio de un Cromatógrafo especialmente acondicionado es posible realizar el análisis elemental de C, H y N por la medición de los productos de combustión CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O, N<sub>2</sub> automáticamente en pocos minutos.

Para calcular el contenido en C/H se usó el Analizador Elemental Heraeus CHN-Rapid con detector de conductividad térmica y columna de sílica gel para el necesario retraso en el tiempo del agua por Adsorción y Desorción.

De los porcentajes en peso encontrados se calcula la relación atómica H/C de acuerdo a la siguiente ecuación:

$$H/C \text{ Atómica} = (\% \text{ peso H}/1.0079)/(\% \text{ peso C}/12.0107)$$

La determinación del contenido de azufre se realizó con un Equipo ICP (Plasma Acoplado Inductivamente) 6500 de la Firma Perkin Elmer. La línea utilizada para la medición es 180.731 nm con un límite de detección de 0.050 mg/l (137).

#### 4.4.3. Plasma Acoplado Inductivamente (ICP) - Espectroscopia de Emisión Atómica (AES) - Determinación de metales

La base para el análisis químico espectral es la ley de Kirchhoff por la que cada material a una determinada longitud de onda puede absorber luz y en la cual también puede emitir luz.

El espectro de emisión está conformado por la emisión descompuesta del espectro de un cuerpo con luz propia, por ejemplo una llama, un arco de luz etc. Las líneas características de diferentes elementos se calculan cuantitativamente sobre una curva de calibración.

Para la evaporación, disociación, excitación e ionización de los aerosoles de la muestra hay fuera de la llama, arco de luz y chispa cuatro tipos importantes: Plasma de corriente continua (DCP), Plasma de microondas acoplado capacitivamente (CMP), Plasma inducido por microondas (MIP) y el plasma acoplado inductivamente.

El ICP empleado en este trabajo es en forma general es un gas ionizado en un campo de alta frecuencia electromagnética. Para esto se conduce la corriente de gas argón a ionizar a un generador con bobina de alta frecuencia, En ICP se llega a temperaturas de 6000-10000 K. Las características más importantes del ICP son: Buenos límites de detección, baja interacción matriz-elementos e interelementos, buena precisión y un rango lineal de trabajo grande sobre las 4 a 6 decenas.

Para la determinación de níquel y vanadio en el Equipo ICP 6500 se usan las siguientes líneas: Ni-221.647 nm (límite de detección 0.050 mg/l), V-309.311 nm (límite de detección 0.005 mg/l) (138)

#### 4.4.4. Osmometría de Presión de vapor, Viscosimetría y Densidad

La masa media de partícula relativa se determina con un Osmómetro de presión de vapor de la Firma Knauer - Tipo 11.0-. El rango de peso molecular es de 40-35000 g/mol.

Las mediciones dependen del solvente, la temperatura y la concentración. Por esa razón se emplearon en este trabajo mediciones a 37 °C en Tolueno. Para la determinación de la curva de calibración, que se requiere para determinar la concentración a partir de la lectura de la escala de trabajo se utiliza Escualeno disuelto en tolueno (M=422.8). El efecto de la concentración se comprueba por extrapolación a dilución infinita (139). La precisión del método es de +/- 2%.

La medición de la viscosidad dinámica se realizó con un viscosímetro de rotación Haake RV 100 de acuerdo a la norma DIN 53 Petróleo8 a 50 °C.

La densidad se determinó con un picnómetro de acuerdo a la norma DIN 51 757.

#### 4.4.5. Análisis Térmico

El análisis térmico se ocupa de las mediciones de cambio de masa por elevación de la temperatura. La señal de peso de la Termogravimetría (TG) puede diferenciarse electrónicamente. Con esto se obtiene la velocidad de reacción como la primera derivada con respecto al tiempo.

Otros sistemas importantes miden el cambio de la temperatura (Análisis térmico diferencial -DTA-) y la entalpía {Calorimetría Dinámica Diferencial -DSC-}.

Las posibilidades de aplicación de la Termogravimetría son las siguientes (140): Prueba del perfil de combustión, Prueba del perfil de evaporación, análisis aproximados, Estabilidad Térmica y a la Oxidación (Lubricantes, aceite de turbina sintéticos, aditivos, catalizadores), caracterización de aceites minerales, investigación de cambios de fase (por ejemplo parafinas), investigación de la forma de la cinética y de la pirólisis. Otros temas son: Investigación termogravimétrica del Bitumin y sus constituyentes (141). Determinación del residuo de coque con Termogravimetría (142), Pruebas para determinar el comportamiento de los puntos de ebullición de los crudos de petróleo por Termogravimetría (143).

Todas las pruebas TG se realizaron con una Balanza Térmica Stanton-Redcroft TG-750 bajo gas inerte (Argón, velocidad de flujo de 25 ml/min) y una velocidad de calentamiento de 10 K/min. La precisión del método es de +/- 3 %. Como producto de calibración se usó oxalato de calcio monohidratado y sulfato de cobre pentahidratado.

Como datos importantes se obtienen la pérdida de masa hasta 200 °C de temperatura de la muestra (dG 200), 400 °C (dG 400) y el residuo a 500 y 800 °C (R500 y R800). De acuerdo al método de destilación simulada (ampliación de Kopsch (143)) y con factores de corrección para cada % de pérdida de masa en comparación con los materiales de la norma ASTM D -2878 (Tabla 1A) se calculan las temperaturas de ebullición como sigue:

$$K_p = (1/a_1) (T_{tg}-a_2)$$

$K_p$  = Temperatura de ebullición.

$a_1, a_2$  = Factores de corrección.

$T_{tg}$  = Temperaturas de la muestra.

Tabla 10: Factores de corrección para la determinación de la temperatura de ebullición a partir de la temperatura de la muestra.

% Pérdida de masa	$a_1$	$a_2$
10	0.6399	-65.9659
30	0.6965	-57.3842
50	0.7191	-51.0540
70	0.7320	-46.057
90	0.7405	-41.7996

Con los valores calculados se determinó una temperatura de ebullición promedio  $T_{Media}$  como sigue:

$$T_{Media} = (T_{10}+T_{30}+T_{50}+T_{70}+T_{90})/5$$

$T_{10}, 30, 50, 70, 90$  = Temperaturas de la pérdida de masa de 10, 30, 50, 70, 90 % peso.

Las mediciones directas con crisol abierto se hacen sólo para los materiales con una temperatura inicial de ebullición de más de 200 °C. Para Petróleo ligero con se debe destilar primero la fracción por debajo de 200 °C.

#### 4.4.6 Cromatografía de capa fina con Detector de Ionización de llama (TLC-FID)

En la Cromatografía de Capa Fina utilizada se usan varias veces varillas de cuarzo con una capa fina sinterizada (Varilla de cromatografía Chromarods). La fase móvil (medio de elución) avanza sobre la varilla que ha sido impregnada con la muestra y se transportan los componentes con diferentes velocidades en la dirección de flujo. Una llama de hidrógeno recorre la varilla de arriba abajo después del desarrollo y liberación del medio del solvente y donde los iones de hidrocarburo generados con diferencia de tiempos de acuerdo al movimiento realizado en la varilla llegan al colector de iones obteniéndose su señal luego de amplificada en un integrador "Trio" conectado a una computadora.

El sistema de solventes para la separación de los componentes del Petróleo Pesado son principalmente hidrocarburos alifáticos y aromáticos (n-hexano, benceno, tolueno). Para los componentes fuertemente polares se agrega adicionalmente pequeñas cantidades de hidrocarburos clorados (dicloroetano, cloroformo), alcoholes (Metanol, Isopropanol) o éster etílico del ácido acético. La Tabla siguiente 11 (145,146) nos indica los sistemas más importantes para la separación de los componentes del petróleo y donde los valores observados de Rf se definen como sigue:

Rf =  $z_i / (z_f - z_o)$   
 Rf = Factor de retraso.  
 z<sub>i</sub> = Longitud del camino del componente i.  
 z<sub>f</sub> = Distancia de recorrido frontal (Solvente).  
 z<sub>o</sub> = Distancia desde el inicio hasta la superficie del sistema en la cámara de saturación.

Tabla 11: Rf para el Sistema TLC-FID para derivados de petróleo y carbón.

Sistema de elución	A	B	C	D	Elución (cm)
n-Hexano, Isopropanol (95:5)	a	0.67	0.67	0.67	8
n-Hexano					10
n-Hexano, Benceno 80:20		0.14	0.44-0.59	0.81	5
n-Hexano					10
Cloroformo, Metanol (90:10)	b	b	b	b	5
n-Hexano					11
n-Hexano, Tolueno 80:20					5
Diclorometano, Metanol (95:5)	0.02	0.18	0.44	0.81	2
n-Heptano					11
Tolueno					5.5
Cloroformo, Metanol (90:10)	0.08	0.23	0.44	0.73	2
n-Hexano					
n-Hexano, Benceno 25:75	0.05	0.26	0.44	0.73	
Benceno, Metanol 95:5					
n-Hexano					9
Benceno					5
Diclorometano, Metanol (60:40)	b	b	b	b	2.5
n-Hexano					10
Benceno					5
Benceno : Metanol 50:50		0.26	0.42	0.80	3
n-Hexano					10
n-Hexano, Benceno 90:10					4
Benceno, Ester etílico del ácido Acético 95:5	0.00	---	0.36-0.44	0.63	2.5
			c		

A = Rf Resina B, B = Rf Resina A, C = Rf Aromáticos D = Rf de Saturados.  
 a = Asfaltenos Rf 0.00, b = No informado, c = más poliaromáticos.

El sistema de elución fue elegido en base a su poder de elución (145). Se tuvo cuidado que no haya ninguna separación adicional de las moléculas polares (por ejemplo en Asfaltenos)(20) y que los saturados no se queden en el inicio (en donde se hayan los componentes polares) ni eluyan con los aromáticos. Con este objetivo se usó tolueno y n-hexano para la separación de saturados y aromáticos y la elución de separación con n-heptano, isopropanol 95:5 para la separación de Maltenos y Asfaltenos (147). La determinación de olefinas se realizó por la elución con n-hexano en una Chromarod SIII, previamente impregnada con nitrato de plata (148).

La calibración se realizó con diferentes fracciones: Asfaltenos por la norma DIN 51 595 y Aromáticos/ Saturados con Productos de Cromatografía de Columna (149). Las resinas se obtuvieron con n-Pentano. Con diferentes concentraciones se determinó la linealidad, con la que se está seguro de la aplicación de los Factores de Respuesta o de la multicalibración.

El equipo y adicionales son:

Analizador -TH-10 con sistema de integración Trio e impresora 5ES-2022, Equipo para impregnar la muestra 3200/IS-Petróleo, Varillas Chromarods-SIII, Cámara de saturación, Papel de filtro para la saturación.

El procedimiento para cada prueba es como sigue:

1. Impregnación de 1 ul de la prueba (40 mg/2 ml in Cloroformo) sobre las Varillas de Chromarods SIII. Las muestras son las que se han cortado a 200 °C de los Productos que se encuentran en investigación.
2. El desarrollo de las varillas con n-Heptano en una Cámara de Saturación (con papel de filtro para saturación y 70 ml de medio de elución) hasta 10 cm.
3. Secado de las varillas en un marco en un horno (120 °C-5 min).
4. Desarrollo de las varillas a temperatura ambiente en una segunda Cámara de Saturación con 70 ml de Tolueno (con papel de filtro para saturación) hasta 5 cm.
5. Secado de las Varillas en un marco en un horno (140 °C, 5 min).
6. El análisis de los componentes por determinación del área de cada componente y comparación con las curvas de calibración área-peso (por el peso del estándar se convierte a porcentaje en peso) o por Factores de Respuesta.

7. Determinación de los Asfaltenos por medio de n-heptano/isopropanol 95\_5 en marcos y cámaras separadas con aplicación del mismo procedimiento (desarrollo hasta 10 cm, secado, análisis).

Los resultados obtenidos tienen una desviación estándar de 1.3 % peso. La precisión se estima en +/- 5 %. Todos los resultados se expresan en porcentaje del producto tratado. La fracción de Maltenos sobre los 200 °C se presenta como Maltenos totales, donde la fracción ligera se puede analizar cromatográficamente.

#### 4.4.7. Espectroscopía Infrarroja

El espectro IR ofrece importante información de algunos grupos funcionales en las fracciones de Petróleo.

Hay mucha información sobre la aplicación de la espectroscopía infrarroja en el análisis del Petróleo (150, 151), pero el método de Brandes permite mejor la determinación de la fracción de C en Aromáticos, Parafinas y Nafténicos, con la ayuda de las siguientes ecuaciones:

$$\% \text{Ca} = 9.8 \cdot 1610 \text{ cm}^{-1} + 1.2$$

$$\% \text{Cp} = 6.6 \cdot 720 \text{ cm}^{-1} + 29.9$$

$$\% \text{Cn} = 100 - (\text{Ca} + \text{Cp})$$

$$E = \log (I_o/I) = \epsilon \cdot c \cdot d$$

%Ca = Fracción de C en Aromáticos.

%Cp = Fracción de C en Parafinas.

%Cn = Fracción de C en Nafténicos.

$\epsilon$  = Coeficiente de extinción.

E = Extinción.

c = Concentración de la muestra.

d = Espesor de la cuveta.

$I_o$  = Intensidad entrante en la cuveta.

I = Intensidad saliente de la cuveta.

También es posible aplicar métodos de cálculo detallados (152,153), en los que para diferentes rangos se añaden incrementos.

Para este trabajo se usó un espectrofotómetro FTIR SX 60 de la firma Nicolet (para condiciones estándar resolución = 1.5  $\text{cm}^{-1}$  32 scans), con compensación por solventes. Para la investigación se

consideró al coque (a 450 °C, 40 min tiempo de residencia) para cada uno de los procesos y productos. Como material portador se usó el bromuro de potasio.

#### 4.4.8. Espectroscopía NMR de estado sólido

El análisis estructural por resonancia magnética nuclear se realiza debido a que la energía de los núcleos atómicos, posee un impulso rotacional y por ende un momento magnético, los que se bajo un campo magnético externo se puede dividir en dos o más niveles.

La investigación de los parámetros medios con espectroscopía de resonancia nuclear se realiza principalmente con los isótopos  $^1\text{H}$  y  $^{13}\text{C}$  contenidos en el Petróleo. Hay cuatro métodos principales mencionados por los Autores (154): Brown y Ladner, Williams, Cutter para  $\text{H}^1$  y Knight para  $\text{C}^{13}$ . Los métodos de análisis estructural con uso de otros métodos para completar el análisis son: Método de IR/ $\text{H}^1$  NMR por Oelert (155) y el de Hirsch y Altgelt (156) con mediciones de densidad, determinación de peso molecular, análisis elemental y  $^1\text{H}$ -NMR.

El contenido de información con los espectros de  $^{13}\text{C}$ -NMR es mucho mayor y mejor estructurada que los de  $^1\text{H}$ -NMR, pues en  $^{13}\text{C}$ -NMR el rango de señal y el desacoplamiento son mayores.

$^{13}\text{C}$ -NMR hace también posible el análisis de cuerpos sólidos. Los problemas experimentales (157), como interacción Dipolo - Dipolo, Anisotropía del desplazamiento químico y tiempos de relajación mayores necesitan una combinación de alta eficiencia de desacoplamiento entre las interacciones  $^{13}\text{C}/^1\text{H}$ , Rotación más rápida de la muestra en el campo magnético, con el así llamado ángulo mágico de 54.7 °, contra el uso de Anisotropía y uso de Polarización cruzada.

La aplicación de la NMR de estado sólido da información sobre el contenido alifático y aromático: Normalmente corresponde el rango  $^{13}\text{C}$  al desplazamiento químico de 100-160 ppm y 0-60 ppm (158). La aromaticidad se calculó con la siguiente fórmula:

$$fa = \text{Car}/\text{C}$$

Car = Intensidad del componente en carbono aromático.  
C = Intensidad total del carbono.

Los espectros CP/MAS NMR se tomaron en el Espectrómetro Bruker MSL 200  $^{13}\text{C}$  en el Instituto de Investigación de Minas con una velocidad de rotación de 3600 Hz con eliminación de las bandas laterales de rotación.

#### 4.5. Desarrollo de los experimentos

Para cada experimento se realizaron las siguientes tareas: Preparación de los aparatos, llenado del Petróleo, colocación de las condiciones de prueba, registro del cambio de presión, enfriamiento del reactor por medio de intercambio de calor con agua por medio del serpentín en el autoclave, retiro de la muestra de gas, apertura del autoclave y toma de producto. La experiencia se repite hasta una coincidencia en el balance de masa (petróleo encontrado/petróleo calculado Tabla II del Anexo) mayor al 95 %.

##### 4.5.1. Preparación de los Aparatos

Primero se agrega 40 +/- 1 g del Petróleo a procesar en el Autoclave. Se atornilla la tapa con el sensor de presión, termoelemento y válvula de precisión en esquina. Inmediatamente se monta el autoclave con la tapa en el soporte de calentamiento y se asegura con cuatro pinzas. Con una llave de torque con 15 Nm se aseguran las tuercas del autoclave

Todas las otras uniones se impregnan con grasa especial resistente a la alta temperatura, se aseguran y con argón y probado a escapes con líquido de fugas.

Se evacúan los aparatos con bomba de vacío y se enjuaga con argón. Luego se colocan 2 bar de argón como gas de protección y como estándar interno para la cromatografía de gases.

Para Craqueo Térmico se adiciona 2 bar de argón al autoclave. Para Hidrocraqueo Térmico se agrega 2 bar de argón y 68 bar de hidrógeno.

Para determinar el valor óptimo de trabajo con el control de temperatura se determinó para cada camino de calentamiento las características con un controlador de proceso y temperatura, esto es con el uso de un sistema de control adaptivo (159).

##### 4.5.2. Puesta en marcha de las condiciones de prueba

Después de la colocación de la presión se conecta el Autoclave con la línea de agua a través de una conexión resistente al calor (sin pasar agua) y a continuación se calienta. La velocidad de calentamiento es de 12 K/min. Se registra el cambio de la presión con la temperatura.

Durante la prueba se agita el Autoclave con una frecuencia de 1 Hz, de manera que la reacción en todos los sectores del Reactor sea homogénea.

#### **4.5.3. Toma de muestras**

Tan pronto como el tiempo de reacción termina, el Autoclave se enfría inmediatamente con agua con una velocidad de 12 K/min.

Cuando el autoclave se encuentra a temperatura ambiente (19 °C), se conectan los aparatos con el capilar de conexión al Autoclave, se registra la presión, se evacúa la línea y el cilindro de toma de muestras con la bomba de vacío e inmediatamente se toma una muestra para análisis cromatográfico a través de la válvula de precisión con equipo de micro dosificación tres veces.

El resto de gas fue venteado a través de la chimenea. Sólo para comprobar el volumen de gas (de cálculos de presión) se empleó de vez en cuando un medidor de gas húmedo (160).

Después de bajar la presión y enfriar a temperatura ambiente se cierra el flujo de agua y se remueven los pernos y sujetadores del Autoclave. Luego se retira el Autoclave del sistema de calentamiento y se retira la tapa con lo que se pueden retirar los productos líquidos y sólidos. Al final se procede a limpiar el autoclave y los aparatos con Diclorometano.

#### **4.5.4. Preparación del Producto**

Antes de retirar el Autoclave del sistema de calentamiento se cierra la válvula de esquina para regulación fina para entrada o salida de gases y el resto de los aparatos sin presión (el cilindro de toma de muestras, el capilar de unión y la línea de evacuación) se sueltan. Inmediatamente se limpian con Diclorometano estas y otras partes que contengan Petróleo.

Luego se saca el Autoclave del sistema de calentamiento y se retira la tapa del Autoclave. Se limpia igualmente el termopozo resistente a la presión y se colecta coque si lo hubiera.

El producto de Petróleo se destila a 95 °C y 25 mbar para determinar el contenido en gasolina hasta 200 °C (conocido como - 200 °C).

El producto de Petróleo se mezcla con otros restos de Petróleo obtenidos de la limpieza y se filtra con un papel de filtro de fibra de vidrio (para evitar que se retenga Petróleo. El coque se seca en vacío 8 horas y se enfría en un desecador bajo vacío. La separación de Diclorometano se realiza con un evaporador rotativo a 40 °C bajo vacío.

## 5. Resultados y Discusión

Este capítulo ofrece los Resultados del Craqueo Térmico y del Craqueo Hidrotérmico. Se describen y discuten los cambios en las características físicas y en los datos analíticos del Producto en función de la temperatura, tiempo de residencia y en el caso del Craqueo Hidrotérmico de la presión del hidrógeno.

### 5.1. Craqueo Térmico de Petróleo Kuwait, Laguna y sus Petróleos desasfaltados

Las pruebas de Craqueo Térmico se llevaron a cabo con tres temperaturas (400, 425 und 450 °C) con cuatro tiempos de residencia (ver Planeamiento de experimentos, Tabla 9). Se probaron dos Residuos de Petróleo y sus Productos desasfaltados.

Martin Hus (130) presentó un diagrama de fase triangular para el equilibrio de Asfaltenos en Aromáticos y Parafinas. Los Asfaltenos permanecen en dispersión en Aromáticos. Las ceras tienen un efecto negativo sobre la estabilidad de los Asfaltenos. De esta manera se define un factor de estabilidad como sigue:

$$SF = (A+R)/(S (CCR))$$

SF = Factor de estabilidad.  
A = Aromáticos, % peso.  
R = Resinas, % peso.  
S = Saturados, % peso.  
CCR = Coque Conradson, % peso.

Se sospecha (161), que el inicio de la reacción es la separación unimolecular de aromáticos polimerizados en enlaces débiles. Aquí se producen radicales para el inicio de la reacción.

Hay dos tipos de conversión, como sigue (162,163):

Konv. = ((% peso de Residual que ingresa - % peso de Residual que sale)/  
% peso de Residual que ingresa)\* 100

Conversión del destilado (D):

Konv. = ((% peso D en Producto - % peso de Residual inicial)/ R

R= Residuo Atmosférico en el Petróleo inicial.

El grado de desmetalizado o de Desulfurización (EMS) se define como sigue (164):

$$EMS = ((M1-M2) (P.O. \%)/M1) 100$$

M1 = Contenido de metal o azufre en el Petróleo inicial, % peso o ppm  
M2 = Contenido de metal o azufre en el Petróleo tratado, % peso o ppm  
P.O. % = Contenido porcentual de Petróleo en el producto

El retiro de metal o de azufre para el desasfaltado (ENT) es como sigue (165):

$$ENT = (100-nGew.MR/MEin$$

nGew = % peso de Petróleo desasfaltado.  
MR = Contenido de metal o de azufre en el residuo desasfaltado, % peso o ppm.  
MEin = Contenido de metal o de azufre en el Petróleo inicial, % peso o ppm.

#### 5.1.1. Coque, Gas, Asphalt Kinatik

##### Petróleo Kuwait

Las Fig. 10, 11, 12, 13, 14, muestran el efecto del Craqueo sobre el tiempo de residencia de 0 a 120 min, para Petróleo Kuwait y su Petróleo desasfaltado para 400 °C, 425 °C, 450 °C. Aquí se muestra la composición del Petróleo usado a 0 min en comparación con los rendimientos con 20, 40, 80, 120 min bajo condiciones de reacción. Para el cálculo del rendimiento se refieren todos los productos al Petróleo inicial.

Como ya se mencionó en el acápite 3.3 las principales reacciones en el Craqueo Térmico son: Rompimiento de cadenas y anillos con cadenas laterales, Deshidrogenación de cadenas y anillos, isomerización, polimerización, condensación. Bajo este comportamiento se entiende el comportamiento global.

El rendimiento en gas sube continuamente con mayor tiempo de residencia. Para Petróleo Kuwait suben los valores desde 0.59 % a 400 °C, 20 min a 5.26 % a 450 °C, 120 min (ver Tabla 2 en el anexo). Para el Petróleo desasfaltado es el rango mayor: 0.29 % a 400 °C, 20 min y 6.05 % a 450 °C, 120 min.

El comportamiento de la producción de coque es parecido: Para Petróleo Kuwait suben los valores desde 1.91 % a 400 °C, 20 min a 31.22 % a 450 °C, 120 min. Para el Petróleo desasfaltado los valores de rendimiento de coque son menores, especialmente hasta 425 °C. Estos están a 400 °C entre 0.62 % y 1.53 %, a 425 °C entre 0.66 % y 5.11 %, pero a 450 °C están en el rango de Petróleo no tratado: 7.68 % a 450 °C, 20 min hasta 22.61 % a 450 °C, 120 min.

La producción de coque en la prueba a 0 min 450 °C es de 1.28 %.

El contenido en Maltenos baja continuamente con mayor tiempo de residencia.

Como se espera el rendimiento en Maltenos para Petróleo desasfaltado es mayor al de Petróleo no tratado. Para Petróleo de Kuwait el rendimiento de Maltenos está entre 93.92 % a 400 °C, 20 min y 61.95 % a 450 °C, 120 min. Los valores correspondientes para Petróleo desasfaltado son de 97.41 % y 70.39 %.

En principio los hidrocarburos reaccionan en Craqueo Térmico como en la Tabla 12 (166).

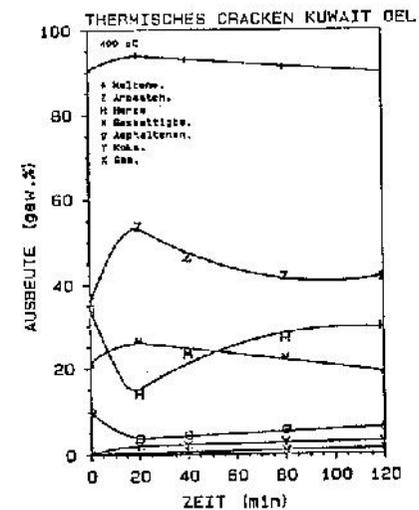


Fig. 10: Rendimiento de Producto para Craqueo Térmico de Petróleo Kuwait a 400 °C versus el tiempo de permanencia en el reactor.

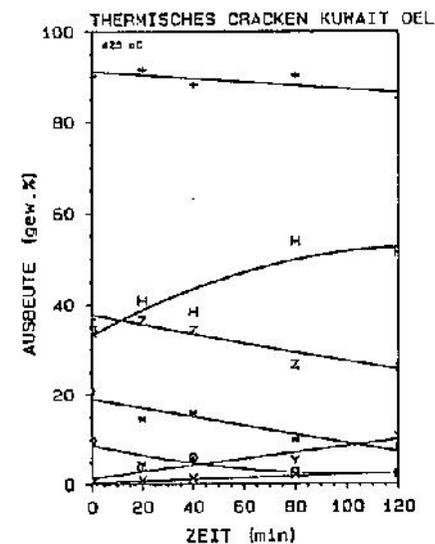


Fig. 11: Rendimiento de Producto para Craqueo Térmico de Petróleo Kuwait a 400 °C versus el tiempo de permanencia en el reactor.

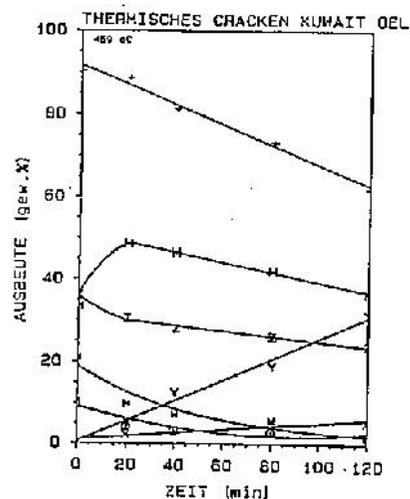


Fig. 12: Rendimiento de Productos de Craqueo Térmico de Petr6leo Kuwait a 450°C versus el tiempo de residencia en el Reactor

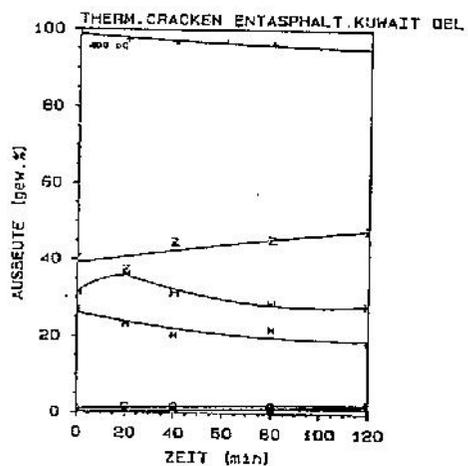


Fig. 13: Rendimiento de Productos de Craqueo Térmico de Petr6leo Kuwait a 400°C versus el tiempo de residencia en el Reactor

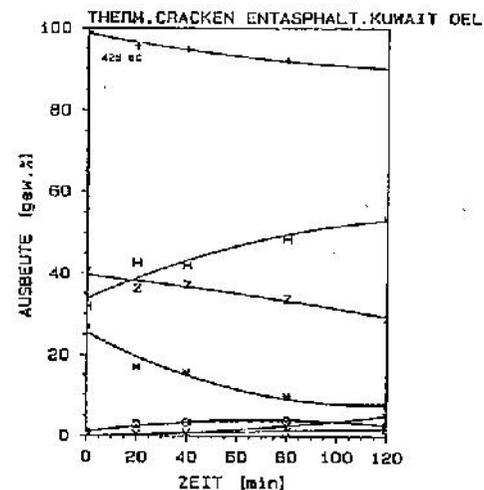


Fig.14: Rendimiento de Productos de Craqueo Térmico de Petr6leo desasfaltado Kuwait a 425°C versus el tiempo de residencia en el Reactor

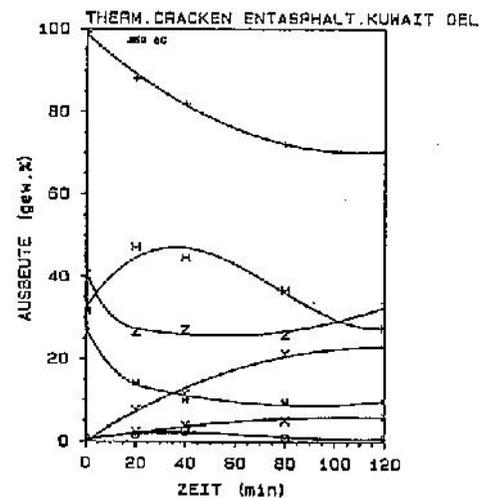


Fig.15: Rendimiento de Productos de Craqueo Térmico de Petr6leo Kuwait desasfaltado a 450°C versus el tiempo de residencia en el Reactor

Tabla 12: Reacciones de Craqueo Térmico en función de la composición de la Materia Prima.

Mat Prima	Reacciones Primarias	Reacciones Secundarias	Reacción de
Parafinas	Parafina->1 Parafina + 1 Olefina	Olefinas con formación de polímeros con alto peso molecular.	Reacción bajo presión de Olefinas y Diolefinas con formación de anillos Nafténicos.
Olefina	Olefina->Olefina O raramente: Olefina->1 Parafina + 1 Diolefina		
Naftenos	->1 Olefina	Policondensación de moléculas deshidrogenadas y formación de más y más anillos complejos, que desde su formación conducen a coque.	
Aromáticos	+ Anillo Nafténico {con Metil o Etil} Deshidrogenación < 500°C		

Con mezclas complejas como los Residuales de Petróleo y bajo las condiciones de Craqueo Térmico muchas de las reacciones arriba mencionadas se producen paralelamente.

La producción de Asfaltenos para el Craqueo Térmico de Petróleo Kuwait muestra que hay un comportamiento diferente con la temperatura: A 400°C sube de 3.58 % a 20 min hasta 6.15 % a 120 min. A 425°C baja hasta 2.15 %. A 450°C baja la producción de Asfaltenos desde 3.99 % a 20 min hasta 1.57 % a 120 min.

En la prueba a 0 min 450°C los Asfaltenos bajan de originalmente 9.75% a 7.25 %. Para el Petróleo desasfaltado de Kuwait el comportamiento es similar al de Petróleo no tratado: A 400°C sube la producción de Asfaltenos de 1.68 % a 20 min hasta 2.6 % a 120 min. Para 425°C sube primero desde 2.77 % a 20 min hasta 3.74 % a 80 min y baja luego desde 2.64 % a 120 min. A 450°C sube la producción de Asfaltenos primero desde 1.66 % a 20 min hasta 2.49 % a 40 min y baja luego hasta 0.95 % a 120 min.

La relación Aromáticos: Saturados es importante para el factor de estabilidad. Para todos los experimentos realizados en este trabajo la producción de Aromáticos es en general mayor que la de los Saturados, por lo que no se ve mayor problema para la estabilidad de la fracción sobre los 200 °C.

La producción de aromáticos sube primero de 35.99 % hasta 53.67 % a 20 min para Petróleo de Kuwait para luego disminuir continuamente hasta 41.55 % a 120 min. A 425°C el comportamiento es el mismo: Los aromáticos sube de 35.99 % a 35.21 % a 20 min y bajan luego a 25.8%. A 425 °C bajan de 35.99 % a 23.71%.

Para el Petróleo desasfaltado el contenido en Aromáticos baja primero de 40.56 % a 37.67 % y sube luego continuamente hasta 48.13 %. A 425 °C baja el contenido en Aromáticos desde 40.56 % hasta 36.41% a 20 min, pero luego sube ligeramente a 40 min hasta 37.26 %. Luego baja nuevamente hasta 33.05 %.

El contenido de Saturados para Petróleo Kuwait sube primero a 400 °C de 20.79 % a 26.26 % a 20 min, pero baja luego a 18.68 % a 120 min. A 425°C baja primero a 14.57 % a 20 min, sube ligeramente a 40 min y baja nuevamente a 8.13 % a 120 min.

A 450°C los Saturados bajan de 20.79 % a 1.81 % a 120 min.

Para el Petróleo desasfaltado Kuwait bajan los Saturados de 26.98 en el Petróleo original hasta 18.60 % a 120 min, 400 °C. A 425°C baja hasta 7.68 % a 120 min.

El contenido de resinas baja a 400 °C primero de 33.46 % en el Petróleo original a 13.98 % a 20 min y luego baja continuamente a 29.58 % a 120 min. A 425 °C suben los valores de 33.46 % a 40.63 % a 20 min, bajan luego a 51.22 % a 120 min. A 450 °C las resinas bajan de 48.55 % a 20 min hasta 36.42 % a 120 min.

Para Petróleo Kuwait desasfaltado crecen las resinas a 400 °C primero de 31.60 % en el Petróleo original a 36.51 % en 20 min y luego bajan a 28.28 % a 120 min. A 425 °C suben los valores hasta 53.43 % a 120 min. A 450 °C suben los valores primero a 44.65 % a 40 min y bajan luego a 27.55 %.

### Petróleo Laguna

El comportamiento para la producción de Gas, Coque, Asfaltenos, Saturados, Resinas, Aromáticos, Maltenos versus el tiempo de residencia para el Petróleo Laguna y su Petróleo Desasfaltado se presenta en las Fig. 16, 17, 18, 19, 20, 21 que se encuentran en el anexo. Los valores correspondientes se encuentran en la Tabla II-B1-B2 en el Anexo.

La producción de Gas sube continuamente con mayor tiempo de residencia. Para Petróleo Laguna los valores están entre 0.34 % a 400°C, 20 min y 4.92 % a 450°C, 120 min.

El comportamiento de la producción de coque es parecido: Para Petróleo Laguna los valores están entre 0.12 % a 400°C, 20 min y 21.78 % a 450°C, 120 min. Para el Petróleo desasfaltadosublen los valores de la producción de Coque de 0.07 % a 400°C, 20 min hasta 18.34 % a 450°C, 120 min.

La Generación de Coque a 0-men-450°C es de 3.20 %.

La Producción de maltenos baja con creciente tiempo de residencia continuamente. Como se espera la Producción de Maltenos es para Petróleo desasfaltado también para Petróleo Laguna mayor que para su Petróleo sin desasfaltar. Así la Producción de maltenos está para Petróleo Laguna entre 93.28 % a 400°C, 20 min y 72.19 % a 450°C, 120 min. Los valores correspondientes para el Petróleo Desasfaltado son: 98.64 % y 75.23 %.

La Producción de asfaltenos para el craqueo térmico de Petróleo Laguna baja de 11.41% en el Petróleo a tratar hasta 4.77 % a 400°C, 120 min, hasta 1.99% a 425°C, 120 min y hasta 1.12 % a 450°C, 120 min.

Para la prueba a 0-min-450°C bajan los Asfaltenos hasta 9.94%.

Para el Petróleo desasfaltado Laguna sube la producción de asfaltenos con el tiempo de residencia a 400°C continuamente: De 0.91% para el Petróleo inicial hasta 2.08 % a 120 min. A 425°C sube el contenido de asfaltenos hasta 3.33 % a 80 min y luego sube ligeraminte hasta 2.99 %. La Producción de asfaltenos a 450°C sube primero fuerteminte hasta 3.71 %, a 20 min y luego baja hasta 1.05 % a 120 min.

La producción de aromáticos es también para Petróleo Laguna y su Petróleo desasfaltado mayor que la producción de saturados, por lo que el fator de estabilidad es suficiente.

La Producción de aromáticos para Petróleo Laguna sube con mayor tiempo de residencia desde el valor 42.18 % para el Petróleo inicial a 52.89 % a 400°C, 120 min. A 425°C suben los valores primero a 20 min hasta 46.01 % y bajan continuamente hasta 30.08 % a 120 min. A 450°C baja la producción de Aromáticos hasta 23.62 % con un tiempo de residencia de 120 min.

Para el petróleo desasfaltado Laguna el contenido en aromáticos es mayor en comparación con su petróleo sin tratar. Los valores suben a 400°C de 45.69 % en el petróleo original a hasta 55.15 % a 120 min. A 425°C sube el contenido en aromáticos primero a 54.23 % a 20 min y baja luego a 36.83 % a 120 min. A 450°C los valores bajan a 19.28 % a 120 min.

La producción de saturados para petróleo Laguna sube primero a 400 °C de 33.36 % en el petróleo original hasta 38.27 % a 20 min pero luego baja a 18.15 % a 120 min. A 425 °C baja continuamente hasta 6.31 % a 120 min. A 450 °C baja fuerteminte hasta 5.07 % a 120 min.

Para el petróleo desasfaltado Laguna bajan los valores de producción de saturados en todos los casos, pero sus valores son mayores que los del petróleo no tratado. Así, la producción de saturados baja a 400 °C de 41.78 % en el petróleo original hasta 33.98 % a 120 min. A 425 y 450°C bajan los valores a 9.11 % y 15.03 % (ambos a 120 min).

La producción de resinas baja a 400 °C primero a 13.05 % para el petróleo original Laguna hasta 10.11 % a 40 min y sube luego continuamente hasta 22.46 % a 120 min. A 425 °C y 450 °C suben los valores hasta 50.28 % y 43.50 % (ambos a 120 min).

Para petróleo desasfaltado Laguna la producción de resinas es minor que para petróleo no tratado, especialminte a 400 °C donde bajan los valores de 11.63 % en el petróleo original a 7.29 % a 120 min. Para 400 °C y 450 °C en especial % en la entrada S1 hasta 7.29 % a suben los valores hasta 44.13 % y 40.92 % (ambos a 120 min).

Para petróleo Laguna y su producto desasfaltado se determinó el contenido en olefinas por cromatografía de capa fina. Los valores están entre 0.86 % y 7.79 % para el primero y 4.74 % para el segundo.

### Cinética

Como se mencionó en el acápite 3.2, la reacción total puede presentarse aproximadamente como de 1er orden, por lo que el Craqueo se puede ver como un mecanismo de reacción unimolecular, con la siguiente ecuación para la velocidad de reacción (133):

$$k = (1/t) \ln (1/ (1-x))$$

x = Fracción convertida (%).

k = Constante de velocidad de reacción (seg<sup>-1</sup>).

t = Tiempo (seg).

Ya que para este trabajo la conversión está relacionada al destilado - 200 °C para cada producto o petróleo tratado, x significa el porcentaje de destilado -200°C en el producto de petróleo tratado con Craqueo.

De experiencias termogravimétricas (T<sub>max</sub> para las derivadas (dG/dt)<sub>max</sub>) se estima que el Craqueo comienza a 350°C, por lo que para las mediciones correspondientes de calentamiento y enfriamiento se deben adicionar las siguientes correcciones de tiempo: Para 400°C 4 min, Para 425°C 8 min, Para 450°C 12 min.

De acuerdo a lo expresado anteriormente las velocidades de formación de Petróleo ligero -200 °C para Petróleo Kuwait son como sigue:

T: 400°C= 673°K

t (seg):	1440	2640	5040	7440
Petróleo-200°C (% peso):	2.12	2.49	4.38	10.16
k (seg <sup>-1</sup> ):	1.49 10 <sup>-5</sup>	0.95 10 <sup>-5</sup>	0.89 10 <sup>-5</sup>	1.44 10 <sup>-5</sup>
Valor medio k=	1.19 10 <sup>-5</sup>			

T: 425°C= 698°K

t (seg):	1680	2880	5280	7680
Petróleo-200°C (% peso):	2.97	8.51	9.64	11.51
k (seg <sup>-1</sup> ):	1.79 10 <sup>-5</sup>	3.09 10 <sup>-5</sup>	1.92 10 <sup>-5</sup>	1.59 10 <sup>-5</sup>
Valor medio k=	2.10 10 <sup>-5</sup>			

T: 450°C= 723°K

t (seg):	1920	3120	5220	7920
6l-200°C (% peso):	21.15	21.81	25.04	27.21
k (seg <sup>-1</sup> ):	12.4 10 <sup>-5</sup>	12.4 10 <sup>-5</sup>	12.4 10 <sup>-5</sup>	2.4 10 <sup>-5</sup>
Valor medio k=	7.55 10 <sup>-5</sup>			

Ya que  $\ln k = (-E/RT) + b$ , graficando  $\ln k$  versus  $1/T$  se puede calcular la pendiente de la línea E/R, donde R = Constante de los gases y E = Energía de activación. En este caso E = 148.91 kJ/mol (35.54 kcal/ mol), con un coeficiente de correlación de 0.9725 y b = -15.12

De igual modo:

Para Petróleo desasfaltado Kuwait

T= 673 °K - Valor medio k= 1.08 10<sup>-5</sup> seg<sup>-1</sup>

T= 698 °K - Valor medio k= 3.89 10<sup>-5</sup> seg<sup>-1</sup>

T= 723 °K - Valor medio k= 9.72 10<sup>-5</sup> seg<sup>-1</sup>

E= 178.07 kJ/mol (42.50 kcal/mol); r = 0.9966; b= -20.39

Para Petróleo Laguna:

T= 673 °K - Valor medio k= 1.25 10<sup>-5</sup> seg<sup>-1</sup>

T= 698 °K - Valor medio k= 5.07 10<sup>-5</sup> seg<sup>-1</sup>

T= 723 °K - Valor medio k= 8.12 10<sup>-5</sup> seg<sup>-1</sup>

E= 151.84 kJ/ mol (36.24 kcal/mol); r = 0.9657; b= -15.95

Para Petróleo desasfaltado Laguna:

T= 673 °K - Valor medio k= 2.23 10<sup>-5</sup> seg<sup>-1</sup>.

T= 698 °K - Valor medio k= 5.03 10<sup>-5</sup> seg<sup>-1</sup>.

T= 723 °K - Valor medio k= 10.22 10<sup>-5</sup> seg<sup>-1</sup>.

E= 122.91 kJ/mol (29.33 kcal/mol); r= 0.9998; b=-11.24.

Similares Valores para la Energía de Activación se encuentran en la Literatura, por ejemplo para la Viscoreducción térmica bajo condiciones suaves para el Cold Lake Bitumen se encuentra (167), 130.63 kJ/mol.

Las constantes de velocidad de reacción para los Petróleos desasfaltados son mayores que las de los Petróleos sin tratar. Esto indica que la velocidad de Craqueo a iguales temperaturas es mayor para Petróleos desasfaltados.

#### 5.1.2. Contenido de Metal y Azufre

Por Desasfaltado del Petróleo Kuwait se reduce el contenido de azufre de 61459.4 mg/kg a 55502.7 mg/kg.

Para el contenido metálico (Ni+V) bajan los valores de 74.4 mg/kg a 24.12 mg/kg.

En caso de Petróleo Laguna ocurren por desasfaltado los siguientes cambios: Azufre baja de 37730.8 mg/kg en el Petróleo original a 36117.7 mg/kg en el Producto desasfaltado. El contenido metálico (Ni+V) se reduce de 470.78 mg/kg a 144.63 mg/kg.

Utilizando el Método de Neumann (separación de los coloides por medio del Éster etílico del Ácido Acético, con un parámetro de Hildebrand de 18.6 (MJ/m<sup>3</sup>)<sup>1/2</sup> (168)), se separan los asfaltenos y resinas. Luego de la separación de los coloides por extracción con n-pentano para Resinas y Tolueno para Asfaltenos, se hallan los siguientes valores:

Para Petróleo Kuwait: Asfaltenos: 9.80 % peso, Resinas: 6.20 % peso, Medio de dispersión: 83.10 % peso.

Para Petróleo Laguna: Asfaltenos: 11.60 % peso, Resinas: 3.10 % peso, Medio de dispersión: 84.1 % peso.

De los valores anteriores se calculan los valores de grado de desmetalización y grado de desulfurización por desasfaltado:

	Desulfurización (%)	Desmetalización (%)
Kuwait desasfaltado	24	73.06
Laguna desasfaltado	20	74.16

#### Petróleo Kuwait

La acción del Craqueo muestra la dependencia con la temperatura para los diferentes desmetalizaciones y desulfurizaciones como se ve en las Figuras 22, 23, 24 y 25.

Para el Petróleo se obtiene un grado de desmetalización de 84.80 % a 20 min, 450°C (12.27 mg/kg de contenido metálico - 2.49 mg/kg Ni y 9.78 mg/kg V) y va desde 97.35 % a 120 min, 450 °C (3.10 mg/kg de contenido metálico - 0.90 mg/kg Ni y 2.20 mg/kg de V).

Para el Petróleo desasfaltado se obtiene un grado de desmetalización de 70,28 % a 20 min, 450°C (7.98 mg/kg de contenido metálico - 1.16 mg/kg Ni y 6.82 mg/kg V) y va hasta 90.39 % a 120 min, 450 °C (3.25 mg/kg contenido metálico - 0.61 mg/kg Ni y 2.64 mg/kg V).

Para los valores arriba mencionados (ver también Tabla I-A1-A2 en el Anexo) se obtiene que con Petróleos no tratados se llega a mayores grados de desmetalización que con Petróleos desasfaltados y donde los valores de Níquel son muy menores que los de Vanadio. En total el contenido metálico es menor en el caso del Petróleo desasfaltado.

Es necesario indicar que a 450 °C y valores de tiempos de residencias mayores de 20 min se produce mucho coque, gas y Petróleo ligero. Además el contenido metálico para Petróleo desasfaltado a 425 °C es comparable con el Petróleo no tratado a 450 °C.

Sólo por calentamiento y enfriamiento, esto es en una prueba de 0 min-450 °C baja el contenido metálico para Petróleo Kuwait de 74.4 mg/kg {17.19 mg/kg Ni y 57.21 mg/kg V) hasta 45.34 mg/kg (12.15 mg/kg Ni y 33.19 mg/kg V).

El grado de desulfurización a 20 min, 450 °C es de 51.59 % para el Petróleo Kuwait (el contenido de azufre baja de 61459.4 mg/kg hasta 32119.3 mg/kg en el Petróleo original). El mejor valor se obtuvo a 120 min, 450 °C, con un grado de desulfurización de 70.41 %.

Para el Petróleo desasfaltado el grado de desulfurización es de 53.06 % a 20 min, 450 °C (el contenido de azufre baja de 55502.7 mg/kg en el Petróleo desasfaltado Kuwait a 29001.2 mg/kg en el Producto). El mejor valor se encontró a 80 min, 450 °C, con un grado de desulfurización de 64.12 %.

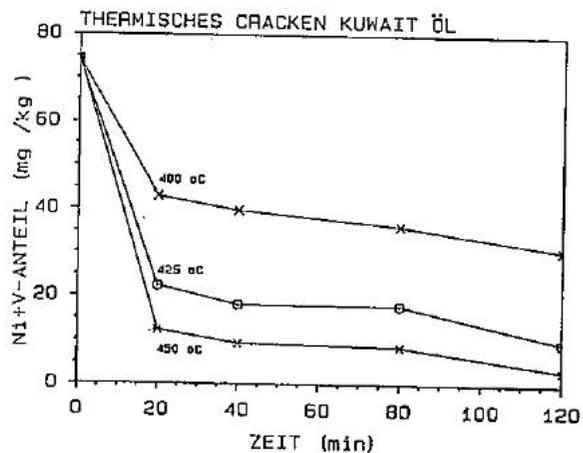


Fig. 22: Contenido metálico-Ni+V (mg/kg)- en el Petróleo Producto versus el tiempo de residencia para el Craqueo Térmico del Petróleo Kuwait

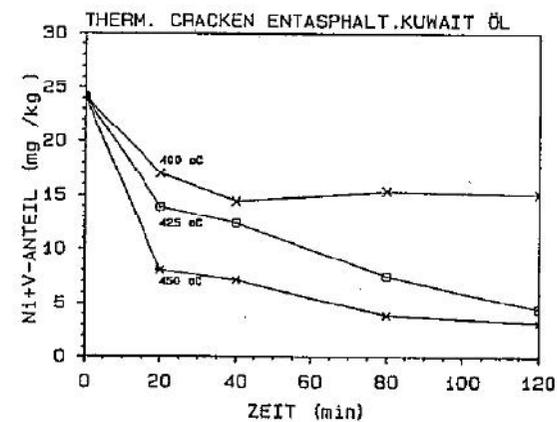


Fig. 23: Contenido metálico Ni+V (mg/kg) en el Petróleo tratado versus el tiempo de residencia para el Craqueo térmico del Petróleo desasfaltado Kuwait.

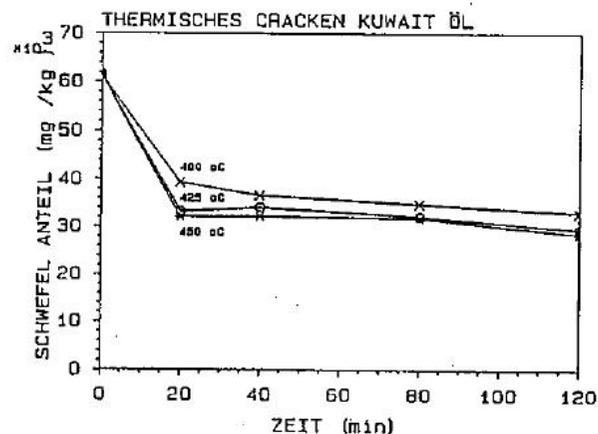


Abb. 24: Contenido de azufre (mg/kg) en el Petróleo tratado versus el Tiempo de residencia para el Craqueo térmico de Petróleo Kuwait.

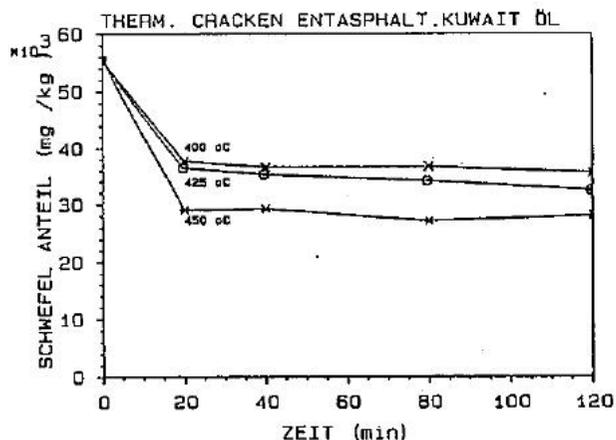


Abb. 25: Contenido de azufre (mg/kg) en el Petróleo tratado versus el Tiempo de residencia para el Craqueo térmico de Petróleo desasfaltado Kuwait.

En las Figuras 24 y 25 se puede observar que el efecto de la temperatura sobre el Petróleo Kuwait y sobre su producto desasfaltado es diferente. En el caso del Petróleo no tratado los valores en contenido de azufre son mayores que los del Petróleo Kuwait desasfaltado. No se puede explicar el comportamiento a 425 °C, 40, 80, 120 min de tiempo de residencia en los que los valores de azufre para el Petróleo desasfaltado son mayores que los correspondientes de Petróleo no tratado.

Por calentamiento y enfriamiento en una prueba de 0 min 450 °C disminuye el contenido de azufre desde 61459.4 mg/kg a 41863.1 mg/kg.

#### Petróleo Laguna

Para el Petróleo Laguna se muestra el efecto del Craqueo en el contenido en azufre y metales en las Figuras 26, 27, 28, 29 (Anexo 12.4).

El grado de desmetalización tiene un valor de 85.62 % a 20 min, 450 °C (83.57 mg/kg de contenido metálico - 10.96 mg/kg Ni y 76.60 mg/kg V) y va hasta 95.95 % a 120 min, 450 °C (25.98 mg/kg de contenido metálico - 3.10 mg/kg Ni y 22.88 mg/kg V).

A 400 °C la desmetalización no es tan fuerte como a 425 °C y a 450 °C. Sólo a partir de 80 min, 400 °C el contenido metálico disminuye notablemente de 333.72 mg/kg a 156.3 mg/kg. Para 425 °C y más de 80 min de tiempo de residencia se obtienen valores que son comparables con los de 450 °C.

Para el Petróleo desasfaltado, el grado de desmetalización es de 80.72 % a 20 min, 450 °C (contenido metálico de 29.52 mg/kg - 3.66 mg/kg Ni y 25.86 mg/kg V).

Para Petróleo Laguna (ver también Tabla I-B1-B2 en el Anexo) se obtiene para Petróleo Kuwait mayor grado de desmetalización para Petróleo no tratado en comparación con Petróleo desasfaltado. Esto es entendible ya que para Petróleo original se tiene un mayor contenido. Los valores absolutos para el contenido de Nickel son en este caso para Petróleo desasfaltado muy menores. Para 400 °C y Petróleo desasfaltado se tienen valores de contenido metálico que están en el rango de 425 °C para Petróleo no tratado.

En la prueba a 0-min-450°C baja el contenido metálico de 470.78 mg/kg para Petróleo Laguna (58.00 mg/kg Ni y 412.78 mg/kg V) a 138.68 mg/kg (51.97 mg/kg Ni y 86.71 mg/kg V).

La Desulfurización tiene para las temperaturas 425°C y 450°C prácticamente su valor final después de 20 min de tiempo de residencia. De allí en adelante permanece el valor practicamente constante. La Desulfurización es a 450 °C peor que a 425°C. A 400 °C es luego de 20 min algo peor que a 450°C. Adicionalmente el grado de desulfurización sube a 400 °C con respecto al tiempo de prueba lentamente y llega a tener a 120 min igual valor que a 425°C.

Para el Petróleo desasfaltado el grado de Desulfurización es de 19.06 % a 20 min, 425°C (el contenido de azufre baja de 36117.7 mg/kg en el Petróleo Laguna desasfaltado hasta 29591.5 mg/kg en el Petróleo tratado). El mejor valor se obtiene a 12.0 min, 425°C con un grado de Desulfurización de 33.99 %. También aquí tiene el contenido de azufre (ver Figura 19) de los Petróleos tratados a 450°C y tiempo de residencia luego de 40 min, valores mayores que a 400°C y 425°C. Este fenómeno se interpreta como un fenómeno cinético de rompimiento de enlaces azufre.

Para la prueba 0 min-450 °C baja el contenido de azufre de 37730.8 mg/ kg hasta 33510.2 mg/kg.

### 5.1.3. Masa de partícula relativa media y relación H/C

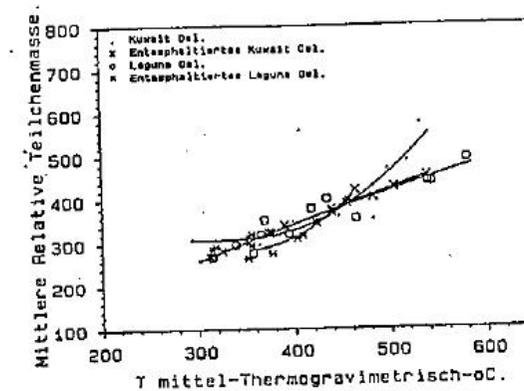


Fig. 30: Masa de partícula relativa media versus la Temperatura de ebullición media °C (determinada termogravimétricamente), T = 400-450 °C.

En la Fig. 30 se presenta la masa de partícula relativa media de los Petróleos tratados como función de la Temperatura de ebullición media °C (determinada termogravimétricamente) (ver 4.6.5).

La masa de partícula relativa media y la temperatura de ebullición media sirven para apreciar la severidad del proceso, así como su grado de avance.

Hariu y Sage (169) calculan la masa molar media  $M_i$  de la temperatura de ebullición media  $t_{bi}$  en °C y el Factor de Watson como sigue:

$$M_i = \exp(2.302585 \sum_{k=0}^2 \sum_{l=0}^2 A_{kl} (1.8 t_{bi} + 32)^{WF_k})$$

$i=1, \dots, n_l.$

Esta relación es válida para masas molares sobre 500 y Temperaturas de ebullición sobre 300 °C.

El factor de Watson se determina como sigue:

$$WF = 1.216 (T_{s, mol})^{1/3} / d_{15.6}$$

$T_{s, mol}$  = Temperatura media molar, °K  
 $d_{15.6}$  = Densidad relativa, kg/dm<sup>3</sup>

Otra correlación importante (170) da el peso molecular para el rango entre 70-724, como sigue:

$$M = 2.1905 \cdot 10^2 \exp(0.003924 T) \exp(-3.07 S) T^{0.118} S^{1.88}$$

M = Peso molecular de las fracciones de petróleo.  
T = Temperatura media de ebullición,  
S = Densidad a 15°C y 101.3 Kilopascal.

Es también posible correlacionar la viscosidad con el peso molecular en caso no se tenga la temperatura de ebullición.

En la Fig. 30 se ve una buena correlación entre la temperatura media de ebullición (termogravimétrica) y la masa de partícula media relativa. Para los Petróleos desasfaltados Kuwait y Laguna hay una dependencia casi lineal. Para Petróleo Kuwait y Petróleo desasfaltado Laguna la correlación tiene forma de curva.

Sobre el tiempo de residencia {Tabla I-A1, A2, B1, B2- Anexo 12.3} baja la masa molecular donde los Petróleos desasfaltados tienen mayores menores que los petróleos no tratados.

La relación H/C baja en general con creciente tiempo de residencia con excepción de Petróleo Kuwait a 425°C (40 y 80 min), Petróleo Laguna a 400°C, Petróleo desasfaltado Laguna a 400°C (40 min). Estos desvíos indican un enriquecimiento de hidrógeno condicionado a la cinética.

La relación H/C crece por desasfaltado, así el Petróleo Kuwait tiene un valor de H/C de 1.49 y su Petróleo desasfaltado un valor de H/C de 1.53. Lo mismo sucede con Petróleo Laguna: Su valor H/C es de 1.53 y para su Petróleo desasfaltado el valor de H/C es de 1.57.

Sólo para para Petróleo Kuwait crece la relación H/C (Tabla I-A1, A2, B1, B2- Anexo) por Craqueo térmico: hasta 450°C, 40 min el valor H/C es mayor que el Petróleo original. El Petróleo desasfaltado Kuwait muestra una elevación sólo hasta 425°C, 20 min. Con mayor severidad disminuye. Para el Petróleo Laguna sube la relación H/C hasta 425°C, 20 min. Su Petróleo Laguna desasfaltado trae para Craqueo térmico valores menores de H/C que para el Petróleo original.

Una explicación para el comportamiento mencionado anteriormente es la presencia de resinas y moléculas pesadas, productos de condensación o polimerización (como comparación ver la relación H/C de resinas y asfaltenos - Tabla I, F, G, Anexo).

#### 5.1.4. Petróleo tratado bajo 200°C de temperatura de ebullición, viscosidad y termogravimetría del Petróleo

En la Fig. 31 se presenta el efecto de la temperatura de ebullición (conocida como -200°C) en los petróleos tratados versus la viscosidad (mPa.s, a 50°C).

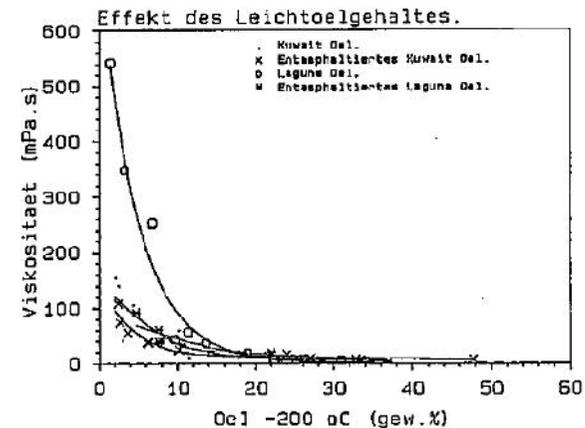


Fig. 31: Viscosidad (mPa.s) versus el contenido en Petróleo -200 °C (% peso) de Petróleos tratados. T= 400-450 °C.

La Viscosidad y contenido en Petróleo -200 °C (% peso) son indicadores importantes en el comportamiento del proceso. En la práctica se mezcla Petróleo ligero con Petróleo pesado para mejorar la viscosidad y la bombeabilidad.

Como Petróleos originales el Petróleo Kuwait (1355.5 mPa.s, a 50 °C) y el Petróleo Laguna (1923 mPa.s, a 50°C) una viscosidad alta, que ya en la reacción a 400 °C y 20 min que ya en la reacción a 400°C y 2° min se reduce a 154.3 mPa.s y 542.50 mPa.s respectivamente.

Los Petróleos desasfaltados tienen una viscosidad menor en comparación con los no tratados; Kuwait 429.2 mPa.s y Laguna

520 mPa.s. En la reacción a 400°C y 20 min baja la viscosidad hasta 108.1 mPa.s y 92.32 mPa.s respectivamente.

Con más de 14 % peso de Petróleo -200°C la viscosidad del Petróleo tratado baja hasta 20 mpa.s, pero con menos de 6 % peso de Petróleo -200°C en el Petróleo tratado, sube la viscosidad a valores entre 20 mPa.s y 260 mPa.s.

La Viscosidad baja monótonamente con el tiempo de residencia. El contenido en Petróleo -200 °C sube con el tiempo de residencia.

En general se debe decir que la producción de Petróleo ligero es mayor para Petróleo desasfaltado, en especial a partir de 425°C, 120 min y 450 °C en todos los tiempos de prueba.

Zhang, P. (170) estudió la aplicación de la Termogravimetría para la caracterización de Petróleos tratados con Hidrocraqueo con aditivos.

En este trabajo se emplearon como valores importantes: dG 200 (% peso) - Pérdida de peso a 200 °C temperatura de muestra -, dG 400 (% peso) - Pérdida de peso a 400°C temperatura de muestra -, R500 (% peso)- Residuo a 500°C, R800 (% peso) -Residuo a 800 °C -.

Como ya en 4.4.5 se citó se realizó el cálculo para la temperatura media de destilación para cada Petróleo tratado.

Como el Petróleo ligero sube con mayor tiempo de residencia, sube también la pérdida de masa a 200 °C con el tiempo de residencia. Con retiro de carbono por separación de coque disminuye el contenido de residuo de material pesado a 800 °C. La temperatura media de destilación también baja con mayor tiempo de residencia.

Por lo general menores temperaturas medias de ebullición para los productos de Petróleo desasfaltado muestran que el craqueo en comparación con los Petróleos no tratados fue intenso. De la termogravimetría del producto se obtiene el residuo a 500 °C (Anexo 12.3-Tabla III). Este residuo es similar al residuo Conradson (145). De estos resultados y del contenido en aromáticos, resinas y saturados es posible calcular el factor de estabilidad SF para la fracción sobre 200°C.

el factor de estabilidad en la medición de los productos de las pruebas a 400 °C/80 min, 400 °C/120 min, 425 °C, 450 °C es mayor (más estable) que los de los Petróleos sin tratar.

## 5.2. Hidrocraqueo Térmico de Petróleos desasfaltados Kuwait y Laguna.

Adicionalmente a los parámetros de las pruebas para craqueo térmico como temperatura y tiempo de residencia en el hidrocraqueo se introduce el hidrógeno como variable. Para estudiar la influencia de la presión se emplearon tres temperaturas de prueba: 400, 425 y 450 °C y diferentes presiones de hidrógeno. A raíz de los resultados se realizaron las pruebas con una presión total de 70 bar (68 bar H<sub>2</sub> + 2 bar Ar, fríos).

En las Figuras 32 y 33 se muestra la influencia de la presión sobre el Petróleo Kuwait y sobre el Petróleo Laguna. Con mayor presión de hidrógeno (frío) baja la formación de coque, asfaltenos, saturados, aromáticos y gas, mientras que los maltenos y las resinas suben. Los resultados se relacionan al Petróleo original antes de tratamiento.

Se describen los resultados de las mediciones de los productos del hidrocraqueo térmico a 450 °C y 40 min de tiempo de residencia (acápite 12.3). De acuerdo a los datos se determinaron la masa de partícula media relativa, el contenido en níquel + vanadio/ azufre y la producción de gas como los más pequeños a 68 bar de H<sub>2</sub> frío. Para coque y maltenos se encuentran las siguientes correlaciones lineales:

- Para Petróleo Kuwait:

$$\text{Coque (\% peso)} = - 0.0435 (\text{Presión fría H}_2 \text{ frío}) + 12.5876$$

$$\text{Coef. de corrección} = 0.9963$$

$$\text{Maltenos (\% peso)} = 0.0626 (\text{Presión fría H}_2 \text{ frío}) + 81.6666$$

$$\text{Coef. de corrección} = 0.9939$$

- Para Petróleo Laguna:

$$\text{Coque (\% peso)} = - 0.0518 (\text{Presión fría H}_2 \text{ frío}) + 15.2004$$

$$\text{Coef. de corrección} = 0.9972$$

$$\text{Maltenos (\% peso)} = 0.0070 (\text{Presión fría H}_2 \text{ frío}) + 79.7140$$

$$\text{Coef. de corrección} = 0.9834$$

Para Petróleo Kuwait crece el contenido de maltenos y con esto también en resinas con creciente presión de H<sub>2</sub> mientras que la formación de coque baja linealmente. La formación de productos ligeros (Kp bajo 200 °C) sube asintóticamente y por el contrario el de contenido de Aromáticos baja. El contenido en hidrocarburos saturados pasa por un mínimo a 65 hasta 70 bar de presión de H<sub>2</sub> en frío.

Para Petróleo Laguna crece también el contenido en maltenos y resinas con crecimiento lineal de la presión de H<sub>2</sub>, mientras que la formación de coque disminuye linealmente. La producción de productos ligeros tiene un mínimo a 68 bar de presión de H<sub>2</sub>, el contenido en aromáticos por el contrario un máximo. El contenido en hidrocarburos saturados baja continuamente con mayor presión de H<sub>2</sub>.

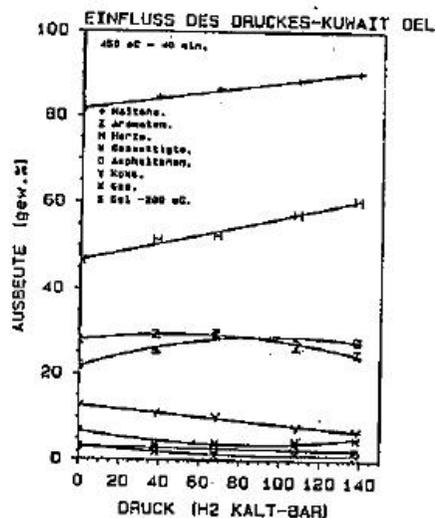


Fig. 32: Influencia de las presiones sobre el craqueo hidrotérmico de Residuo de Petróleo Kuwait.

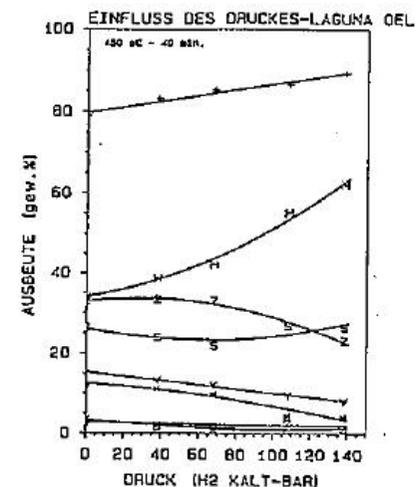
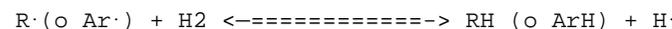


Fig. 33: Influencia de las presiones sobre el craqueo hidrotérmico de Residuo de Petróleo Laguna.

La acción del hidrógeno no es clara, pero la reacción de Metatesis (93) es importante sobre 435 °C como sigue:

$$E_a = 14-15 \text{ kcal/mol}$$



$$E_a = 9 \text{ kcal/mol}$$

A 400°C y temperaturas más altas (92) se produce el siguiente tipo de reacción:



Un efecto puede ser que los hidrógenos aromáticos puedan ser extraídos por lo que se forma coque. Otra reacción que forma coque es la condensación de los dienos de arenos con aromáticos vinílicos. Las últimas dos reacciones son detenidas por la primera.

La activación del hidrógeno se puede originar como sigue:

- Los complejos metálicos porfirínicos o similares y en especial trazas de sus sales generadas en el proceso y por acción del H<sub>2</sub>S son capaces de activar al hidrógeno.
- El hidrógeno generado actúa probablemente como catalizador homogéneo de hidrogenación para aromáticos pericondensados que hacen de donadores de hidrógeno.

Posibles reacciones para el Hidrocraqueo térmico son:

Craqueo primario:

- a. Craqueo de Asfaltenos + H<sub>2</sub> -> Destilados + Asfaltenos condensados + Gas + Petróleo.
- b. Asfaltenos condensados + H<sub>2</sub> -> Gas + Coque.
- c. Resinas + H<sub>2</sub> -> Destilados + Asfaltenos + Gas + Petróleo.
- d. Petróleo + H<sub>2</sub> -> Destilados + Resinas + Gas.

Craqueo secundario:

- e. Destilados + H<sub>2</sub> -> Destilados Ligeros + Gas.

Otros estudios de Hidrocraqueo térmico se citan en la literatura (174 b, c, d, e, f).

Las reacciones prácticamente controlantes son: ones son: Hidrogenación con hidrógeno molecular, Hidrogenación por reacciones de transferencia de hidrógeno, Reacciones de Craqueo, Polimerización o Condensación.

### 5.2.1. Cinética de Coque, Gas, Asfaltenos, Resinas, Hidrocarburos saturados y aromáticos. Cinética

#### Petróleo Kuwait:

Las Fig. 34, 35, 36, 37, 38, 39 presentan el efecto del craqueo sobre el tiempo de residencia de 0 hasta 120 min para Petróleo Kuwait y su Petróleo desasfaltado para las temperaturas de 400 °C, 425 °C, 450 °C y 68 bar de hidrógeno frío. Aquí se presenta la composición del Petróleo original a 0 °C como comparación con los rendimientos a 20, 40, 80 y 120 min bajo condiciones de reacción. Para el cálculo del rendimiento todos los productos se relacionan con el Petróleo original.

La Producción de Gas crece continuamente con creciente tiempo de residencia. Para Petróleo Kuwait hay valores entre 0.54 % a 400 °C, 20 min y 2.59 % a 450 °C, 120 min. Para el Petróleo desasfaltado Kuwait este rango es mayor: 0.14 % a 400 °C, 20 min y 3.02 % a 450 °C, 120 min.

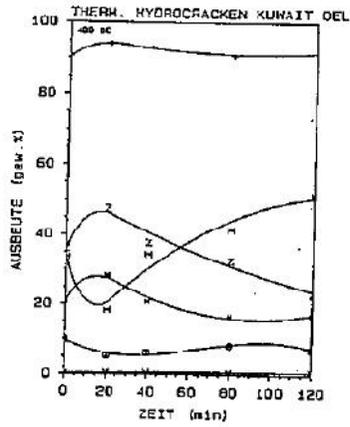


Fig. 34 Rendimiento de Productos para Hidrocrqueo térmico de Petróleo Kuwait a 400 °C, 68 bar H2 frío versus el tiempo de residencia en el Reactor.

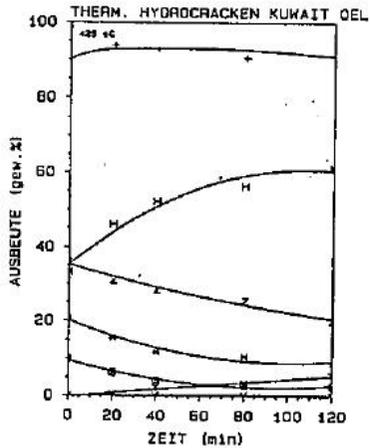


Fig 35: Rendimiento de Productos para Hidrocrqueo térmico de Petróleo Kuwait a 425 °C, 68 bar H2 frío versus el tiempo de residencia en el Reactor.

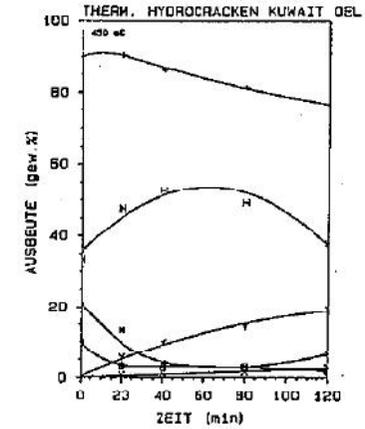


Fig.36: Rendimiento de Productos para Hidrocrqueo térmico de Petróleo Kuwait a 450 °C, 68 bar H2 frío versus el tiempo de residencia en el Reactor.

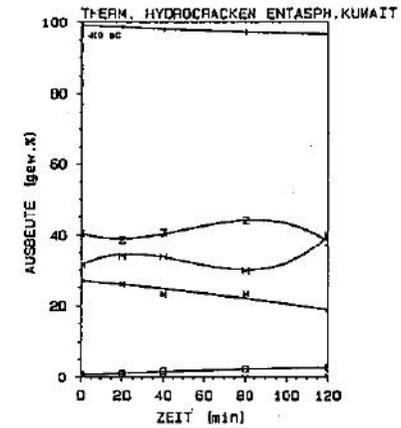


Fig.37: Rendimiento de Productos para Hidrocrqueo térmico de Petróleo Kuwait desasfaltado a 400 °C, 68 bar H2 frío versus el tiempo de residencia en el Reactor.

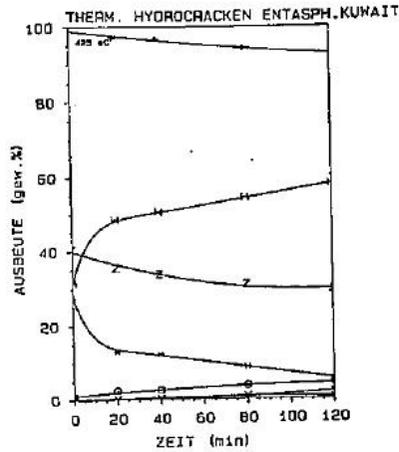


Fig. 38: Rendimiento de Productos para Hidrocrackeo térmico de Petróleo Kuwait desasfaltado a 425 °C, 68 bar H2 frío versus el tiempo de residencia en el Reactor.

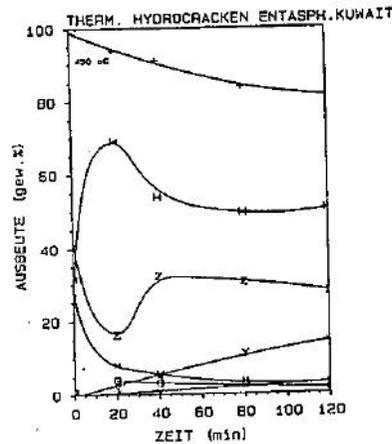


Fig. 39: Rendimiento de Productos para Hidrocrackeo térmico de Petróleo Kuwait desasfaltado a 450 °C, 68 bar H2 frío versus el tiempo de residencia en el Reactor.

La producción de coque tiene valores entre 0.30 % a 400°C, 20 min y 19.33 % a 450°C, 120 min. Para el Petróleo desasfaltado Kuwait bajan los valores de producción de coque, especialmente hasta 425°C, 80 min, donde la producción está entre 0.02 % y 0.94 %. Los valores son comparables con los de Petróleo no tratado a 400°C. La producción de coque en la prueba 0 min - 450 °C es 2.90 %.

La Producción de maltenos baja continuamente con creciente tiempo de residencia. Como se espera la producción de maltenos es también en el Hidrocrackeo térmico mayor para el Petróleo desasfaltado mayor que para el correspondiente sin tratar. Así la producción de maltenos está para Petróleo Kuwait entre 93.98 % a 400 °C, 20 min y 76.35 % sube. Como se espera la Producción de Maltenos la producción sin tratar está entre 93.98 % a 450°C, 120 min. La producción está entre: 98.75 % y 81.47 %.

La Producción de asfaltenos para el craqueo Hidrotérmico de Petróleo Kuwait muestra diferentes comportamientos con la temperatura: A 400 °C sube de 5.18 % a 20 min hasta 8.23 % a 80 min, pero luego baja ligeramente hasta 7.14 % a 120 min. Para 425 °C baja de 6.35 % a 20 min hasta 2.87 % a 120 min. Lo mismo sucede para 450°C de 3.19 % a 1.72 %.

Para la prueba a 0 min - 450°C bajan los asfaltenos hasta 6.67 %.

En el caso del Petróleo desasfaltado el comportamiento es parecido que para craqueo térmico: para 400 °C sube la producción de asfaltenos de 1.09 % a 20 min hasta 2.8 % a 120 min, para 425 °C suben los Asfaltenos de 2.46 % a 20 min hasta 4.43 % a 120 min, pero para 450°C bajan los valores de 4.03 % a 20 min hasta 1.47 % a 120 min.

El contenido de asfaltenos del petróleo Kuwait es de 9.75 % y 0.86 % para el petróleo desasfaltado. Estos valores bajan para cada temperatura para el petróleo no tratado, pero suben para el petróleo desasfaltado. También aquí la explicación es el equilibrio entre aromáticos y asfaltenos y la producción de resinas.

La Producción de aromáticos baja a 400 °C y 425 °C: de 47.51 % a 20 min hasta 23.22 % a 120 min y de 31.16 % a 20 min hasta 20.22 % a 120 min respectivamente. Para 450 °C bajan los valores primero hasta 28.99 % a 8° min y suben luego ligeramente hasta 31.79 % a 120 min.

En el caso de petróleo desasfaltado sube el contenido en aromáticos continuamente a 400°C de 38.72 % (20 min) hasta 44.01 % (80 min) y baja luego ligeramente hasta 38,11 %. A 425 °C suben los valores de 48.49 % (20 min) hasta 57.84 % (120 min), pero a 450 °C suben primero hasta 69.18 % (20 min) y luego los valores disminuyen

primero hasta 49.58 % a 80 min y luego ligeramente nuevamente hasta 50.54 %.

La producción de saturados para Petróleo Kuwait baja de 28.27 % a 20 min, 400°C hasta 16.86 % a 120 min, 400°C. A 425°C los valores bajan de 15.62 % a 20 min hasta 8.97 % a 120 min. A 450 °C baja la producción nuevamente de 13.35 % a 20 min hasta 3.02 % a 80 min, sube luego ligeramente hasta 6.73 % a 120 min. Para 40 min, 450 °C se determinó también el contenido en olefinas: el resultado es de 0.03 %, lo que significa que el hidrógeno impide la formación de olefinas.

Para el Petróleo Kuwait desasfaltado baja la producción de saturados a 400°C de 25.91 % (20 min) hasta 18.60 % (120 min). A 425°C bajan los saturados de 13.15 % (20 min) hasta 5.50 % (120 min). A 450 °C bajan los valores más aún de 8.16 % (20 min) hasta 3.19 % (120 min).

La producción de resinas sube a 400 °C y 425 °C: de 18.19 % (20 min) hasta 51.34 % (120 min) y 46.09 % (20 min) hasta 61.58 % (120 min). A 450 °C suben los valores primero de 33.47 % en el Petróleo a tratar hasta 52.55 % (40 min), luego bajan hasta 37.82 % (120 min).

Para Petróleo Kuwait desasfaltado bajan los valores de la producción de resinas primero a 400°C de 34.11 % (20 min) hasta 30.05 % (80 min) y suben luego ligeramente hasta 39.99 % (120 min). A 425 °C suben los valores de 31.60 % en el Petróleo a tratar hasta 57.84 % en el producto (120 min). A 450°C baja el contenido de resinas de 69.18 % (20 min) hasta 49.58 % (80 min), luego suben ligeramente hasta 50.54 % (120 min).

#### Petróleo Laguna:

La producción de gas, coque, asfalteños, saturados, resinas, maltenos se presentan en las Figuras 40, 41, 42, 43, 44, 45 de la Tabla II-D1-D2 del Anexo 14.2 para el hidrocraqueo térmico de Petróleo Laguna y su Petróleo desasfaltado a 68 bar de presión de hidrógeno frío y 400 °C, 425 °C, 450 °C, versus los tiempos de residencia.

La producción de gas sube continuamente con creciente tiempo de residencia. Para petróleo sin tratar los valores suben entre 0.07 % a 400 °C, 20 min y 2.92 % a 450 °C, 20 min. Para el Petróleo Laguna desasfaltado el rango es mayor; 0.18 % a 400 °C, 20 min y 3.12 % a 450°C, 120 min.

El comportamiento de la producción de coque es similar: para Petróleo Laguna suben los valores 0.06 % a 400°C, 20 min hasta 19.37 % a 450 °C, 120 min. Para el Petróleo desasfaltado los valores son menores: de 0.10 % a 400 °C, 20 min hasta 12.19 % a 450°C, 120 min.

La producción de coque en la prueba a 0 min-450 °C es de 7.62 %.

La producción de maltenos baja continuamente con creciente tiempo de residencia. Para Petróleo desasfaltado los valores son mayores que para Petróleo no tratado: para Petróleo Laguna los valores están entre 96.91 % a 400 °C, 20 min y 75.99 % a 450 °C, 120 min. Los valores correspondientes para Petróleo desasfaltado son: 96.51 % y 82.28 %.

La producción de asfaltenos para el hidrocraqueo térmico del Petróleo Laguna a 400 °C sube de 2.96 % (20 min) hasta 5.37 % (40 min) y baja luego a 3.96 % (120 min). A 425 °C los valores bajan de 4.62 % (20 min) hasta 2.78 % (120 min). Lo mismo sucede a 450 °C, de 2.74 % (20 min) hasta 1,72 % (120 min).

Para la prueba a 0 min-450 °C los asfaltenos bajan de 11.41 % en el Petróleo sin tratar a 8.56 %.

Para el Petróleo Laguna desasfaltado el comportamiento en producción de asfaltenos es variado con la temperatura pero en comparación con el Petróleo sin tratar (0.91 %) los valores suben.

A 400 °C los valores de producción de asfaltenos bajan primero de 3.21 % (20 min) a 1.57 % (80 min), suben luego hasta 2.02 %

(120 min). A 425°C sube la producción de asfaltenos primero de 1.96 % (20 min) hasta zum 3.01 % (80 min) y baja luego ligeramente hasta 2.29 % (120 min). A 450 °C bajan los valores de 3.41 % (20 min) hasta 2.41 % (120 min).

La producción de aromáticos baja primero a 400 °C de 42.18 % en el Petróleo original Laguna hasta 33.86 % (20 min), pero sube luego hasta 46.18 % (120 min). A 425 °C suben los valores ligeramente de 23.47 % (20 min) hasta 29.09 % (80 min) y bajan luego hasta 25.21 % (120 min). A 450°C suben los valores de 31.09 % (20 min) hasta 34.35 % (120 min).

Para el Petróleo desasfaltado Laguna baja la producción de aromáticos de 45.69 % en el Petróleo sin tratar hasta 37.12 % a 80 min-400°C-, luego sube hasta 50.82 % (120 min). A 425°C bajan los valores continuamente de 52.39 % (20 min) hasta 30.10 % (120 min). A 450 °C los valores de los aromáticos de 30.26 % (20 min) hasta 34.37 % (120 min).

La producción de saturados para Petróleo Laguna baja en todas las temperaturas: A 400°C, de 34.89 % (20 min) hasta 29.89 % (120 min), a 425 °C de 33.46 % (20 min) hasta 6.71 % (120 min) y a 450 °C de 10.66 % (20 min) hasta 4.94 % (120 min).

Para el Petróleo desasfaltado los saturados los valores disminuyen de igual forma continuamente en todas las temperaturas: A 400 °C de 51.24 % (20 min) hasta 42.09 % (120 min), a 425°C de 35.43 % (20 min) hasta 5.50 % (120 min) y a 450 °C de 10.50 % (20 min) hasta 3.07 % (120 min).

Para 450°C, 40 min se determinó también el contenido de olefinas. Se obtuvo un valor de 0.15 %, lo que significa que el hidrógeno impide la formación de olefinas.

La Producción de resinas baja a 400 °C de 28.16 % (20 min) hasta 15.82 % (80 min), pero sube luego hasta 19.37 % (120 min). A 425°C sube de 37.15 % (20 min) hasta 56.67 % (120 min). A 450 °C bajan los valores de 45.54 % (20 min) hasta 36.69 % (120 min).

Para Petróleo Laguna desasfaltado baja la producción de resinas a 400 °C de 11.63 % en el Petróleo original 2.88 % (20 min), luego sube hasta 13.76 % (80 min) y baja nuevamente hasta 4.39 % a 120 min. A 450 °C baja la producción de resinas de 53.27 % (20 min) hasta 44.84 % (120 min).

### Cinética:

El Hidrocraqueo térmico puede ser considerado igualmente con respecto a la formación de destilados ligeros como una reacción de primer orden (60), por lo que la misma ecuación para la velocidad de reacción es válida como en craqueo térmico:

$$k = (1/t) \ln (1/(1-x))$$

x = Contenido para cada producto de destilado - 200°C (% peso)

k = Constante de velocidad de reacción (seg<sup>-1</sup>)

t = Tiempo (seg).

También aquí se corrigieron los tiempos de reacción para 400 °, 425 °C y 450 °C como sigue: para 400 °C 4 min, para 425 °C 8 min, para 450 °C 12 min,

También aquí se calcula la energía de activación de la ecuación  $\ln k = E/RT + b$  graficando para  $\ln k$  versus  $1/T$ .

Para Petróleo Kuwait los tiempos y el petróleo ligero -200 °C generado son los siguientes:

T: 400°C = 673°K

t(seg):	1440	2640	5040	7440
---------	------	------	------	------

Petróleo-200°C (% peso):	1.58	2.91	4.23	5.37
--------------------------	------	------	------	------

k (seg <sup>-1</sup> ):	1.11 10 <sup>-5</sup>	1.12 10 <sup>-5</sup>	0.86 10 <sup>-5</sup>	0.74 10 <sup>-5</sup>
-------------------------	-----------------------	-----------------------	-----------------------	-----------------------

Valor medio k= 0.96 10<sup>-5</sup> seg

T: 425°C = 698°K

t(seg):	1680	2880	5280	7680
---------	------	------	------	------

Petróleo-200°C (% peso):	6.63	12.52	21.38	24.21
--------------------------	------	-------	-------	-------

k (seg <sup>-1</sup> ):	4.08 10 <sup>-5</sup>	4.64 10 <sup>-5</sup>	4.56 10 <sup>-5</sup>	3.61 10 <sup>-5</sup>
-------------------------	-----------------------	-----------------------	-----------------------	-----------------------

Valor medio k= 4.22 10<sup>-5</sup> s

T: 450°C = 723°K

t(seg):	1920	3120	5520	7920
---------	------	------	------	------

Petróleo-200°C (% peso):	23.72	29.13	37.64	38.62
--------------------------	-------	-------	-------	-------

k (seg<sup>-1</sup>): 14.10 10<sup>-5</sup> 11.04 10<sup>-5</sup> 8.56 10<sup>-5</sup> 6.16 10<sup>-5</sup>

Valor medio k = 9.96 10<sup>-5</sup> seg<sup>-1</sup>

E= 189.58 kJ/mol (45.24 kcal/mol), r=0.9909, b=-22.38.

Para Petróleo Kuwait desasfaltado:

T= 673°K - Valor medio k= 1.10 10<sup>-5</sup> seg<sup>-1</sup>.

T= 698°K - Valor medio k= 5.05 10<sup>-5</sup> seg<sup>-1</sup>.

T= 723°K - Valor medio k= 13.26 10<sup>-5</sup> seg<sup>-1</sup>.

E= 201.66 kJ/mol (48.13 kcal/mol), r= 0.9934, b=-24.65.

Para Petróleo Laguna:

T= 673°K - Valor medio k= 1.0 10<sup>-5</sup> seg<sup>-1</sup>.

T= 698°K - Valor medio k= 3.82 10<sup>-5</sup> seg<sup>-1</sup>.

T= 723°K - Valor medio k= 6.91 10<sup>-5</sup> seg<sup>-1</sup>.

E= 155.73 kJ/mol (37.17 kcal/mol), r=0.9796, b=-16.41.

Para Petróleo Laguna desasfaltado:

T= 673°K - Valor medio k= 1.40 10<sup>-5</sup> seg<sup>-1</sup>.

T= 698°K - Valor medio k= 3.32 10<sup>-5</sup> seg<sup>-1</sup>.

T= 723°K - Valor medio k= 7.75 10<sup>-5</sup> seg<sup>-1</sup>.

E= 139.00 kJ/mol (33.17 kcal/mol), r=0.9999, b=-13.62.

Para comprender estos diferentes valores de la energía de activación se citan los siguientes datos de la literatura (135) para la Energía de Activación correspondientes a la reacción de Hidrocraqueo de Bitumen:

Asfaltenos -> Coque E= 142 +/- 9 kJ/mol.

Asfaltenos -> Maltenos E= 224 +/- 15 kJ/mol.

Maltenos -> Asfaltenos E= 284 +/- 28 kJ/mol.

Maltenos -> Gase E= 186 +/- 17 kJ/mol.

Las constantes de velocidad de los Petróleos desasfaltados son también aquí mayores que las correspondientes de Petróleos no tratados, por lo que su velocidad de Craqueo es mayor.

### 5.2.2. Incorporación de hidrógeno y distribución del hidrógeno incorporado

El consumo de hidrógeno puede determinarse principalmente por el análisis de hidrógeno de los productos líquidos considerando que se conocen la densidad y el volumen (171). Pero también por análisis de hidrógeno por medio de cromatografía de gases después de la reacción. Ya que el contenido de hidrógeno al inicio, al igual que la temperatura y presión al inicio y fin de la reacción se conocen se puede conocer el hidrógeno incorporado como se calcula en 4.4.1.

La distribución del hidrógeno incorporado se calcula (172, 173) por cromatografía para la remoción de nitrógeno, oxígeno y azufre como NH<sub>3</sub>, H<sub>2</sub>O y H<sub>2</sub>S respectivamente y fue tomada como primera etapa del consumo de hidrógeno. Para la segunda causa del consumo (formación de gas) se asume que se requiere una mol de hidrógeno por cada mol de gas ligero C1-C3. Las diferencias entre estas dos cantidades de consumo con el consumo total de hidrógeno se considera como la necesidad de hidrógeno para la hidrogenación.

En este caso se consideró que el azufre en el residuo es del tipo tiofeno. El Nitrógeno se presenta mayormente como del tipo pirrolítico. Se asume igualmente que los átomos de oxígeno están presentes como ácidos y fenoles.

En la Tabla III - Anexo 12.3 se encuentra la incorporación de hidrógeno y la distribución calculada del hidrógeno incorporado, así como los valores de sulfuro de hidrógeno generado para el Hidrocraqueo térmico de Petróleo Kuwait, Petróleo Laguna y sus Petróleos desasfaltados. Similarmente como en los trabajos de la Universidad de Tokyo (174a) no se encontró una correlación importante para el sulfuro de hidrógeno.

La incorporación de hidrógeno crece con creciente tiempo de residencia y es en el caso del Petróleo Kuwait (0.0990-0.3682 %) mayor que la correspondiente para Petróleo Kuwait desasfaltado (0.0784-0.3508 %). Para Petróleo Laguna sucede algo similar con excepción del tiempo de residencia de 20 y 40 min a 400 y 450 °C.

Aquí los valores se encuentran para el Petróleo entre 0.0675 % y 0.3304 %, pero para el Petróleo Kuwait desasfaltado entre 0.0772 % y 0.3018 %.

Ya que las reacciones tienen un comportamiento complejo se muestran diferentes tendencias para el consumo de hidrógeno para la formación de gas, el retiro de NOS y la hidrogenación. Sólo el consumo de hidrógeno para la formación de gas sube en general con mayor tiempo de residencia y baja con un incremento en la presión de hidrógeno.

En apoyo a la discusión anterior se verificó el comportamiento para el efecto de la incorporación de hidrógeno en la formación de gas y la relación H/C como se ve en las Figuras 46 y 47.

La relación H/C baja ligeramente con creciente incorporación de hidrógeno. Esto significa que el hidrógeno sirve principalmente para la generación de gas y el retiro de NOS. Esta sospecha se comprueba con el incremento de la formación de gas con creciente incorporación de hidrógeno.

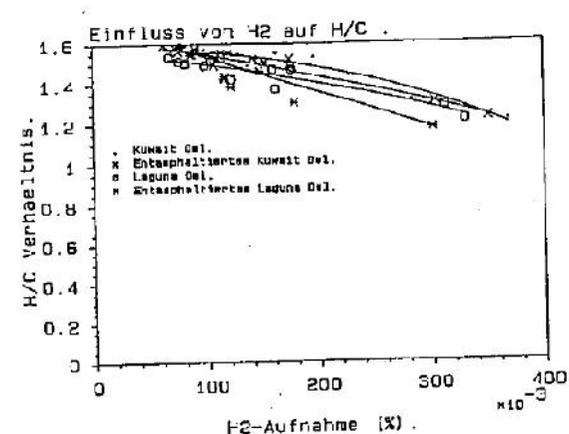


Fig. 46: Influencia de la incorporación de hidrógeno en la relación H/C. T= 400°C-450°C.

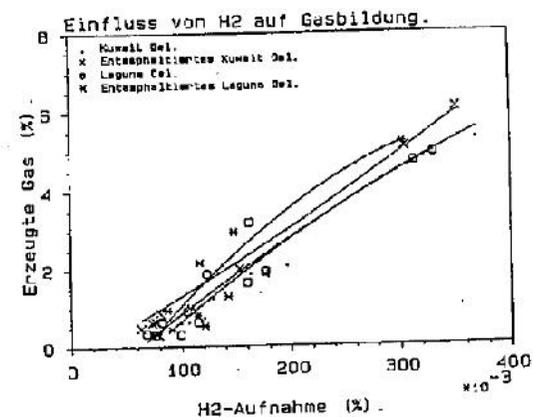


Fig. 47: Influencia de la incorporación de hidrógeno en la formación de gas. T= 400°C-450°C.

Para la formación de gas en relación a la incorporación de hidrógeno se encontraron las siguientes correlaciones:

y= producción de gas, %.

X= incorporación de hidrógeno, %.

Petróleo Kuwait:

$$y = -18.28 x^2 + 26.64 x - 1.82$$
$$r = 0.9709, \text{ Desv. Est.} = 0.3792.$$

Petróleo Kuwait desasfaltado:

$$y = -6.51 x^2 + 15.68 x - 0.35$$
$$r = 0.8818, \text{ Desv. Est.} = 0.2819.$$

Petróleo Laquna:

$$y = -15.05 x^2 + 24.26 x - 1.43$$
$$r = 0.9579, \text{ Desv. Est.} = 0.4564.$$

Petróleo Laquna desasfaltado:

$$y = -45.34 x^2 + 38.80 x - 2.38$$
$$r = 0.8269, \text{ Desv. Est.} = 0.8692.$$

Para la influencia de la incorporación de hidrógeno sobre la formación de gas, se calcularon las siguientes ecuaciones:

y = Relación Atómica H/C.

x = Incorporación de hidrógeno, %.

Kuwait Petrónimo:

$$y = -3.78 x^2 + 0.41 x + 1.55$$
$$r = 0.9643, \text{ Desv. Est.} = 0.0288.$$

Desasfaltado Kuwait Petrónimo:

$$y = -1.13 x^2 - 1.13 x + 1.63$$
$$r = 0.9464, \text{ Desv. Est.} = 0.0370.$$

Laquna Petrónimo;

$$y = -1.61 x^2 - 0.4578 x + 1.63$$
$$r = 0.9359, \text{ Desv. Est.} = 0.0349.$$

Desasfaltado Laquna Petrónimo:

$$y = -0.28 x^2 - 1.66 x + 1.70$$
$$r = 0.9566, \text{ Desv. Est.} = 0.0610.$$

### 5.2.3. Contenido de Metal y azufre

Petrónimo Kuwait:

También para el Craqueo bajo hidrógeno se logran diferente desmetalización y desulfurización como en las Fig. 48, 49, 50, 51.

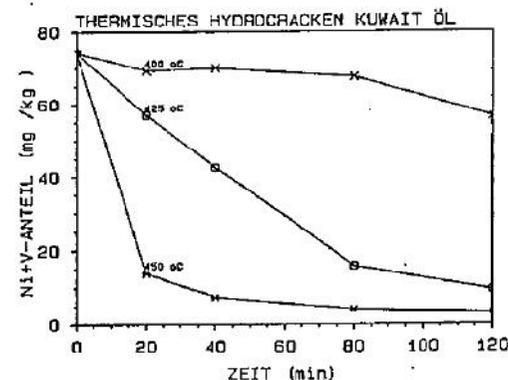


Fig. 48: Contenido metálico Ni+V (mg/kg) en el Producto versus el tiempo de residencia para el hidrocrqueo térmico del Petrónimo Kuwait. Presión fría de 68 bar.

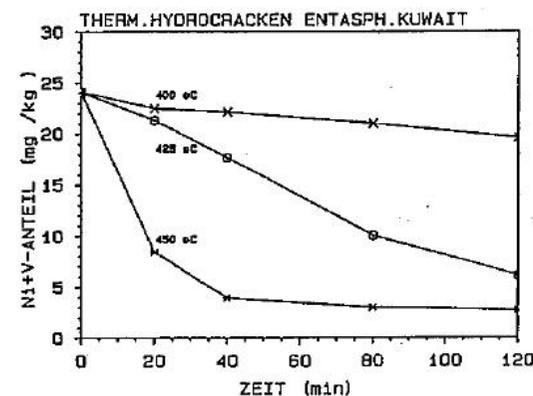


Fig.49: Contenido metálico Ni+V (mg/kg) en el Producto versus el tiempo de residencia para el hidrocrqueo térmico del Petrónimo Kuwait desasfaltado. Presión fría de 68 bar.

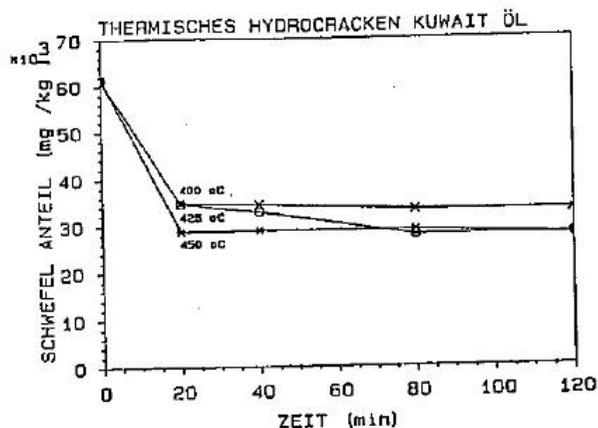


Fig. 50: Contenido de azufre (mg/kg) en el Producto versus el tiempo de residencia para el hidrocrackeo térmico del Petróleo Kuwait. Presión fría de 68 bar.

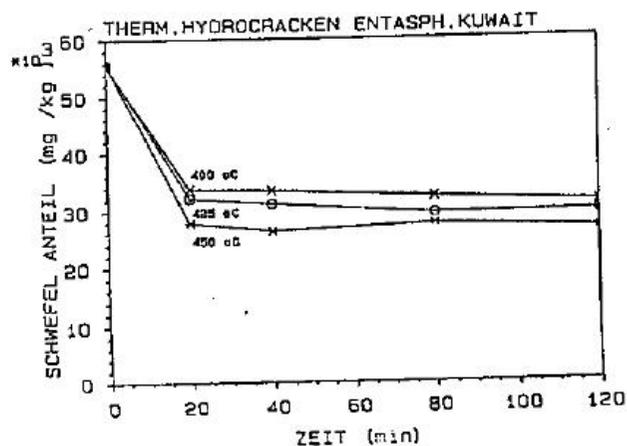


Fig. 51: Contenido de azufre (mg/kg) en el Producto versus el tiempo de residencia para el hidrocrackeo térmico del Petróleo Kuwait desasfaltado. Presión fría de 68 bar.

El grado de desmetalización en el Petróleo llega a 82.42 % a 20 min, 450 °C (13.95 mg/kg de contenido metálico - 2.38 mg/kg Ni y 11.57 mg/kg V -) hasta 96.54 % a 120 min, 450 °C (3.20 mg/kg de contenido metálico - 0.68 mg/kg Ni y 2.62 mg/kg V -).

Para el Petróleo desasfaltado el grado de desmetalización es de 65.80 % a 20 min, 450 °C (8.43 mg/kg de contenido metálico - 1.48 mg/kg de Ni y 6.95 mg/kg V -) y va hasta 90.85 % a 120 min, 450 °C (2.66 mg/kg de contenido metálico - 0.60 mg/kg de Ni y 2.06 mg/kg de V-).

De las Figuras y Tabla I-C1-C2 (en el Anexo) se reconoce que para el hidrocrackeo térmico con Petróleos no tratados se obtienen mayores grados de desmetalización que con los Petróleos desasfaltados, donde también en este caso el contenido de níquel es muy menor que el de vanadio. Por lo general los valores absolutos de contenido metálico son menores en el caso de Petróleo desasfaltado.

Para la prueba 0-min-450°C baja el contenido metálico de petróleo Kuwait de 56.22 %. Para el Petróleo Kuwait baja el azufre en la prueba a 0-min-450°C de 61459.4 mg/kg hasta 28699.4 mg/kg (óptimamente a 450°C y 120 min de tiempo de residencia). Esto significa un grado de desulfurización de 64.86 %.

Para el Petróleo desasfaltado el grado de desulfurización es de 51.25 % a 20 min, 450°C (el contenido de azufre baja de 55502.7 mg/kg en el Petróleo desasfaltado Kuwait hasta 27647.5 en el Petróleo tratado). A 120 min, 450°C el grado de desulfurización es de 60.46 %.

Las Figuras 36, 37, 38, 39 reproducen el efecto de la temperatura sobre el Petróleo Kuwait y su Petróleo desasfaltado. La desmetalización muestra mucha diferencia con la temperatura:

A 400°C hay sólo una pequeña desmetalización, la misma que aumenta a 425°C y 450°C. Esto se cumple para el Petróleo original como para el Petróleo desasfaltado.

En el caso de Petróleo Kuwait no tratado los valores absolutos de azufre son mayores que para Petróleo desasfaltado. No es posible explicar el contenido en azufre mayor a 425 °C, 80 min de tiempo de residencia para Petróleo desasfaltado en comparación con el Petróleo no tratado.

Para la prueba a 0-min-450°C con Petróleo no tratado disminuye el contenido de azufre de 61459.4 mg/kg hasta 28933.9 mg/kg.

Petróleo Laguna:

Para el Petróleo Laguna se presenta la acción del Craqueo sobre el contenido metálico y de azufre en las Figuras 52, 53, 54, 55 (Anexo 12.4).

El grado de desmetalización tiene un valor de 88.90 % a 20 min, 450°C (58.04 mg/kg de contenido metálico - 4.98 mg/kg Ni y 53.06 mg/kg V -) y va hasta a 97.17 % a 80 min, 450°C (15.14 mg/kg de contenido metálico - 1.40 mg/kg Ni y 13.74 mg/kg V -).

También para el Hidrocraqueo térmico de Petróleo Laguna es válido que el grado de desmetalización a 400°C por lo general es menor en comparación su acción a 425°C y 450°C.

Para el Petróleo sin tratar a 40 min, hay una fuerte disminución de 470.78 mg/kg en el Petróleo original a 114.85 mg/kg. Este valor es aún menor que el correspondiente para el Petróleo desasfaltado (121.16 mg/kg).

En general para Hidrocraqueo térmico la desmetalización es aún mayor para Petróleo no tratado en comparación al Petróleo desasfaltado ya que también acá se parte de diferentes niveles.

Para la prueba a 0-min-450°C- baja el contenido metálico 470.78 mg/kg para Petróleo Laguna (58.00 mg/kg Ni y 412.78 mg/kg V) a 134.82 mg/kg {29.42 mg/kg Ni y 105.40 mg/kg V}.

El grado de desulfurización alcanza los mayores valores para el Petróleo Laguna a 450°C (de 44.50 % a 20 min hasta 53.73 % a 120 min).

Para 425°C el grado de desulfurización va de 34.81 % a 20 min a 41.56 % a 120 min, mientras que para 450°C los valores correspondientes son 31.49 % y 46.74 %.

Para la prueba 0-min-450°C baja el contenido de azufre de 37730.8 mg/kg hasta 24059.7 mg/kg.

**5.2.4. Masa de Partícula relativa media y Relación H/C**

En la Fig. 56 se presenta la masa de partícula relativa media de Petróleos Producto versus la Temperatura de ebullición media °C (termogravimétrica).

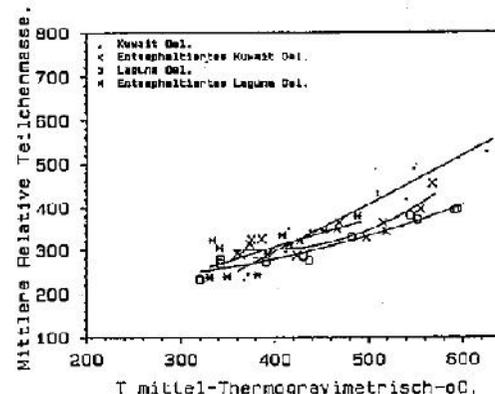


Fig. 56: Masa de Partícula relativa media versus la temperatura de ebullición media °C (determinada gravimétricamente). T = 400°C-450°C.

En la Fig. 56 se encuentra una buena correlación entre la temperatura de ebullición media (termogravimétrica) y la masa de partícula relativa media. Para Petróleo Kuwait y Petróleo Kuwait desasfaltado hay una relación casi lineal, pero para Petróleo desasfaltado Laguna y Petróleo Laguna la relación tiene la forma de una curva.

Con crecientes tiempos de residencia baja la masa molar (Tabla I-C1, C2, D1, D2- Anexo 12.3), donde por lo general los Petróleos desasfaltados llegan a valores menores que los Petróleos no tratados, con excepción de los valores a 450°C, donde probablemente se produce una agregación, especialmente debido a un mayor contenido coloidal.

La relación H/C baja en general con creciente tiempo de residencia, con excepción de Petróleo Kuwait a 425 °C (40 y 80 min), Petróleo Laguna a 400°C, 120 min. Estas desviaciones son parecidas a las del craqueo térmico y se relacionan más a una transposición interna del hidrógeno como influencia del hidrógeno agregado.

Para el Petróleo Kuwait se incrementa la relación H/C (Tabla I-C1, C2, D1, D2, Anexo 12.3) con el Hidrocraqueo térmico: hasta 450°C, 20 min el valor H/C es mayor que el del Petróleo original. Para el

Petróleo Kuwait desasfaltado crece el valor sólo hasta 425°C, 40 min. Con mayor intensidad de craqueo disminuye.

Para el Laguna Petróleo permanece constante la relación H/C con relación a su Petróleo original hasta 400°C, 120 min. Para el Petróleo Laguna desasfaltado sucede lo mismo sólo hasta 400°C, 40 min.

### 5.2.5. Petróleo -200°C, Viscosidad y Termogravimetría del Petróleo

En la Fig. 57 se presenta el contenido de Petróleo (-200°C) (% peso) de los Petróleos tratados versus la Viscosidad (mPa.s, determinada a 50°C).

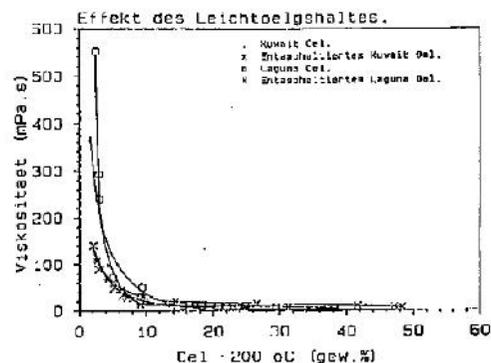


Fig. 57: Viscosidad (mPa.s) versus el contenido de Petróleo -200° (% peso) de los Petróleos tratados. T= 400°C-450°C.

La viscosidad del Petróleo Kuwait (1355.5 mPa.s, a 50°C) y Petróleo Laguna (1923 mPa.s, a 50°C) bajan al inicio más lentamente con el Hidrocraqueo térmico que con el Craqueo térmico: A 400°C, 20 min baja la viscosidad del Petróleo Kuwait hasta 364.4 mPa.s y de Petróleo Laguna hasta 552.40 mPa.s. Para Petróleo Kuwait a partir de 80 min y para Petróleo Laguna a partir de 40 min se invierte la tendencia, lo que significa que las viscosidades para los Petróleos hidrocraqueados térmicamente son menores que las craqueadas térmicamente.

Las viscosidades del Petróleo Kuwait desasfaltado (429.2 mPa.s a 50°C) y de Petróleo Laguna desasfaltado (520 mPa.s a 50°C) bajan al inicio más lentamente con Hidrocraqueo térmico que con a Craqueo térmico: A 400°C, 20 min baja la viscosidad de Petróleo desasfaltado

Kuwait hasta 141.95 mPa.s y de Petróleo Laguna desasfaltado hasta 108.80 mPa.s. Aquí también se invierte la tendencia a partir de 80 min, 400 °C para Petróleo Kuwait desasfaltado y a partir de 120 min, 400°C para Petróleo Laguna desasfaltado.

Se encuentra un comportamiento paralelo entre la viscosidad, el peso molecular, el contenido en Petróleo -200 °C y la temperatura de ebullición media.

Con más de 8 % peso de Petróleo - 200°C en el Petróleo tratado disminuye la viscosidad hasta bajo 60 mPa.s, pero con menos de 4 % Petróleo - 200°C en el Petróleo tratado sube la viscosidad entre 70 mPa.s y 170 mPa.s.

Las viscosidades bajan también acá monótonamente con creciente tiempo de residencia. El contenido en Petróleo - 200°C sube con el tiempo de residencia.

También para el Hidrocraqueo térmico la formación de Petróleos ligeros (bajo una temperatura de ebullición de 200°C) es mayor para Petróleos desasfaltados, por lo que crece la pérdida de masa a 200 °C y a 400 °C con la temperatura de reacción y el residuo a 800 °C baja.

De datos termogravimétricos se comprueba que el Petróleo con creciente tiempo de residencia y temperatura se convierte en más ligero, con lo que crece la pérdida de peso para 200°C y 400 °C y el residuo a 800°C baja.

También con Hidrocraqueo térmico muestran en general los productos de Petróleo desasfaltado menores temperaturas de ebullición medias en comparación con Petróleos no tratados.

Análogamente al Acápite 5.1.4 es posible calcular el Factor de Estabilidad SF del residuo a 500°C, así como del contenido en Aromáticos, Resinas y Saturados. El Factor de Estabilidad para las mediciones de los productos de las pruebas a 425°C así como a 450°C es mayor (más estables) que para los petróleos originales.

## 6. Comparación entre Craqueo térmico e Hidrocraqueo térmico.

Para el contenido metálico en los den Productos líquidos se encuentran mayores valores para el Hidrocraqueo térmico que para el Craqueo térmico. Este comportamiento se explica por la baja producción de coque debido a la acción del hidrógeno. En el dem Coque generado se encuentra normalmente una gran parte de los metales que se encontraban en el Petróleo. El hidrógeno causa una mayor disminución del contenido de azufre por hidrocraqueo térmico en comparación con el Craqueo térmico.

Ya que el hidrógeno ayuda al Craqueo, el peso molecular y la viscosidad de los productos del Hidrocraqueo térmico son menores que los correspondientes del Craqueo térmico, con excepción de las condiciones más suaves a 400°C, 20 y 40 min. Hay desviaciones también a 450°C, donde se producen reacciones de condensación especialmente por la inestabilidad de los productos.

En el Craqueo térmico y el Hidrocraqueo los asfaltenos del Petróleo también se craquean. Para los Petróleos desasfaltados se forman nuevos asfaltenos ya sea por Craqueo o por Hidrocraqueo.

La producción de aromáticos es por lo general mayor en el Craqueo térmico que en el Hidrocraqueo térmico.

La producción de Saturados tiene valores más altos en el caso de Hidrocraqueo térmico para Petróleo desasfaltado y a condiciones suaves (400°C).

Para Petróleo Kuwait el contenido de Aromáticos en ambos procesos es siempre mayor que el de Saturados. Por el contrario para el Petróleo Laguna, especialmente para el Hidrocraqueo térmico, los valores de los Saturados a condiciones suaves y Petróleo desasfaltado son mayores que los correspondientes de Aromáticos.

La producción de resinas es mayor con Hidrocraqueo térmico que con Craqueo térmico, con excepción de condiciones suaves (400°C) y Petróleo desasfaltado.

La producción de Coque y Gas son reducidas por la adición de hidrógeno, como se muestra en el acápite 5.2. Por el contrario la producción de Maltenos sube con mayor tiempo de residencia.

Para Petróleo Kuwait el contenido de Petróleo -200 °C, es decir de Petróleo ligero, mayor para el Hidrocraqueo térmico en comparación con el Craqueo térmico, con excepción de 400 °C con Petróleo no tratado. Para Petróleo Laguna el contenido de Petróleo ligero es mayor para el Craqueo térmico.

Los valores para la relación H/C para productos del Craqueo térmico para Petróleo no tratado son mayores que los correspondientes del Hidrocraqueo térmico. Exactamente lo contrario sucede para los Petróleos desasfaltados: La relación H/C es mayor para los productos del Hidrocraqueo térmico en comparación con los del Craqueo térmico. Esto significa que en ausencia de los constituyentes coloidales el hidrógeno se incorpora mejor o que el hidrógeno reacciona preferentemente con los constituyentes coloidales.

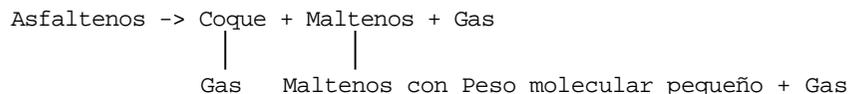
Las Temperaturas de ebullición media para productos del Hidrocraqueo térmico son mayores que las de los productos del Craqueo térmico, ya que fracciones más pesadas que no producen Coque ni Asfaltenos son procesadas y formal el Petróleo. A partir de mediciones termogravimétricas no se pudo identificar cuáles fracciones son esos destilados pesados ya que los Petróleos se comportan en el Proceso de manera diferente y no tienen un comportamiento simple.

## 7. Hidrocraqueo térmico de asfaltenos y resinas.

Ya en el Acápite 3.8 se trató sobre la estructura de la materia coloidal del Petróleo. Aquí se describe su comportamiento bajo Hidrocraqueo térmico a 68 bar H2 frío.

Ya que la influencia de los coloides de Petróleo es importante para la formación del Coque por Hidrocraqueo térmico, se investiga su comportamiento y sus productos. Ante todo en este Acápite se busca encontrar información sobre la contribución de cada coloide en la formación de Coque, al igual que el consumo de hidrógeno, con lo cual se pueda ver qué coloide más intensamente reacciona más fuertemente con hidrógeno, para cual forma más gas y qué tipo de hidrocarburo se produce más.

Savage y Kleen (175a) encontraron los siguientes caminos de reacción térmicos para los Asfaltenos:



Otros estudios de mecanismos se citan en la literatura (175 b, c, d, e, f, g, h).

El craqueo térmico de Resinas (188) muestra ya a 300°C rompimiento, aunque a 400°C sólo 1.49 % (con relación a las resinas a tratar) aparecen como Gas. A 450°C se convierten las Resinas au Gas.

El Hidro craqueo térmico de Resinas (75, 132) produce principalmente Aromáticos y Asfaltenos, pero poco Coque.

### 7.1. Asfaltenos de Petróleo Kuwait

En la Fig. 58 se encuentra el rendimiento en productos del Hidro craqueo térmico de Asfaltenos de Petróleo Kuwait versus la temperatura, para 40 min de tiempo de residencia en el Reactor y una presión de 68 bar H<sub>2</sub> frío.

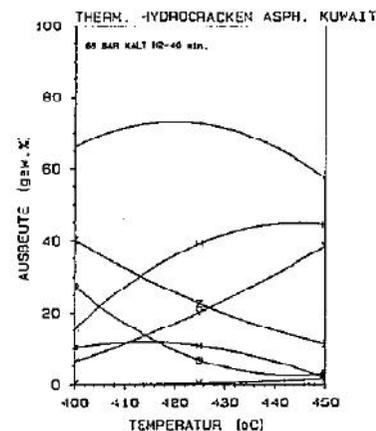


Fig. 58: Rendimiento de productos del Hidro craqueo térmico de Asfaltenos de Petróleo Kuwait versus la temperatura para 40 min de tiempo de residencia en el reactor y una presión de 68 bar de H<sub>2</sub> frío.

El rendimiento en Gas sube con la temperatura de 0.31 % a 400 °C hasta 1.48 % a 450°C. El rendimiento de Coque sube también con creciente temperatura de 6.6 % a 400 °C hasta 38.60 % a 450 °C. El rendimiento en Saturados y Aromáticos baja con la temperatura: Así se tienen valores a 400 °C de 10.34 % para Saturados y 40.27 % para Aromáticos, a 450 °C de 1.43 % y 11.28 % respectivamente.

El rendimiento en Resinas sube de 15.60 % a 400 °C hasta 44.35 % a 450°C. Los Asfaltenos restantes bajan de 27.21 % a 400 °C a 2.85 %, a 450°C.

La relación H/C tiene el valor más alto a 425 °C. A esta temperatura se obtiene el menor valor de contenido de azufre.

El peso molecular, el contenido metálico y la temperatura de ebullición media de los productos líquidos generados bjan continuamene con creciente temperatura. Los correspondientes valores se encuentran en las Tablas I y III-G1-Anexo 12.3. La producción de sulfuro de hidrógeno sube con mayor temperatura de 0.014 % a 400°C hasta 0.075 % a 450 °C.

## 7.2. Asfaltenos de Petróleo Laguna

En la Fig. 59 se presenta el rendimiento de productos de Hidrocraqueo térmico de Asfaltenos de Petróleo Laguna versus la temperatura, para 40 min de tiempo de residencia en el Reactor y 68 bar de Presión de H<sub>2</sub> fría.

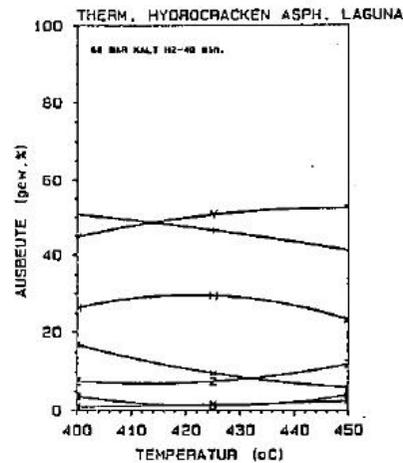


Abb. 59: Producción de Productos para el térmico HidroCraqueo de Laguna Petróleo Asfaltenosn sobre der Temperatur, Para 40 men Tiempo de residencia im Reactor y 68 bar Fr oPresi n.

La producción an Gas sube con la temperatura, de 0.88 % a 400 C hasta 2.51 % a 450 C. La producción de Coque sube también con creciente temperatura de 44.73 % a 400 C hasta 52.26 % a 450 C. Los Saturados bajan con la temperatura de 16.84 %, 400 C hasta 5.95 %, 450 C. Con los Aromáticos sucede lo contrario: Los valores crecen de 7.46 %, 400 C hasta 11.98 %, 450 C.

La Producción de resinas sube de 26.35 % a 400 C hasta 29.44 % a 425 C, luego baja hasta 23.17 % a 450 C.

Los valores de los Asfaltenos bajan de 3.73 % a 400 C hasta 1.17 % a 425 C, luego suben hasta 4.13 % a 450 C.

La relación H/C baja de un valor de 1.64% a 400 C hasta 1.29% (450 C).

Los valores para peso molecular, contenido metálico, contenido de azufre y la temperatura de ebullición media son mayores a 400 C, bajan a 425 C y suben luego a 450 C, como se ve en las Tablas I y III-G2-Anexo 12.3.

La producción de sulfuro de hidrógeno sube con temperatura creciente de 0.062 % a 400 C hasta 0.127 % a 450  C.

## 7.3. Resinas

El Hidrocraqueo térmico de resinas de Petróleo Kuwait y Petróleo Laguna se realizó a 450  C para 68 bar H<sub>2</sub> de presión fría.

La generación de Coque a partir de Resinas is muy menor que la que se produce de Asfaltenos. La producción de nuevos asfaltenos formados es relativamente baja, es decir 2.92 % para Resinas de Petróleo Kuwati y 2.17 % para Resinas de Petróleo Laguna.

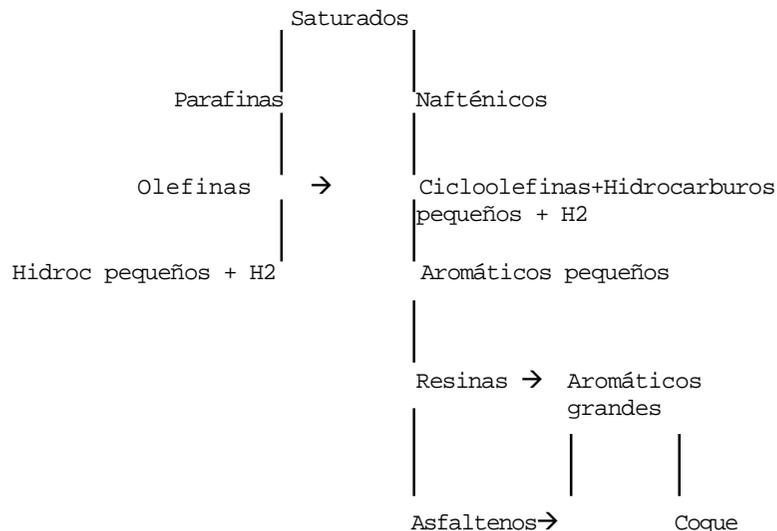
La relación H/C sube de 1.37 en las Resinas iniciales Kuwait a 1.66 en el Petróleo Producto. Para las Resinas iniciales Laguna la relación H/C tiene un valor de 1.41 y en su Petróleo genrado 1.68. El hidrógeno incorporado - 0.1 % sirve principalmente para la hidrogenación.

## 8. Caracterización del Coque

En este Acápite se investiga las propiedades del Coque generado con los procesos térmicos, en especial en relación a su Aromaticidad. El objetivo de este Acápite es conocer la diferencia entre el Coque generado de Procesos térmicos de Petróleos no tratados y de los producidos de Procesos térmicos con los Petróleos desasfaltados con el Método de Neumann, de tal manera que se conozca el aporte a la aromaticidad de los Coques de los Coloides.

De estudios cinéticos para la generación del Coque a partir de hidrocarburos de fracciones pesadas (177a) se encontró el siguiente

Esquema de reacción:



Otros estudios de mecanismos se encuentran en la Literatura (177 b, c, d, e, f).

Inhibidores de generación de Coque se presentan en muchas Patentes (178). Ejemplos de estos son: Uso de cubiertas de aluminio (Shell), Óxidos de Nitrógeno (Dow), Fósforo/Bismuto (Exxon), TBC, Fenilen Diamina (Marathon), Sales Metálicas alcalinas alalkalische Salze (Jefferson/Texaco). La inhibición por hidrógeno se trató en el Acápite 5.2.

### 8.1. Determinación de C-H y Mediciones Infrarojas

Ya en el Acápite 4.6.1 y 4.6.7 se trataron las determinaciones elementales de C-H y las mediciones infrarojas.

En Tabla 13 se presentan las propiedades del coque generado a 450°C, 40 min. Se considera la Aromaticidad (Ca-C13) de las mediciones de NMR C13 (ver 4.6.7 y el siguiente Acápite 8.2) y los Coeficientes de Extinción A de Mediciones Infrarojas.

Tabla 13: Propiedades del Coque (450 °, 40 min)

Proceso	Cont C (% peso)	Cont H (% peso)	H/C	A1600 cm <sup>-1</sup>	fa-C13 Coque (% peso)
<b>Térmico Craqueo</b>					
Pet. Kuwait	69.11	3.97	0.695	139	0.82
Pet. Kuwait desasfaltado	67.40	3.54	0.636	172	0.86
<b>Hidrocrqueo Térmico</b>					
Pet. Kuwait	75.19	3.76	0.605	189	0.84
Pet. Kuwait desasfaltado	82.17	3.92	0.577	189	0.85
<b>Térmico Craqueo</b>					
Pet. Laguna	83.42	4.26	0.614	176	0.83
Pet. Laguna desasfaltado	78.10	3.91	0.606	178	0.85
<b>Hidrocrqueo Térmico</b>					
Pet. Laguna	71.34	3.54	0.601	202	0.82
Pet. Laguna desasfaltado	84.03	4.07	0.586	212	0.86

De los valores de infrarojo se consideró la banda de constitución de los Aromáticos C=C a 1600 cm<sup>-1</sup>. Otras Bandas a 1515 y 1540 cm<sup>-1</sup> son fuertemente dependientes de los substituyentes. Ya que el coque se secó en vacío no hay ninguna banda C=O (1615 cm<sup>-1</sup>).

En comparación a las características arriba señaladas para el coque los productos tratados tienen las siguientes características:

Tabla 14: Características de los Petróleos tratados.

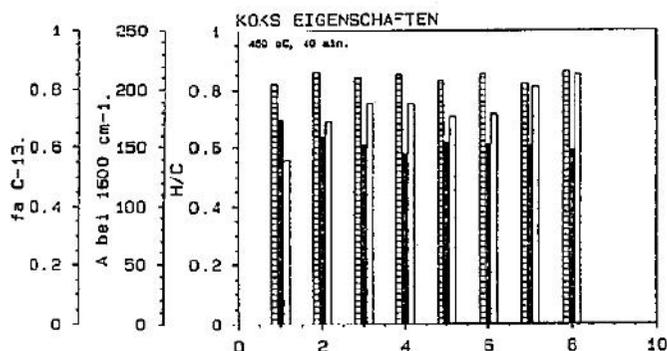
Propiedad	Kuwait	Kuwait desasf	Laguna	Laguna desasf
Contenido-C (% peso)	83.47	83.64	84.80	83.30
Contenido-H (% peso)	10.30	10.76	10.74	10.82
Relación H/C	1.49	1.53	1.53	1.57
A a 1600 cm <sup>-1</sup>	61.60	36.23	52.50	49.58
Contenido de Aromáticos (% peso) TLC-FID	35.99	40.56	42.18	45.69

Como consecuencia lógica del desasfaltado, esto es en este caso del retiro de Asfaltenos y Resinas sube la relación H/C, el coeficiente de extinción de la vibración de constitución de los

Aromáticos C=C a 1600 cm<sup>-1</sup> baja, pero el contenido de Aromáticos sube.

### 8.2. Aromaticidad de la Espectroscopía NMR de estado sólido C-13 NMR Spektroskopie und diskussion de la Coquificación

En la Fig. 60 se presentan las propiedades del Coque 450°C, 40 min-Tabla 12), incluyendo la Aromaticidad por medio de la Espectroscopía de estado sólido C-13. En la Fig. 61 se presenta un resultado típico de NMR C-13 del Coque producido por el Craqueo Térmico de Petróleo Kuwait.



**COQUE DE LOS SIGUIENTES PROCESOS:**

- 1 Petróleo Kuwait – Craqueo Térmico
- 2 Petróleo Kuwait desasfaltado – Craqueo Térmico.
- 3 Petróleo Kuwait – Hidrocraqueo Térmico.
- 4 Petróleo Kuwait desasfaltado – Hidrocraqueo Térmico.
- 5 Petróleo Laguna – Craqueo Térmico
- 6 Petróleo Laguna desasfaltado – Craqueo Térmico.
- 7 Petróleo Laguna – Hidrocraqueo Térmico.
- 8 Petróleo Laguna desasfaltado – Hidrocraqueo Térmico.
- Oscuro – Relación H/C.
- Claro – Coeficiente de Extinción IR (A) a 1600 cm-1.
- Rayado – Aromaticidad fa C-13.

Fig. 60: Propiedades del Coque a 450°C (40 min tiempo de residencia) para el Craqueo Térmico y el Hidrocraqueo Térmico.

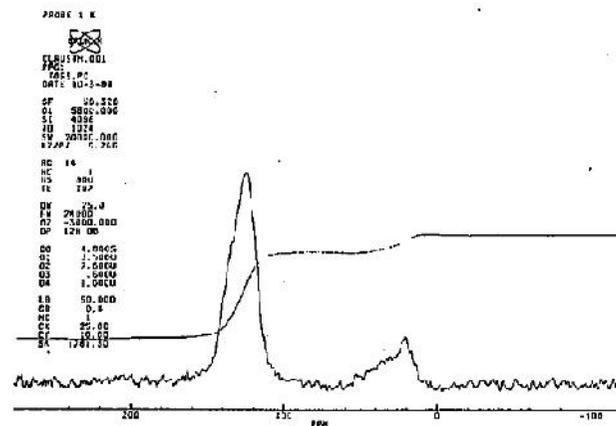


Fig. 61: NMR de estado sólido C-13 típico de Coque del Craqueo Térmico del Petróleo Kuwait.

Aunque del cambio de la composición de los Petróleos producidos (Tabla II-Anexo) se pueden deducir algunas conclusiones sobre la formación del Coque, la estructura de los Asfaltenos, Resinas y Aromáticos es muy importante.

Como en Tabla 13 y Fig.60 se aprecia, la aromaticidad del Coque producido por Tratamiento Térmico de los Petróleos desasfaltados es mayor en comparación a los de Petróleos no tratados, aunque por el desasfaltado se retiran los Asfaltenos y Resinas con baja (menor relación H/C que los Petróleos). El coeficiente de extinción de la vibración de constitución de los Aromáticos C=C a 1600 cm<sup>-1</sup> muestra un comportamiento semejante. La relación H/C baja. Esto significa que el aporte de Aromaticidad al Coque de Asfaltenos y Resinas no es tan significativo como el de los Aromáticos en el Petróleo inicial. Ya que las Resinas tienen una relación H/C mayor y como se muestra en el Acápite 13 generan mucho menor cantidad de Coque en relación con los Asfaltenos, se puede decir que hay un acuerdo con el concepto de Speight (197) que los Asfaltenos están compuestos de pequeños sistemas aromáticos polinucleares.

La Aromaticidad del Coque es mayor en el caso del Hidrocraqueo Térmico que en el de Craqueo Térmico, ya que sólo los componentes con fuerte tendencia a formar Coque se convierten en Coque.

## 9. Conclusiones de los resultados de la investigación.

De los resultados de la investigación se plantean las preguntas sobre el mecanismo y la mejora de la conversión para el proceso térmico.

El Craqueo Térmico y el Hidrocraqueo Térmico tienen un mecanismo radicalario, donde los constituyentes coloidales del Petróleo tienen un rol importante.

En este trabajo se estudió esta influencia en forma focalizada. Así se encontró que la velocidad de craqueo en ausencia de coloides es mayor.

Es conocido de la Literatura el empleo de radicales orgánicos para la mejora de la conversión, por ejemplo (179) con  $\alpha$ -Azodiisobutirónitrilo, Tert Butil Peróxido (180). También para la Oxidation de Bitumen (181) - también mecanismo radicalario - se usa Butilcumil peróxido o Azodicarbonamida.

La combinación de procesos de rompimiento térmico de intensidad media o Hidrocraqueo térmico luego de desasfaltado con Ester etílico del Ácido Acético, se presenta como una buena alternativa. La aplicación de Tensioactivos/Ultrasonido, para acelerar la precipitación o para completarla conduciría hacia una optimización.

Especialmente para el Hidrocraqueo térmico con Petróleo desasfaltado la generación de Coque es mínima, pero aún sería interesante la disminución en la generación de Coque con Aditivos a 450 °C.

Posteriores investigaciones sobre la aromaticidad del Coque en relación con el solvente precipitador de asfaltenos es de interés.

La determinación del tamaño de los coloides del Petróleo así como de los Maltenos luego del Craqueo térmico o Hidrotérmico, por ejemplo por Ultrafiltración es interesante para la estimación de la difusión, por ejemplo en los catalizadores de Hidrotratamiento.

## 10. Resumen

En este trabajo se investigó el Craqueo térmico y el Hidrocraqueo térmico en dos Residuos de destilación del Petróleo con pruebas de Autoclave. El objetivo del trabajo fue conocer la diferencia entre

estos Petróleo no tratados y sus Petróleos desasfaltados por medio de Ester etílico del Ácido Acético utilizando los procesos mencionados anteriormente.

El camino de la reacción se siguió por medio de los siguientes análisis: Destilación, Masa de partícula relativa media, Análisis elemental (C/H), Cromatografía de Gases, determinación gravimétrica del Coque, Termogravimetría (temperatura de ebullición media, Cromatografía de capa fina (Iatroscan TLC-FID)- Análisis de Asfaltenos, Resina, Saturados, Aromáticos, Maltenos, con temperatura de ebullición sobre los 200 °C, Plasma Acoplado Inductivamente (ICP)-Espectroscopía de Emisión Atómica: Determinación de Ni, V y Azufre. Además se hidrocraqueó térmicamente y el coque de pruebas escogidas se caracterizó con mediciones en Infrarojo y NMR C-13 de estado sólido.

Primero se investigó la influencia de la presión del hidrógeno para el Hidrocraqueo de Residuos de Petróleo Kuwait y Laguna. El rendimiento en Coque y Asfaltenos disminuye con creciente presión de hidrógeno y donde se incrementan la incorporación de hidrógeno y la producción de Maltenos.

La masa de partícula relativa media, el contenido en metales y azufre, así como la producción de gas tiene el menor valor a 68 bar de presión fría de hidrógeno. Por esta razón se mantuvo esta presión en todas las pruebas de Hidrocraqueo térmico. Además presiones mayores significan grandes inversiones.

La influencia de la temperatura fue determinada en todas las pruebas. Así se eligieron tres temperaturas: 400, 425, 450 °C.

La precipitación de coloides con Éster etílico del Ácido Acético ocasiona para el Petróleo Kuwait un grado de desmetalización de 73.06 % y un grado de Desulfurización de 24.95 %. Para Petróleo Laguna se obtuvo un grado de desmetalización de 74.16 % y un grado de desulfurización de 20.45 %.

Para el tratamiento térmico se usaron principalmente cuatro tiempos de residencia tres La térmico Behan weilTiempo en Para jpara cada temperatura: 20 min, 40 min, 80 min, 120 min. La Acción del calentamiento y enfriamiento, es decir pruebas a 0 min se hizo para 450 °C con Petróleo no tratado.

Der Entmetallisierungs- und Entazufreungsgrad ist für thermische Prozesse höher. Im Vergleich zu desasfalteten Petróleo, da der Ausgangsniveau höher liegt.

El desasfaltado ocasiona una fuerte reducción de la viscosidad: La viscosidad del Petróleo Kuwait baja de 1355.5 mPa.s (50°C) a 429.2 mPa.s (50°C); el Petróleo Laguna baja de 1923 mPa.s (50°C) a 520 mPa.s (50°C).

Luego del Craqueo térmico tiene el Petróleo (Kuwait, Laguna y sus Petróleos desasfaltados) menor viscosidad: con más de 14 % peso en Petróleo-200°C en el Petróleo Producto baja en viscosidad hasta bajo 20 mPa.s, pero con menos de 6 % peso de Petróleo -200°C en el Petróleo Producto las viscosidades están entre 20 mPa.s y 260 mPa.s,

Luego del Hidrocraqueo térmico los Petróleos tienen con más de 8 % peso de Petróleo -200°C en el Petróleo Producto viscosidades bajo 60 mPa.s, pero con menos de 4 % peso de Petróleo -200°C en el Petróleo Producto suben las viscosidades entre 70 mPa.s y 160 mPa.s.

La Producción en Petróleo con Punto de ebullición hasta 200°C es mayor para los Petróleos desasfaltados en ambos procesos térmicos en comparación a los Petróleos sin tratar. Un comportamiento inverso tiene la generación de Coque.

La formación de Gas es menor para el Petróleo desasfaltado Kuwait para ambos procesos y condiciones suaves (400 °C) en comparación con los Petróleos sin tratar. Lo contrario sucede con el Petróleo Laguna.

Los resultados mencionados anteriormente, así como los cálculos cinéticos muestran un Craqueo más rápido de los Petróleos desasfaltados. La incorporación de hidrógeno de Petróleo Kuwait desasfaltado (0.07-0.35 %) es menor que la de Petróleos sin tratar (0.10-0.37 %). Para Petróleo Laguna esto es válido sólo a 450 °C.

La producción de asfaltenos en los procesos térmicos y en relación a los primeros 20 min sube para Petróleo Kuwait y Petróleo Laguna, pero la misma sube para sus Petróleos desasfaltados. Para condiciones suaves sube la producción de asfaltenos con creciente tiempo de residencia, mientras que a 450°C baja.

La producción en hidrocarburos saturados y Aromáticos en la fracción sobre 200°C de temperatura de ebullición baja con creciente temperatura, ya que

por el Craqueo se convierten en fracciones ligeras bajo 200°C, donde los hidrocarburos saturados se craquean más rápido que los aromáticos.

El Factor de Estabilidad para la fracción del Petróleo Producto sobre 200 °C es para las mediciones a 425 °C así como de 450 °C mayor (más estable) que las de los Petróleos originales.

Los valores para la relación H/C para productos del Craqueo térmico para valores no tratados son mayores que los correspondientes de productos de Petróleo del Hidrocraqueo térmico. Exactamente lo contrario ocurre para los Petróleos desasfaltados. Esto significa que sin los coloides el hidrógeno se incorpora mejor o que el hidrógeno reacciona primero con los coloides.

La Aromaticidad del Coque de tratamientos térmicos de Petróleos desasfaltados es mayor que la de Coque de Petróleos no tratados. Esto significa que el aporte a la Aromaticidad del Coque de los Asfaltenos originales (Resinas generan poco Coque) no es mayor que la de los Aromáticos en el Petróleo original. Esto concuerda con el concepto de Speight que los Asfaltenos están formados por pequeños sistemas aromáticos polinucleares.

## 11. Literatura.

### Capítulo 1.

- (1) Escher, G. et al.: Verfahren zur Tiefconversion von Erdoel Rueckstanden un Anwendung auf die Kohle Umwandlung Erdoel-Erdgas-Kohle 103,1987, S. 133-138.
- (2) Bernasconi, F.: Oil Refining Outlook and the Role of Fluid Cat. Cracking in Western Europe. Erdoel und Kohle-Erdgas-Petrochemie. Bd. 39, Heft 9, September 1986, S.403-407.
- (3) Weitkamp, J.: Gewinnung leichter Kohlenwasserstoffe aus schweren Oelen-Verfahren und Entwicklungen. Chem. Eng. Technik 54 (1982), Nr.2, S.101-107-
- (4) Martinez, A.R.; Ion, D. C.; De Sorcy, G.J.; Dekker, H.; Smith, S.: Classification and Nomenclature Systems for Petroleum and Petroleum Reserves. 1987 Report. Proceedings of the Twelvth Petroleum Congres. Vol. 5, p. 259-274.
- (5) Graeser, U.: Unveroffentlicher Vortrag. Kolloquium "Schwerol/Schwerstol-Verarbeitung". 26 Nov 1987. Institut fuer Erdoel Forschung. Cl-Zl.
- (6) Komatsu, S.; Kashiwara, H; Shimizu, S.; Suzuki, H. Potential for Asfaltenic Bottom Cracking Technology in upgrading Ultra-Heavy Oil. Int. Conf. Heavy Crude Tar Sands. 3rd Volume 3, 1653-69. UNITER/UNDP. Inf Cent. Heavy Crude Tar Sands. New York, N.Y., 1985.

### Capítulo 2.

- (7) Wilkens, J.; Neumann, H.J.: Methode zur Bestimmung der Asphaltene und Erdoel Harze in Bitumen und Rueckstandsoelen. Bitumen, Teere, Aspahlte, Peche, 25 (1974)6, S. 246-247.
- (8) Hoecker, J.: Entwicklung von kontinuierlichen Verfahren zur Entasphaltierung schwerer Erdoeldestillationsrueckstaenden mit Essigsaeureaethylester oder CO2. Dissertation. 1986. TU Clausthal.
- (9) Lemke, H.: Der Einfluss der Erdoelkolloide auf die Schweroelhydrierung. Diplomarbeit, 1988. TU Clausthal.
- (10) Allan, D.E.; Martinez, C.H.; Eng, C.C.; Barton, W.J.: Visbreaking gains renewed Interest. Chemical Engineering Progress. January 1983, p.85-89.
- (11) Weitkamp, J.; Edey, E.: Stand und Aussichten der Verarbeitungstechnik fuer Mineraloel und Erdgas. Erdoel und Kohle-Erdgas-Petrochemie. Bd. 33, Heft 1, Januar 1980, p.16-33.

### Capítulo 3.

- (12) Winnacker Kuechler: Chemische Technologie. Band 5, S.170-202, 51-61. Carl Hanser Verlag. 1981.
- (13) Speight, J.G.: Structural Types in Petroleum Asfaltenses as deduced from Pyrolysis/Gas Chromatography/Mass Spectrometry. Liquid Fuels Technology, 2(3), 1984, p.287-305.
- (14) Ignasiak, T.; Strausz, O.P.; Montgomery, D.S.: Oxygen distribution and Hydrogen Bonding in Athabasca Asfaltenes. Fuel, Vol.56, October 1977, p.359-365.
- (15) Boduszynski, M.M.: Composition of Heavy Petroleums. 1. Molecular weight. Hydrogen deficiency and heteroatom Concentration as a Function of Atmospheric Equivalent Boiling Point up to 1400 °F (760°C). Energy & Fuels 1, 1987, p.2-11.
- (16) Neumann, H.J.: Bitumen-Neue Erkenntnisse ueber Aufbau und Eigenschaften. Erdoel und Kohle-Erdgas-Petrochemie. Bd.34, Heft 8, August 1981, S.336-342.
- (17) Koots, J.A.; Speight, J.G.: Relation of Petroleum Resins to Asfaltenes. Fuel, Vol.54, July 1975, p.179-184.
- (18) Tissot, B.: Connaissances Actuelles sur les Produits lourds du Petrole. Revue de l'Institut Francais du Petrole, Vol.36, Nr.4, Juilliet-Aout 1981, p.429-446.
- (19) Neumann, H.J.: Beitrag zur Kenntnis der Asfaltenes und der Erdol-Harze, Erdoel und Kohle-Erdgas-Petrochemie. 23 Jahrgang, Nr. 8, August 1970, p.496-499.
- (20) Speight, J.G.: The Chemical Nature of petroleum Asphaltenes. Characterization of Heavy Crude Oil and Residue. Editions Technip, Paris 1984, p.32-41.
- (21) Yen, T.F.: Structure of petroleum Asfaltense and its Significance. Energy Sources, Volume 1, Number 4, 1974, p.447-463.
- (22) Yen, T.F.; Erdman, J.G.; Pollack, S.S.: Investigation of the Structure of petroleum Asfaltenes by X-Ray Diffraction. Analytical Chemistry, Vol.33, Nr.11, October 1961, p.1587-1594.
- (23) Briant, J.; Hotier, G.: Etude de l'Etat des Asfaltenes dans les Melanges d'Hydrocarbures: Taille des Amas Moleculaires. Revue de l'Institut Francais du Petrole, Vol.38, Nr.1, Janvier-Fevrier 1983, p.83-100.
- (24) Neumann, H. J.; Rahimian, I.; Zenke, G.: Entmetallisierung von Erdoldestillationsruckstaenden durch Entasphaltierung. Erdol und Kohle-Erdgas-Petrochemie, Bd.40, Heft 3, Marz 1987, S.119-122.
- (25) Abu-Elgheit, M.A.; Elkholy, I.S.; Barakat, A.O.: Distribution of Trace Metals in Petroleum and its Heavy Refinery Products. J.Chem.Tech.Biotechnol. 31, 1981, 760-764.
- (26) Reynolds, J.G.; Biggs, W.R.; Bezman, S.A.: Reaction Sequence of Metallopetroporphyrins during Heavy Residuum Upgrading. Metal Complexes in Fossil Fuels. Geochemistry, Characterization and Processing. Filby, R.H.; Branthaver, J.F. ACS Symposium Series 344, 1987, p.205-219.
- (27) Trevino, A.: Posibilidades técnicas para la conversion de fracciones pesadas de crudo en fracciones ligeras. Presente y futuro. Ingenieria Química, Mayo 1982, p. 65-82.
- (28) Simo, T.A.; Albrecht, G.; Eisenlohr, K.H.; Herbertz, H.A.; Puxbaumer, H.H.: Raffinerietechnik der Rücktandsöl-Konversion. Erdoel und Kohle-Erdgas-Petrochemie. Bd 36, Heft 12, Dezember 1983, S. 575-576.
- (29) Schuetze, B.; Hofmann, H.; How to upgrade Heavy Feeds. Hydrocarbon Processing, February 1984, p. 75-82.
- (30) Escher, G.; Holighaus, R.; Kleinhüchelkotten, H.; Verfahren zur Tiefkonversion von Erdölrückständen und ihre Anwendung auf die Kohleumwandlung. Erdöl, Erdgas, Kohle.103 Jahrgang, Heft 3, Marz 1987. S. 133-138.
- (31) Hu, Y.C.: Unconventional Olefin Processes. Hydrocarbon Processing, Nov 1982, p 109-172.
- (32) Ullmanns Encyklopädie der technische Chemie. Bd. 10. Verlag Chemie. 1975, S.664-671.
- (33) Riediger, B.: Die Verarbeitung des Erdöles. Springer Verlag, Berlin-Heidelberg-New York, 1971, s. 254-354; 809-812; 699-711.
- (34) Schütze, B.: Thermische Crackprozesse zur Destillatoptimierung. Erdöl und Kohle-Erdgas-Petrochemie, Bd.37, Heft 4, April 1984, S. 156-162.
- (35) 1986 Refinig Process Handbook. Hydrocarbon Processing, September 1986, p.83-114.
- (36) Eickermann, R.: Thermische Crackverfahren, Chem. Ing. Tech. 55(1983), Nr. 2, S. 143-137.
- (37) Hillewaert, L.P.; Dierickx J.L.; Froment, G.F. Computer generation of reaction schemes and rate equations for Thermal Cracking. AIChE Journal, January 1988, Vol. 34, Nr. 1, p. 17-24.
- (38) Rice, F.O.: The thermal decomposition of organic compounds from the standpoint of free radicals. I. Saturated hydrocarbons. J.Am.Chem.Soc. 55(1983), p.3035-3040.

- (33) Rice, F.O.: The thermal decomposition of organic compounds from the standpoint of free radicals. III. The calculation of the products formed from paraffin hydrocarbon, *J. Am. Chem. Soc.* 55(1933), p.3035-3040.
- (34) Rice, F.O.: The thermal decomposition of organic compounds from the standpoint of free radicals. VI. The mechanism of some chain reactions. *J. Am. Chem. Soc.* 56(1934), p.284-289.
- (35) Rice, F.O.: Thermal decomposition of hydrocarbons, resonance stabilization and isomerization of free radicals. *J. Am. Chem. Soc.* 65(1943), p.590-595.
- (36) Fabuss, B.M.; Smith, J.O.; Satterfield, C.N.: Thermal cracking of pure saturated hydrocarbons in Kobe, K.A.; Mc Ketta Jr., J.J. (Hrsg.): "Advances in petroleum chemistry and refining" 9, p.157-2Petróleo. John Wiley & Sons, 1964.
- (37) Benson, S.W., The foundations of chemical kinetics. Mc Graw Hill, 1960, Chapter 13, p.343-363.
- (38) Kochi, J.K., Free radicals. John Wiley, 1973, Vols. I-II.
- (39) Blouri, B.; Giraud, J.; Nouri, S.; Herault, D.: Steam cracking of height molecular weight hydrocarbons. *Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev.* (1981), 20, 2, p.307-313.
- (40) Ranzi, E.; Dente, M.; Pierucci, S.; Biardi, G.: Initial product distributions from Pyrolysis of normal and brached paraffins. *Ind. Eng. Chem. Fundam.* 1983, 22, p.132-139.
- (41) Mittal, K.G.: Thermal cracking of paraffin wax-deviations from Kossiakoff & Rice Theory. *Indian Journal of Technology*, Vol. 25, March 1987, p.107-108.
- (42) Kissin, Y.V.: Free-Radical reactions of high molecular weight Isoalkanes. *Ind. Eng. Chem. Res.* 1987, 26, p.1633-1638.
- (43) Neumann, H.J.; Rahimian, I., Petroleum Refining. Enke Verlag, 1984, S.46-56.
- (44) Singh, V.D.: Visbreaking Technology. *Erdöl und Kohle-Erdgas-Petrochemie*. Bd.39, Heft 1, Januar 1986, S.19-23.
- (45) Rossarie, J.; Devanneaux, J.: La Viscoredution. Realisations dans le Groupe Total. *Controle de la Stabilite des Produits. Petroles et Techniques*, Nr.310. Octobre 1984, p.7-9.
- (46) Csoklich, Ch, Hartner, o.: Struktur und Stabilitat von Erdblriickstanden. *Erdbl-Erdgas-Kohle*, 102 Jahrgang, Heft 2, Februar 1986, S.84-89.
- (47) Holmes, J.W.; Bullin, J.A.: Fuel compatibility probed. *Hydrocarbon Processing*, September 1983, p.1Petróleo-103.
- (48) Giavarini, C.: Stability of Bitumins produced by thermal Processes. *Fuel* 1981, Vol 60, May, p.4Petróleo-404.
- (49) Giavarini, C.: Visbreaker and Straight-Run Bitumens. *Fuel* 1984, Vol. 63, Nov., p. 1515-1517.
- (50) Braun, R.; Hilfman, L.: Techniques for the evaluations of Coal liquid Stability. *Prepr. Am. Chem. Soc., Div. Pet. Chem.* 29(4) 1984, p.983-95.
- (51) Gary, J.H.; Glenn, E.H., Petroleum Refining-Technology and Economics. Marcel Dekker, Inc., 1984, p.99-129.
- (52) Weitkamp, J., Ernst, S., Dechema-Weiterbildungskursus: "Zeolithe-Herstellung, Eigenschaften und technische Anwendungen". 10.10-14.10.1988. Universität Oldenburg.
- (53) Zürn, G.; Kohlhasse, K.; Hedden, K.; Weitkamp, J.: Entwicklungen der Raffinerietechnik. *Erdöl und Kohle-Erdgas-Petrochemie*. Bd. 37 Heft 2, Februar 1984, S. 62-69.
- (54) Voorhies, Jr., A.: Carbon formation in Catalytic Cracking. *Ind. Eng. Chem.* 1945, 37(4), p. 318-322.
- (55) Blanding, F.H.: Reaction rates in Catalytic Cracking of petroleum. *Ind. Eng. Chem.* 1953, 45(6), p.1186-1197.
- (56) Jacob, M.S.; Gross, B.; Voltz, E.S.; Weekman, Jr., V, W. A lumping and reaction scheme for Catalytic Cracking. *AIChE Journal*, Vol.22, Nr.4, July 1976, p. 701-712.
- (57) Lal D., Mather, A.E. Otto, F.D.: Solubility of Hydrogen, Hydrogen Sulfide and Carbon Dioxide in Bitumens and Heavy Oils. *Chem. Eng. Thermodyn.* 1983. Edited by Newman, Stephen A. *Ann Arbor Sci.*, p.131-140.
- (58) Kara, M.; Sung, S.; Ding, F.; Klinzing, G.E.; Chiang, S.H.: Vapor-Liquid Equilibrium in Hydrogen/Tetralin and Hydrogen/Coal- derived Liquids. *Chem. Eng. Thermodyn.* 1983. Edited by Newman, Stephen A.-*Ann Arbor Sci.*, p. 131-140.
- (59) Rahimi, P.M.; Fouda, S.A.; Kelly, J.F.; Coprocessing using H2S as a promoter. *Am. Chem. Soc. Div. Fuel Chem. Preprints* 31(4), 1986, p.192-199.
- (60) Kolts, J.H.: Heterogeneous and homogeneous effects of H2S on light hydrocarbon Pyrolysis. *Ind. Eng. Chem. Fundam.*, 25, 1986, p.265-269.
- (61) Thomas, M.; Fixari, B.; Le Perchec, P.; Princic, Y.; Lena, L.: Visbreaking of Safaniya Vacuum Residue in the presence of additives. *Fuel* 1989, Vol. 68, March, p. 318-322.
- (62) Rebick, Ch.: H2S Catalysis of n-Hexadecane Pyropysis. *Ind. Eng. Chem. Fundam.* 1981, 20, p. 54-59.
- (63) Van Driesen, R.P.; Wysocky, E. LC-Fining-Hydrovisbreaking. 27 th. *Canad. Chem. Eng. Conference*. Calgary, Oct. 23-27, 1977.

- (70) Pruden, B.B.: Hydrocracking of Bitumin and Heavy Oils at Canmet. *Canad. J. Chem. Eng.* 56 (1978), p.277-280.
- (71) Gracaar, U.; Niemann, K.: Proben Hydrogenation Processes for upgrading Residua being revived in Germany. *Oil Gas Journal*, Vol.80, March 22, 1982, p.121-127.
- (72) Graeser, U.; Niemann, K.; Herbertz, H.; Puxbaumer, H.H.; Galiasso, R.; Marin Gil, J.: Application of Combi-Cracking and Donor Solvent Hydrovisbreaking for the upgrading of Orinoco Heavy Crudes. *Rev.Tec.Intevp* 2(2), Julio 1982, p.1Petróleo-108.
- (73) Peries, J.P.; Quignaro, A.; Farjon, C.; LaBorde, M.: Les Procédes Asvahl thermiques et catalytiques sous Pression d'Hydrogene pour In conversion dus Bruts lourds ofc des Kesidus de Bruta classiques. *Revue de l'Institut Francais du Petrole*, Vol. 43, Nr.6, Novembre-December 1988, p.847-850.
- (74) Le Page, J.F.; Morel, F.; Trassard, A.M.; Bousquet, J.: Thermal Cracking under Hydrogen pressure: Preliminary Step to the Conversion of Heavy oils and Residues. *Am.Chem.Soc. Div. Pet. Chem. Preprints*, 32(2), 1987, p.470-476.
- (75) Le Page, J.F./Davidson, M.: La Conversion des Residua et Huiles Lourdes: Au Carrefour du Thermique et du Catalytique. *Revue de l'Institut Francais du Petr6le*, Vol.41, Nr.1, Janvier-Fevrier 1986, p.131-143.
- (76) Tominaga, H.; Ito, S.; Yashiro, M.: Hydrovisbreaking of Athabasca Bitumin and its reaction mechanism. *Bull. Jpn. Pet. Inst.*, 19(1), May 1977, p.50-55.
- (77) Devanneaux, J.; Plisson, M.; Maurin, J.: Les Procédes de Craquage thermique des Residus Petroliers et des Huiles Lourdes en presence de solvants donneurs d'Hydrogene. *Etude Bibliographique. Petrole et Techniques* Nr.309. Aout-Septembre 1984, p.45-50.
- (78) Belinko, K.,-Cheung, L.Y.; Hogan, T.E.; Pruden, B.B.: Hydrogen Donor Solvent Cracking of Athabasca Bitumin. 2nd. UNITAR Conf., Caracas, Feb.7-17, 1982, p.1268-1273.
- (79) Bockrath, B.C.; Noceti, R.P.: Evaluation of the Donor Ability of Coal Liquefaction Solvents. *Am.Chem.Soc. Div. of Fuel Chem., Preprints* 26, Nr.1, 1981, P.94-104.
- (80) Le Perchec, P.; Fixari, B.; Abi-Khers, V.: Effects des Diluants Donneurs d'Hydrogene dans la capture radicalaire a haute Temperature et a Pression Atmospherique. *Cas du Boscan. Petrole et Techniques*, Nr.311-Novembre 1984, p.23-28.
- (81) Oelert, H.H.; Frank, H.: Evaluation of Hydrogen Donors for Noncatalytic Hydroprocessing of Petroleum Residue. *ErdSl, Erdgas, Kohle*, 102. Jahrgang, Heft 9, September 1986, p.402-403.
- Bunger, J.W.; Oblad, A.G Hydroprolysis- A Process for low Coke and high syncrude Yields. *Int. Conf. Heavy Crude and Tar Sands. Vol. 3* 1985, p.1717-1726.
- (82) Schütze, B.: Untersuchungen zur Hydroprolyse von Schweröl und Erdölrückständen. *Dissertation. 1982. Universität Erlangen-Nürnberg.*
- (83) Rieger, R.: Hydroprolyse von Rückdckstandsölen mit Wärmezufuhr durch Teilverbrennung von Wasserstoff. *Dissertation 1988. Universitat Fridericiana. Karlsruhe.*
- (84) Dawson, F.N. Jr.: Dynacracking to go commercial. *Hydrocarbon Processing*, Vol. 58, Nr. 9 1979, p.123-130.
- (85) Ramakrishnan, R.; Shabtai, J. Oblad, A.G.: Hydroprolysis of Model Compounds. *Am.Chem. Soc., Div. Pet. Chem., Preprints*, 23(1), 1978, p.159-162
- (86) Shabtai, J.; Ramakrishna R.; Oblad, A.G. Hydroprolysis of Model Compounds. *Adv. Chem. Ser.*, 183 (Therm. Hydrocarbon Chem.), 1979, p.297-328.
- (87) Lischer, H.: Hydroprolyse von ModellKohlenwasserstoffen in der Gas Phase. *Dissertation 1982. Universität Fridericiana Karlsruhe.*
- (88) Giang-Toan, H.: Hydroprolyse naphthenischer Modell Kohlenwasserstoffen und Einflu von O2, CO und H2O auf die Hydroprolyse von n-Tetradecan. *Dissertation 1983. Universität Fridericiana Karlsruhe.*
- (89) Nickel, J.T.: Hydroprolyse von hock siedenden Modellkohlenwasserstoffen in gemischter Gas-/Flüssigphase. *Dissertation 1984. Universität Fridericiana Karlsruhe.*
- (90) Gau, M.: Hydroprolyse von Hexadecan mit Wärmezufuhr durch Teilverbrennung. *Dissertation 1984. Universität Fridericiana Karlsruhe.*
- (91) Bunger, J.M.: Inhibition of Coke formation in Hydroprolysis of Residual Oils. *Am. Chem, Soc., Div. Pet. Chem.*, 30(3), 1985, p.549-554
- (92) Bunger, J.W.: Reactions of Hydrogen during Hydroprolysis processing of Heavy Crudes. *Am. Chem. Soc., Div. Pet. Chem., Preprints*, 30(4), 1985, p. 658-663.
- (94) Laine, J.; Trimm, D.L.: Conversion of Heavy Oils into more desirable Feedstocks. *J. Chem. Technol. Biotechnol.*, 32(9), 1982, p. 813-833.
- (95) Miki, Y.; Yamada, S.; Oba, M.; Sugimoto, Y.; Role of Catalyst in Hydrocracking of Heavy Oil. *J. Catal.*, 83(2), 1983, p. 371-383.

- (96) Richardson, R.L.,-Alley, and S.K.: Consideration of Catalyst Pore Structure and Asphaltenic Sulfur in the Desulfurization of Resids. Hydrocracking and Hydrotreating. Ward, J.W.; Quader, S.A. Editorss. ACS Symposium Series 20, 1975, p.136-149.
- (97) Green, D.C.; Broderick, D.H.: Residuum Hydroprocessing in the 80s. Chem.Eng.Prog. 77(1981)12, p.33-39.
- (98) Pazos, J.M.; Gonzales, J.C.; Salazar-Guillen, A.J.: Effect of Catalyst properties and operating Conditions on Hydroprocessing high Metalls Feeds. Ind.Eng.Chem.Process Des.Dev. 22, 1983, p.653-659.
- (99) Khang, S.J.; Mosby, J.F.: Catalyst deactivation due to deposition of reaction Products in Macropores during Hydroprocessing of Petroleum Residuals. Ind.Eng.Chem.Process Des. Dev., 25, 1986, p.437-442.
- (100) Tamm, P.W.; Harnsberger, H.F./Bridge, A.G.: Effects of Feed Metals on Catalyst aging in Hydroprocessing Residuum. Ind.Eng.Chem.Process Des.Dev., 20, 1981, p.262-273.
- (101) Marten, T.: The Diffusion of Liquids in Pores. Can.J.Chem.Eng. 65(2), 1987, p.244-249.
- (102) Hedden, K.; Weitkamp, J.: Das Hydrocracken schwerer Erdolfraktionen. Chemie Ing.Tech. 47 Jahrg. 1975/Nr.12, S.505-542.
- (103) Nelson, S.R.; Roodman, R.G.: Rose: The Energy efficient Bottom of the Barrel alternative. Chem.Eng.Progress, May 1985, p. 63-68.
- (104) Penning, R.T.; Vickers, A.G.; Shah, B.R.: Extraction upgrades Resid. Hydrocarbon Processing 61(1982)5, p.145-150.
- (105) Eugenson, A.S.; Jeshow, B.M.; Worms, G.A.; Berg, G.A.; Malokov, F.Ch. Doben-Verfahren (Deasphaltisierung von Erdoldestillationsrueckstanden mittels Benzins) und Perspektiven fur seine grofitechnische Anwendung zur Herstellung von Motor-Kraftstoffen und Heizolen. Erdbl, Kohle, Erdgas, Petrochemie 23(1970)7, S.417-491.
- (106) Zarchy, A.S.: Supercritical Fluid Extraction and Enhancemint for Liquid-Liquid Extraction Processes. General Electric Co. US. Pat. 4547292 A, 15 Oct. 1985.
- (107) Nippon Oil Co., Ltd. US Pat. US 4502950 A, 5 Feb. 1985; Jpn Kokai Tokkyo Koho JP 59/27986 A2 (84/27986), 14 Feb. 1984; Jpn Kokai Tokkyo Koho JP 59/27985 A2 (84/27985), 14 Feb. 1984.
- (108) Polomski, R.E.: Combined Heavy Oil Upgrading and synthetic Fuel Production. Mobil Oil Corp. US Pat. US 4452691A, 5 Jun 1984.
- (109) Akaeva, L.A.; Shkol'nikov, V.M.; Gryaznov, B.V.; Kudryavtseva, V.A.. Neftepererab, Neftekhim (Moscow), 4, 1987, 16-17.
- (110) Corbett, L.W.; Petrossi, U.: Differences in Distillation und Solvent separated Residua. Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dev., 17(4), 1978, p.342-346.
- (111) Lambelin, A.; Julliat, P.; Ciais A.; Mille G.: Amélioration du Dosage des Asphaltenes dans les Produits pétroliers par Appareil semi-automatique. Characterization of Heavy Crude Oils and Residue. Editions Technip, Paris 1984, p.190-195.
- (112) Poirier, M.A.; Kowalchuk, E.; Colin, J.M.; Voin G.: Rapid Microprecipitation Method for determining Insolubles in Asphalts, Pitches and Petroleum Residua. Fuel, Vol. 66, May 1977, p.706-708.
- (113) Neumann, H.J.: Untersuchungen ueber Zusammensetzung von Erdoele, insbesondere ueber die sogenannte Asphaltene, und ueber die technische Bedeutung der Anreicherung von Erdoelbestandteilen an Wasser - Oel Grenzflaechen. Habilitationsschrift. TU Braunschweig. 1967.
- (114) Al-Janabi, F. : Untersuchungen zur Entasphaltierung und Entmetallisierung von Erdoel Destillationsrueckstaenden. Charakterisierung der Erdoelkolloide. Dissertation, 1979. TU Clausthal.
- (115) Mitchell, D.L.; Speight, J.G.: The solubility of Asphaltenes in Hydrocarbon Solvents. Fuel, Vol.52, April 1973, p.149-152
- (116) Speight, J.G.; Wernick, D.L.; Gould, K.A.; Overfield, R.E.; Rao, B.M.L. ; } Savage, D.W.: Molecular Weight and Association of Asphaltenes: A Critical Review. Revue de L'Institute Francais du Pétrole, Vol.40, Nr.1, Janvier-Février 1983, p.101-120.
- (117) Hotier, G.; Robin, M.: Actions de divers Diluants sur les Produits Petroliers lourds: Mesure, Interprétation et Prévision de la Flocculation des Asphaltenes. Revue de l'Institut Francais du Pétrole, Vol. 38, Nr.1, Janvier-Février 1983, p.101-120.
- (118) Rahimian, I.: Bestimmung des Flockungspunktes von Asphalt-Loesungen. 5. Diskussionstagung der DGMK-Fachgruppe Analytik Padeborn, 1-2 Oktober 1987, S.21.

Capítulo 4.

- (119) Miyauchi, T.; Ikeda, Y.; Kikucni, T.; Kubota, O.; Tsutsui, T.: A new Fluid Thermal Cracking of Residual Oil with high Quality Fluidization and Metal effect elimination. Proc. World Pet. Cong., 12th (Vol.4), 1987, p.335-341.
- (120) Wood, J.R.: Coil-Design Visbreaker for HGO Recovery has Advantages. Oil Gas Journal, 83(16), 1985, p.80-84.
- (121) Akbar, M.; Geelen, H.: Visbreaking uses Soaker Drum. Hydrocarbon Processing, May 1981, p.81-85.
- (122) Clemint, J.C.; Singh, V.D.: La Viscoreduction des Charges Lourdes par le Procédé Soaker. Petroles et Techniques Nr.310. octobre 1984, p.10-13.
- (123) Galiasso, R.; Salazar, J.A.; Blanco, R.; Morales, A.: Hydrovisbreaking of Cerro Negro Crude Oil. Sekiyu Gakkaishi, 28, (1), 1985, p.54-62.
- (124) Merrill, W.H.; Logie, R.B., -Denis, and J.M.: A Pilot-Scale Investigation of Thermal Hydrocracking of Athabasca Bitumin. Mines Branch Research Report R281, Department of Energy, Mines and Resources, Ottawa, Canada, Dec.1974.
- (125) Rose, L.M.: Chemical Reactor Design in Practice. Chemical Engineering Monographs 13. Elsevier Scientific Publishing Company. 1981, p.82-112.
- (126) Verfahrenstechnische Berechnungsmethoden- Teil 5- Chemische Reaktoren. VCH Verlagsgesellschaft, 1987, p.41.
- (127) Ulmer, G.C.: Research Techniques for high Pressure and high Temperature. Springer Verlag, 1971, S.332-333.
- (128) Hegermann, R.; Huettinger, K. J.: Fliissigphasenpyrolyse von Kohlenwasserstoffen- Physikalisch-Chemische und Reaktionstechnische Grundlagen-II. Erdoel und Kohle-Erdgas-Petrochemie, Bd.40, Heft 1, Januar 1987, p.21-27.
- (129) Merz, L.: Grundkurs der Mefitechnik-Teil II- Das elektrische Messen nichtelektrischer Groefien. Verlag Oldenbourg, 1980, S.52-62.
- (130) Hus, M.: Visbreaking Process has strong Revival. Oil Gas J., 79(15), 1981, p.109-110, 113, 115-116, 119-20.
- (131) Billon, A.; Heinrich, G.; Malmaison, R.; Peries, J.P.: Heavy Solvent Deasphalting + HTC- A new Refining Route for upgrading of Residues and Heavy Crudes. Proc. World Petroleum Congr., Vol Date 11 th(4), 1983, p.35-45.
- (132) KOseoglu, R.C.; Phillips, C.R.: Kinetics of Non-Catalytic Hydrocracking of Athabasca Bitumin. Fuel, Vol.66, June 1987, p.741-748.
- (133) Altgelt, K.H.;Gouw, T.H.: Chromatography in Petroleum Analysis. Marcel Dekker Inc., 1979, p. 13-40.
- (134) Bishnoi, P.R.; Heidemann, R.A.; Shah. M.K.: Calculation of thermodynamic Properties of Bitumen Systems. Oil Sands, 1977, p.248-253.
- (135) Edmister, W.C.; Byung, K.L.: Applied Hydrocarbon Thermodynamics. Vol. 1. Second Edition. Gulf Publishing Co., 1981, p.54-55.
- (136) Reid, R.C.; Prausnitz, J.M.; Poling B.E.: The Properties of Gases & Liquids. Fourth Edition. Mc Graw Hill, 1986, p. 83, 656-732.
- (137) Wallace, G.E.; Ediger, R.D.: Optimization of ICP Operating Conditions for the Determination of Sulphur in Oils. Atomic Spectroscopy, Vol.2, Nr. 6, Nov.-Dec. 1981, p.169-172.
- (138) Winge, R.K. ;Peterson, V.J.; Fassel, V.A.: Inductively Coupled Plasma-Atomic Emission Spectroscopy, Volume 33, Number 3, 1979, p.206-219
- (139) Lang, I.; Vavrecka, P.: Standarization of VPO Asphaltene Molecular Weight. Fuel, Vol. 60, December 1981, p. 1176-1177.
- (140) Ohrbach, K.H.; Kettrup, A.: Literatur uebersicht zur Anwendung thermoanalytischer Verfahren fuer Mineraloel und verwandte Produkte. DGMK-Projekt 289-06. September 1986.
- (141) Jardim de Camargo, J.V.; Neumann H.J.: Bitumen und deren Bestandteile. Erdoel und Kohle-Erdgas-Petrochemie, Band 30, Heft 7, Juli 1977, S.329.
- (142) Kopsch, H.; Rahner, S.: Versuche zur Bestimmung des Koksruueckstaendes mittels Thermogravimetrie. Erdoel und Kohle-Erdgas-Petrochemie, Band 39, Heft 11, Nov. 1986, S.511-512.
- (143) Kopsch, H.: Versuche zur Ermittlung des Siedeverlaufes von Rohoelen mittels Thermogravimetrie. Taetigkeit Bericht des Instituts fur Erdoelforschug, Jahrgang 15, 1983, S.63-67.
- (144) a. Kopsch, H.: Unveroeffentlichte schriftliche Mitteilung. Institut fur Erdoelforschug, 1984.  
b. Mondragon, F.; Ouchi, K.: New Method for obtaining the Distillation curves of Petroleum Products and Coal derived Liquids using a small amount of sample. Fuel, 1984, Vol.63, January, p.61-65.
- (145) Ranny, M: Thin Layer Chromatography with Flame Ionization Detection. D. Reidel Publishing Company, 1987, p.165-169, 51.
- (146) Spezielle Elektronische Systeme GmbH. Applikations uebersicht fur Analysen von Kohlenwasserstoffen in hochsiedenden Mineralolfraktionen. 1988.

- (147) Sol, B.; Romero, E.; Carbognani, L.; Sanchez, V.; Sucre, L.: A Micro-analytical Technique for the separation and Quantitation in Heavy Petroleum Fractions. Characterisation des Huiles Lourdes et des Residus Petroliers, Symp. Int., Lyon 25-27 Juin, 1984, Editions Technip. Paris 1984, p.394-399.
- (148) Yamamoto, Y.; Akutsu, H.: Analysis of Heavy Oils by FID-TLC (Part 5) A rapid Method for determination of Olefin Contents. Sekiyu Gakkaishi, 29(1), 1986, p.38-42.
- (149) Al Kashab, M.: Untersuchungen zur Trennung und Charakterisierung von Bitumin. Dissertation TU Clausthal. 1974.
- (150) Kagler, S.H.: Neue Mineralolanalyse. Band 1. Spektroskopie. Dr. Alfred Hiithig Verlag, 1987, S.523-625.
- (151) Berthold, P.H.; Rosner, H.; Wilde, G.: Strukturgruppenanalyse natiiirlicher und technischer Kohlenwasserstoffgemische. Band 11. Die spektrometrische Strukturgruppenanalyse. VEB Verlag, 1968.
- (152) Oelert, H.H.: infrarotspektroskopische Gruppenanalyse an festen aromatischen Vielstoffgemischen. Zeitschrift Anal.Chem., Bd.231, 1967, S.81-105.
- (153) Rentrop, M.H.: Infrarotspektroskopische Untersuchungen an Bitumin unterschiedlicher Provenienz. Freiburger Forschungshefte A559- VEB Verlag, 1976, S.7-19.
- (154) Petrakis, L.; Allen, D.: NMR for Liquid Fossil Fuels. Elsevier, 1987.
- (155) Oelert, H.H.: Entwicklung und Anwendung einer auf IR-NMR-Spektroskopie Elemintanalyse beruhenden Strukturgruppenanalyse fur hoehersiedende Kohlenwasserstoffgemische und Mineralolanteile. Z. Anal.Chem. 255(1971), S.177-185.
- (156) Hirsch, E.; Altgelt, K.H.: Integrated Structural Analysis. A Method for the determination of Average Structural Parameters of Petroleum Heavy Ends. Analytical Chemistry, Vol.42, Nr. 12, October 1970, p.1330-1339.
- (157) Davidson, R.M.: Nuclear Magnetic Resonance Studies of Coal. IEA Coal Research, London, United Kingdom, Report Number ICTIS/TR 32. Januar 1986.
- (158) Galya, L.G.: Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy in Carbonization Chemistry. Am.Chem.Soc. Div.Pet.Chem., Preprints, 33(3), 1988, p.382-386.
- (159) Unbehauen, H.: Regelungstechnik III. Identifikation, Adaption, Optimierung. Friedr. Vieweg & Sohn, 1986, S.133-261.
- (160) Bonfig, K.W.: Technische Durchflussmessung. Vulkan Verlag, 1987, S.30-31.

## Capítulo 5.

- (161) Yoshida, H.; Nakagawa, K.; Suhara, S.; Tatsumi, T.; Tominaga, H.: Visbreaking reaction of Atmospheric Residue (Part 5) Sekiyu Gakkaishi, 28, (5), 1985, p.427-429.
- (162) Tominaga, H.; Yoshida, H.; Suhara S.: Structural Changes and Mechanism in Visbreaking reaction of Atmospheric Residues. Sogo Shikensho Nenpo (Tokyo Daigaku Kogakubu), 42, 1983, p.167-174.
- (163) Graeser, U.; Herbertz, H.; Galiasso, R.; Marin, J.: Application of Kombi Hydrogenation and Donor-Solvent Hydrovisbreaking for the upgrading of Orinoco Heavy Crudes. Future Heavy Crude Tar Sands, International Conf., 2nd. Meeting Date. 1982. Edited by Meyer, R.F.; Wynn, J.C.; Olson, J.Ch. Mc Graw Hill New York, 1984, p.1155-1165.
- (164) Zhang, P.: Katalytische Zusatzstoffe zum Hydrocracking von Erdolvakuumruckstaend. Dissertation, 1988, TU Clausthal.
- (165) Viloria, D.A.; Krasuk, J.H.; Rodriguez, O; Buenafama, H.; Lubkowitz: Solvent deasphalt Boscan Crude. Hydrocarbon Processing, March 1977, p.109-113.  
(166) Gueguen, C.; Darcissac, J.: La Viscoréduction, Procédé de Conversion en Raffinage, mais aussi dâmelioration sur Champ Pétroles et Techniques. Nr.310-Octobre 1984, p.14-18.
- (167) Shu, W.R.; Venkatesan, V.N.: Kinetics of Thermal Visbreaking of a Cold Lake Bitumen. The Journal of Canadian Petroleum Technology, March-April 1984, p. 60-64.
- (168) Brandrup, J.; Immergut, E.H. Editors. Polymer Handbook. John Wiley & Sons, 1975, p.IV-342.
- (169) Verfahrenstechnische Berechnungsmethoden-Teil 7- Stoffwerte. VCH Verlagsgesellschaft, 1987, S.232, 358.
- (170) American Petroleum Institut: Technical Data Book. Petroleum Refining. Vol.1, 1980, p.2-13.
- (171) Shabtai, J.; Yeh, G.J.C.; Russel Ch.; Oblad A.G.: Kinetics of Hydrodenitrogenation of SCR-II liquids and Synfuel-Simulating Blends. Fuel, Vol.67, March 1988, p.314-320.
- (172) Finseth, D.H.;Bockrat, B.C.; Cillo, D.L.; Illig E.G.; Sprecher, R.F.;Retcofsky, H.L.;Lett, R.G.: Changes in Hydrogen utilization with Temperature during Coal Liquefaction. ACS Div. of Fuel Chem., Preprints, 28(5), 1983, p. 17-25.
- (173) Beret, S.; Reynolds, J.G.: Hydrogen incorporation in Residuum Conversion. ACS, Div. of Fuel Chem., Preprints, 30(3), 1985, p.390-396.

- (174) a. Suhara, S.; Tatsumi, T.; Yoshida, H.; Tominaga, H.:  
Visbreaking reaction of Atmospheric Residue (Part 3) Sekiyu  
Gakkaishi, 28, (1), 1985, p.90-96.
- b. Oelert, H.H.: Integrated two-stage Noncatalytic hydrogenative  
upgrading of Petroleum Residue (1) reactions and  
product distribution. Erdoel, Erdgas und Kohle. 103  
Jahrgang, Heft 10, Oktober 1987, S.437-440.
- c. Kdseoglu, R.; Phillips, C.R.: Kinetic Models for the Non-  
catalytic Hydrocracking of Athabasca Bitumin. Fuel 1988,  
Vol.67, July, p.906-915.
- d. Tominaga, H.; Tatsumi, T.; Yoshida, H.; Suhara, S.; Ithori,  
S.; Nakasuka, A.: Visbreaking reaction of Atmospheric Residue  
(Part 1) J. Japan Petrol. Inst., 27, (5), 1984, p.399-405.
- e. Yoshida, H.; Ishikawa, K.; Suhara, S.; Tatsumi, T.; Tominaga,  
H.: Visbreaking reaction of Atmospheric Residue (part 2)  
J. Japan Petrol. Inst., 27(5), 1984, p.406-412.
- f. Tataumi, T.; Nakasuga, A.; Yoshida, H.; Suhara, S.; Tominaga,  
H.: Visbreaking reaction of Atmospheric Residue (Part 4)  
Sekiyu Gakkaishi, 28, (4), 1985, p.318-322.

#### Capítulo 7.

- (175) a. Savage, P.E.; Klein, M.T.: Petroleum Asphaltene thermal  
reactions pathways, Am. Chem. Soc., Div. Pet. Chem. Preprints,  
Vol. 30, Nr.4, 1985, p.642-651.
- b. Schucker, R.C.: Measurement dependent variations in  
Asfaltene Thermal Cracking Kinetics. Am. Chem. Soc., Div.  
Pet. Chem. Preprints, 28, March 1983, p.683-690.
- c. Moschopedis, S.E.; Parkash, S.; Speight, G.: Thermal  
decomposition of Asphaltenes. Fuel, Vol.57, July 1978,  
p.431-434.
- d. Favre, A.; Boulet, R.: Évolution des Produits Lourds  
au Cours de la Viscoréduction. Collect. Coloq. Semin. (Inst.  
Fr. Pet.), 40 (Caract. Huiles Lourdes Residus Pet.), 1984,  
p.520-524.
- e. Kemp, W.; Steedman, W.; Stewart, D.: The Behaviour of  
Petroleum Asfaltenes under Visbreaking Conditions  
Collect. Coloq. Semin. (Inst. Fr. Pet.), 40 (Caract. Huiles  
Lourdes Residus Pet.), 1984, p.433-437.
- f. Soodhoo, K.; Phillips, C.R.: Non-catalytic Cracking of  
Asphaltenes. 1. Product Distributions. Fuel, Vol. 67, March  
1988, p.361-374.
- g. Soodhoo, K.; Phillips, C.R.: Non-catalytic Cracking of  
Asphaltenes. 2. Reaction Kinetics. Fuel, Vol. 67, April 1988,  
p.521-529.
- h. Gualda, G.; Toulhoat, H.: Étude de la désactivation des  
Catalyseurs d'Hydrotraitement par Cokage. Revue de  
l'Institut Français du Pétrole. Vol. 43, Nr. 4, Juillet-  
Aout 1988, p. 567-594.
- (176) Parkash, S.; Moschopedis, S.; Speight, J.G.: Thermal  
decomposition of Resins. Fuel, Vol. 59, January 1980, p. 64-  
66.

#### Capítulo 8.

- (177) a. Banerjee, D.K.; Laidler K.J.; Nandi, B.N.; Patmore,  
D.J.: Kinetic Studies of Coque formation in Hydrocarbon  
fractions of Heavy Crudes. Fuel, Vol.65, p.480-484.
- b. Yokono, T.; Kanekiyo, J.; Ozawa, H.; Sanada, Y.: The  
effects of chemical compositions and carbonization  
conditions on optical texture of resultant Cokes from  
Petroleum Residues. J. Japan Petrol. Inst., Vol. 26,  
Nr. 1, 1983, p. 1-7.
- c. Favre, A.; Boulet, R.; Behar, F.: Étude par  
simulation en Laboratoire de l'opération de  
Viscoréduction. Revue de l'Institut Français du  
Pétrole. Vol. 40, Nr. 5, Septembre-Octobre 1985,  
p.609-623.

d. Yan, T.Y.: Coke formation in Visbreaking Process. Am.Chem.Soc. Div.Pet.Chem., Preprints, Vol. 32, Nr.2, 1987, p.400-405.

e. Speight, J.G.: Initial Reactions in the Coking of Residua. Am.Chem.Soc. Div. Petrol.Chem., Preprints, 32(2), 1987, p.413-418.

f. Tillmanns, H.: Carbonization and Coke Characterization in Petroleum-derived Carbons. ACS Symposium Series 303. Am.Chem.Soc. 1986, p.215-233.

- (178) Albright, L.F.; Crynes, B.L.,-Corcoran, and W.H.: Pyrolysis: Theory and Industrial Practice. Academic Press, 1983, p.343-345.

#### Capítulo 9.

- (179) Huang, W.S.: Viscosity Reduction. Texaco Inc. US-Patent 108 751, 31 Dec. 1979.
- (180) Shin, S.S.: Petroleum Residual Visbreaking through molecular Grafting. Mobil Oil Corp. US-Patent 390 102, 21 Jun. 1982.
- (181) Al-Douri, A.: Zur Oxidation von Bitumin in Gegenwart organischer Radikal-Bildner. Dissertation. 1987. TU Clausthal.

#### Capítulo 12.

##### 12.1.

- (182) Bakshi, A.S.; Lutz, I.H.: Combination of Visbreaking and Solvent deasphalting boosts Gas-Oil yields for FCCu Feed. Oils Gas Journal Refining & Petrochemical Technology Yearbook. Penn Well Publishing Co., 1987, p.259-263.
- (183) Johnstone, R.E.; Thring, M.W.: Pilot Plants, Models, and Scale-up Methods in Chemical Engineering. Mc Graw Hill, 1957, p.197-225.
- (184) Van Damme, P.S.; Froment, G.F.; Balthasar, W.B.: Scaling up of Naphtha Cracking Coils. Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev. 1981, 20, p.366-376.
- (185) Shah, Y.T.; Kelkar, B.G.; Godbole, S.P.; Deckwer, W.D.: Design Parameter Estimations for Bubble Column Reactors. AIChE Journal (Vol.28, Nr.3), May 1982, p.353-379.
- (186) Deckwer, W.D.: Reaktionstechnik in Blasensäulen. Otto Salle Verlag, Verlag Sauerlander. 1985, p.181-286.
- (187) Ottmers, D.M.; Rase, H.F.: Characteristics of single- and multiple-Hole Orifice Plates for Gas-Liquid Reactions. IEC Fundamentals & Vol.3, Nr.2, May 1964, I p.106-110.

(188) Shah, Y.T.; Stiegel, G.; Sharma, M.M.: Backmixing in Gas-Liquid Reactors. AIChE Journal, Vol. 24, Nr. 3, May 1978, p. 369-400.

(189) Henzler, H.J.: Begasen hoeherviskoser Fluessigkeiten. Chem. Ing. Tech. 52, Nr. 8, 1980, S. 643-652.

(190) Bisio, A.; Kabel, R.L.: Scaleup of Chemical Process. John Wiley & Sons, 1985, p.217-251

##### 12.2.

(191) Ashland Oil, Inc.: Catalytic Cracking of Coal-Oil Mixtures. US Patent 292 098, 30 July 1981.

(192) Zandona, O.J.: Progressive Flow Cracking of Coal-Oil Mixtures with high Metal content Catalyst. Appl. 81/US 660, 13 May 1981.

(193) Audeh, C.A., Mobil Oil Corp.: Coprocessing of Residual Oil and Coal. US Patent 261075, 6 May 1981.

(194) Yan, T.Y., Mobil Oil Corp.: Demetalation of Heavy Hydrocarbon Oils. US Patent 299 752, 8 Sept. 1981.

(195) Busch, LI E.; Henderson G.O.Ashland Oil Inc.: Demetallizing and decarbonizing Heavy Residual Oil Feeds. US Patent 415 767, 7 Sep. 1982.

(196) Quarderer, G.J.; Moll, N.J.: Separation of Solids from Coal Liquefaction via Countercurrent Solvent Deasphalting. Separation Science and Technology, 15(3), 1980, p. 165-183.

(197) Papachristodoulou, G.; Trass, O.: Coal Slurry Fuel Technology. The Canadian Journal of Chemical Engineering, Vol. 65, April 1987, p.177-201.

(198) Rowell, R.L.; Kosman, J.J.; Batra, S.K.; Tsai, T: Stabilization of Coal-Oil Mixtures by Chemical Additives, Procc. Third Int. Symp.on Coal-Oil Mixture Combustion, US Dept. of Energy, P.E.T.C, Pittsburgh, Pa., p. 336-341.

(199) Viola, M.A.: The Stabilization of Coal-Oil Mixtures. Dissertation, 1981. Tufts University.

(200) Grint, A.; Veal, C.J.: Effect of Fuel Oil Source on the Preparation of Coal-Oil Dispersions. Fuel. Vol. 64, August 1985, p.1079-1084.

(201) Johnson, G.R.; Rutter, P.R. British Petroleum: Coal Oil Fuel. GB Appl. 83/13712, 18 May 1983.

(202) Mitsubishi Petrochemical Co., Ltd.: Coal Oil Mixtures. Japan Appl. 80/173292, 10 Dec. 1980.

- (203) Johnson, G.R.; Rotter, P.R.: The Effect of Fuel Oil Chemistry on the Stability of Coal-Oil Dispersions. *Colloids and Surfaces*, 16(1985), p.103-116.
- (204) Neumann, H.J.: Ober die Grundlagen des Haftens von Bitumin an Mineralstoffen. *Bitumin*, 8, 1971, p.238-240.
- (205) Viola, M.A. ;-Botsaris, G.D. ;Glazman, Y.M.: An Investigation of the Hydrophilic/Oleophilic Nature of various Coals. *Colloide and Surfaces*, 3(1981), p.159-171.
- (206) Lan, T.N.; Dupas, M.: Le Granulometre a Laser. *Bull. Liaison Labo. P. et Ch.*, 68, Nov.-Dec. 1973, p.17-22.
- (207) Giacoman, G.: Untersuchung der Homogenitat und des Sedimentationsverhaltens hochkonzentrierter Kohle-dl-Dispersionen. *Studienarbeit*. 1988. TU Clausthal.
- (208) Gracia, S.: Mezclas Carbon y Fuel-Oil (COM). *Energia*. Mayo-Junio, 1983, p.87-95.

## 12. Anexo

### 12.1 Indicaciones para el diseño del Reactor.

Ambos procesos, Craqueo térmico e Hidrocraqueo térmico pueden realizarse con Reactores tipo Horno Remojador y Columna de burbujas.

Para diseñar el Reactor del tipo Horno-Remojador se necesitan las medidas del tubo y el número de pasos (182). Con esto se puede calcular el factor de remojado y el craqueo por paso dependientes del flujo calórico. El esclamiento o el crecimiento de un horno (183) dependen de los siguientes factores:

1. Aerodinámica del horno,
2. Geometría de la llama,
3. Comportamiento del Combustible,
4. Transferencia de calor,
5. Cambio físico y químico del material a tartar,
6. Flujo de materiales derritidos,
7. Flujo de agua de enfriamiento,
8. Comportamiento de los materiales resistentes al fuego,

Para incrementar la longitud de la tubería de craqueo, la llamada Serpentín de Craqueo, se emplea el tiempo de residencia (184).

En el caso del hidrocraqueo térmico, se emplean los reactores del tipo columna de burbujas (123), cuando se requieren altos tiempos de residencia para obtener un rendimiento dado (126). Se prefieren columnas de platos para altos valores de transferencia y gran espacio de gas. Para el diseño de reactores juegan un rol importante los siguientes factores:

- Dinámica de burbujas,
- Retención de Gas,
- Interfase Gas-Líquido,
- Transferencia de calor,
- Dispersión,
- Régimen de Flujo.

Parámetros importantes son:

- Coeficientes de transferencia de masa (186),
- Distribuidor de Platos (187),
- Retromezcla (188) .

Con referencia a la dinámica de fluidos para materiales con baja viscosidad (189), se puede determinar el comportamiento de transferencia de masa con mediciones de retención de gas. El escalamiento de Reactores de columna de burbuja (190) está influenciado principalmente por la dispersión de gas y de líquido, la transferencia de masa gas-líquido y el régimen de flujo.

### **12.2 Mezclas Carbón-Petróleo como posible material prima para procesos térmicos.**

La hidrogenación catalítica de mezclas carbón-petróleo ha sido ya investigada anteriormente. En los últimos tiempos ha habido una variedad de investigaciones sobre otros tipos de conversión de estas mezclas: Craqueo Catalítico (191, 192, 193), Viscoreducción (194). También algunos sólidos pueden servir como adsorbentes para desmetalización y descarbonización (195). Este rol puede ser tomado también por el carbón. Más aún, hay la posibilidad de incorporar componentes metálicos en el carbón (Proceso Veba Kombi). La separación de sólidos luego del proceso se logra por desasfaltado con solventes (194, 196).

Por los motivos mencionados anteriormente se prepararon en este trabajo mezclas estables Carbón-Petróleo.

Sólo la mezcla Carbón-Agua-Petróleo proveniente de la recuperación de lavado de carbón o depósitos antiguos por aglomeración del Petróleo puede ser competitiva con el precio del petróleo (197).

Las mezclas son homogéneas, pueden ser bombeadas y se pueden dispersar por toberas. La dispersión de las suspensiones de carbón depende de los siguientes factores:

Densidad, Tamaño, Concentración, Propiedades de Superficie (naturaleza hidrofílica), Carga Superficial (Potencial Zeta), Morfología del Carbón, Densidad y Tipo de líquido.

Con pequeñas concentraciones se cumple la ley de Stokes; con concentraciones mayores hay por el contrario interacciones entre las partículas (flóculos).

De acuerdo a Rowell et al. (198) una mezcla Carbón-Petróleo estable es una dispersión de carbón en Petróleo. Ésta se asemeja a una red con estructura y propiedades de flujo determinadas por la interacción entre partículas. La adición de agua mejora la estabilidad por formación de puentes de agua.

La influencia de las propiedades del Petróleo se investigó en relación a la Oleofilicidad del Carbón (199). También la tendencia de los Asfaltenos a flocular (200) es importante, por lo que los Asfaltenos de la Viscoreducción se usan como estabilizantes (201). Una relación dada de Asfaltenos a resinas (con NaOH) causa una Buena estabilidad de la mezcla Carbón-Petróleo (202).

Para líquidos puros sube la sedimentación del Carbón con mayor tensión superficial (203). Para Petróleo es muy importante la composición, en especial el contenido y origen de los Asfaltenos. Ángulos de contacto pequeños significan que la agregación de partículas de carbón disminuirá por algunos componentes del Petróleo. En Petróleos con bajos valores de Xileno (medición de la solubilidad de los Asfaltenos en dependencia con la aromaticidad del solvente) la superficie del Carbón puede adsorber Asfaltenos y Maltenos con lo que la mezcla se estabiliza.

Debido a la complejidad de los fenómenos en esta mezcla se probaron 40 Tensioactivos (solubles en agua y en Petróleo). Se midió la tensión superficial para diferentes concentraciones y los menores valores se compararon con otros Tensioactivos. Con siete de estos Tensioactivos escogidos de esta forma se determinó su temperatura de inversión de fase y su tensión interfacial con agua. Para otros cinco Tensioactivos se encontró los menores valores de temperatura de tensión interfacial.

Ya que la tensión superficial de la solución Petróleo-Tensioactivo y el ángulo de contacto Carbón/(Petróleo+Tensioactivo) reproducen la tensión interfacial entre Carbón y Petróleo + Tensioactivo, se determinó también el ángulo de contacto. Adicionalmente se determinó la Oleofilicidad del Carbón por conductividad eléctrica (el carbón es en este caso hidrofílico (205) y la distribución de

tamaño de partícula del Carbón (0.90-175  $\mu\text{m}$ ,  $X_{\text{medio}} = 48.99 \mu\text{m}$  diámetro de partícula) y las gotas para dos emulsiones con Tensioactivos solubles en agua, emulsiones petróleo en agua (Mezcla 102:  $X_{\text{medio}} = 32.4 \mu\text{m}$ , 103:  $X_{\text{medio}} = 48.89 \mu\text{m}$  tamaño de gota) por medio de difracción laser (206).

En la Tabla 15 se encuentra un resumen de las pruebas con Tensioactivos, donde el Petróleo es el medio de dispersión, es decir Petróleo sin Resinas und Asfaltenose.

Tabla 15: Resumen de las pruebas con Tensioactivos.

Tensio Activo	% peso	Tensión Sup (dinas/cm)	Soluble	Tensión Int (dinas/cm)	T °C	PIT	Tensión Int (dinas/cm)	Ángulo Cont (70 °C)
102	0.19	48.7	Agua	6.3	82.00	8.4	161	
103	0.10	51.1	Agua	4.5	79.91	8.3	166	
201	0.27	38,3	Pet.	19,8	---	---	165	
206	0.54	39,3	Pet.	15.3	---	---	163	
210	0.04	35.0	Pet.	19.1	---	---	162	
212	0.38	36.2	Pet.	19.1	67.78	17.8	172	
214	0.18	33.6	Pet.	4.2	83.97	8.5	172.5	
216	0.36	24.7	Pet.	4.9	83.28	4.0	167	
217	0.16	23.5	Pet.	13.3	76.79	16.8	172	
219	0.69	38.6	Pet.	14.2	74.21	7.6	169	
230	0.97	45.7	Pet.	4.5	---	---	172	
231	0.02	36.8	Pet.	20.7	---	---	170	

Die oben angegebenen Tenside haben folgende Zusanunensetzung:

102. Softigen 767 - Glicérico parcialmente acondicionado como soluble en agua, mezcla de ácidos grasos de plantas, naturales, saturados, con números pares de largo de cadena C8-C12. La hidrofiliidad se obtuvo por inclusión de una cantidad dada de Óxido de etileno. PEG-6-Glicéridos Caprílico/Cáprico. Dynamit Nobel.
103. Rewopal HV9 - Nonilfenolpoliglicoléter con nueve moles de óxido de etileno. R-Ph-O-(CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-O)<sub>n</sub>-H.
201. UOP-Polyflow-100 - Polímero Amínico con alto peso molecular en un solvente de hidrocarburos aromáticos. UOP Inc.
206. Drew 5200 - dispersa sólidos y emulsion agua. Mezcla concentrada de solventes orgánicos activos superficialmente y medios de dispersión y de red, así como emulsionantes. Drew Ameroid Deutschland GmbH.

210. Arquad 2HT/75 - Sal amónica cuaternaria. Grasa deshidrogenada con cloruro de amonio. HLB = 9.7, Akzo Chemie.
212. Dresser VG-69 - Bentonita tratada orgánicamente. Dresser Inc.
214. Eumulgin 365 - Mezcla de emulsionantes no iónicos y electroneutrales. Henkel.
216. Lilamuls EM 33 - Poliamina de cadena larga. Kenobel GmbH.
217. Ethomeen TO/12 - Amina etoxilada. Bis (2-hidroxietyl) Oleico/Oleilamina- HLB = 9.7. Akzo Chemie.
219. Nutrooil DA-12 - Dialquil sulfosuccinato de sodio. Nutro International Inc.
230. Ca-Petronate - Sulfonato de Calcio. Witco B.V.
231. Sulfonate TRS-18 - Sulfonato de Sodio. Witco B.V.

Ya que el tipo de agitación es muy importante se determinó como mínimo de agitación: 117.8  $\text{min}^{-1}$ . Las pruebas se realizaron debido a razones experimentales a 400  $\text{min}^{-1}$  (207). Para todas las mediciones se determinó la diferencia de concentraciones relativa (RKD) entre la parte superior e inferior del recipiente (toma de prueba con tubo y vacío a diferentes alturas).

$$\text{RKD} = (\text{Carbón abajo} - \text{Carbón arriba}) / (\text{Carbón abajo})$$

Carbón en % peso.

Es wurden atmospherischer D SchwerSl, Boscan SchwerSl u die Wirkung von Wasser (6%)

La concentración de carbón se calculó por mediciones de densidad con la concentración de carbón (208).

Tabla 16: Resultados de la estabilidad de Mezclas Carbón-Petróleo

Petróleo	Estabilidad de Asfaltenos (105) (ml Ester Et AcAc)	Tensioactivo	RKD (%)
Residuo Destil atm Kuwait	44.6	212	4.77
		212(a)	5.85
Petróleo Pesado Laguna	43.7	230	0.50
		219	10.37
Residuo Viscoreducción	30.5	219	1.39
Petróleo Pesado Boscan	36.0	219	27,31

Se empleó para todas las pruebas Carbón bituminoso con 84 % Vitrinita, 0,6504 de Reflexión de la Vitrinita, C % = 83.5, H % = 5.5, Volátiles % = 36.7, Tamaño de partícula  $X_{medio}$  = 48.99  $\mu$ m.

### 12.3

Tabla I: Masa de partícula relativa media, viscosidad y análisis elemental del Petróleo Producto;

A: Craqueo Térmico

Al: Petróleo Kuwait: (Ni+V= 74,4 mg/kg; M=597; Ni=17,18 mg/kg;  
V=57,21 mg/kg; C=83,47 %; H=10,50 %;  
S=61459,4 mg/kg; H/C=1,49;  $\eta$  =1355,5 mPa-s)

T °C	t min	H % peso	C % peso	H/C	S mg/kg	M	$\eta$ mPa-s	Ni mg/kg	V mg/kg	Ni+V mg/kg
400	20	11,21	83,06	1,61	39314,5	575	154,3	10,54	32,34	42,88
400	40	11,12	83,20	1,59	36555,7	488	140,4	7,05	32,65	39,70
400	80	11,10	83,56	1,58	34799,3	468	105,8	6,78	29,41	36,19
400	120	10,95	83,21	1,57	33051,9	354	58,9	5,52	25,19	30,71
425	20	10,84	83,81	1,54	33162,2	362	41,0	3,75	18,60	22,35
425	40	10,93	83,65	1,56	33969,6	350	27,9	3,97	14,12	18,09
425	80	11,12	83,69	1,58	31992,4	338	17,3	3,00	14,92	17,92
425	120	10,69	83,97	1,51	29386,7	297	9,9	2,08	7,65	9,73
450	0				41863,1			12,15	33,19	45,34
450	20	10,82	83,67	1,54	32119,3	353	18,58	2,49	9,78	12,27
450	40	10,67	83,83	1,51	32214,3	351	15,3	1,95	7,22	9,17
450	80	9,93	83,76	1,41	31835,1	317	14,3	1,76	6,68	8,44
450	120	9,21	83,77	1,31	28630,2	309	8,9	0,90	2,20	3,10

Al: Petróleo Desasfaltado Kuwait: (Ni+V= 24,12 mg/kg; M=592; Ni=5,95; V=18,17; C=83,64 %;  
H=10,76%; S=55502,7; H/C=1,53;  $\eta$  =429,2 mPa-s)

T °C	t min	H % peso	C % peso	H/C	S mg/kg	M	$\eta$ mPa-s	Ni mg/kg	V mg/kg	Ni+V mg/kg
400	20	11,07	82,27	1,58	37618,7	453	108,1	3,18	13,77	16,95
400	40	11,05	83,66	1,57	36501,2	427	73,6	2,99	11,42	14,41
400	80	10,96	83,72	1,56	36632,4	420	55,4	2,94	12,39	15,33
400	120	10,94	83,71	1,56	35508,3	391	38,0	2,99	12,06	15,05
425	20	10,84	83,69	1,54	36536,8	404	37,2	3,17	10,74	13,91
425	40	10,63	83,54	1,51	35359,4	347	24,3	2,83	9,55	12,38
425	80	10,57	83,89	1,50	34317,1	341	15,7	2,39	5,07	7,46
425	120	10,40	83,78	1,48	32799,7	325	9,9	1,10	3,37	4,97
450	20	10,58	85,28	1,48	29001,2	324	15,7	1,16	6,82	7,98
450	40	10,26	84,50	1,44	29206,8	302	9,2	1,42	5,69	7,11
450	80	9,43	85,03	1,32	27117,9	283	8,4	0,75	3,17	3,92
450	120	8,67	84,67	1,22	28088,5	270	7,4	0,61	2,64	3,25

B: Craqueo Térmico

B1: Petróleo Laguna: (Ni+V= 470,78 mg/kg; M=534; Ni=58,00 mg/kg;  
V=412,78 mg; C=84,80 %; H=10,74%;  
S=37730,8 mg/kg; H/C=1,53;  $\mu$  =1,923 mPa-s)

T °C	t min	H % peso	C % peso	H/C	S mg/kg	M	$\mu$ mPa-s	NI mg/kg	V mg/kg	Ni+V mg/kg
400	20	10,29	84,65	1,45	32983,0	491	542,50	43,29	298,24	344,53
400	40	10,61	82,39	1,53	31772,9	439	348,20	42,25	296,76	339,01
400	80	10,87	83,85	1,54	30656,0	437	252,65	41,72	292,00	333,72
400	120	10,69	84,22	1,51	28982,2	355	43,05	18,79	137,51	156,30
425	20	10,84	83,61	1,54	28544,6	400	55,90	24,74	174,47	199,21
425	40	10,46	84,83	1,47	28963,6	378	36,60	19,13	137,53	156,66
425	80	10,57	84,96	1,48	29687,1	352	7,82	6,20	45,83	52,03
425	120	10,45	84,97	1,46	28698,6	276	7,69	5,41	37,68	43,09
450	0				33510,2			51,97	86,71	138,68
450	20	10,09	84,61	1,42	32063,0	321	18,91	10,96	76,60	87,56
450	40	9,91	85,34	1,38	31910,4	319	9,21	9,26	62,87	72,13
450	80	9,34	85,33	1,30	32853,5	295	7,24	5,30	34,78	40,08
450	120	10,47	84,70	1,47	32241,9	267	5,63	3,10	22,88	25,98

B2: Petróleo Desasfaltado Laguna: (Ni+V= 144,63 mg/kg; M=545; Ni=12, 15 mg/kg;  
V=122,48 mg/kg; C=83,30 %; H=10,82 %;  
S=36117 mg/kg; H/C=1,57;  $\mu$  =520 mPa-s)

T °C	t min	H % peso	C % peso	H/C	S mg/kg	M	$\mu$ mPa-s	NI mg/kg	V mg/kg	Ni+V mg/kg
400	20	11,14	85,49	1,55	30533,2	398	92,39	10,11	85,91	96,02
400	40	11,12	84,56	1,56	29737,7	380	61,42	8,86	80,16	89,02
400	80	10,97	85,21	1,53	29117,0	369	39,69	8,49	74,52	83,01
400	120	10,91	84,81	1,53	29012,1	347	40,63	5,00	50,96	55,96
425	20	11,06	85,58	1,54	29591,5	318	33,16	7,05	59,80	66,85
425	40	10,56	83,17	1,51	28944,1	311	23,06	4,99	35,22	39,71
425	80	10,37	85,59	1,44	28217,6	277	20,42	2,87	32,14	35,01
425	120	10,19	85,77	1,41	25620,0	66	5,53	2,67	18,18	20,85
450	20	10,21	85,67	1,42	30395,8	321	7,60	3,66	25,86	29,52
450	40	4,94	85,78	1,38	31366,3	296	7,34	2,35	16,06	18,41
450	80	9,65	85,53	1,34	29737,8	293	4,13	1,47	10,35	11,82
450	120	9,52	85,67	1,32	29059,9	287	2,55	1,13	8,93	10,06

C: Hidrocraqueo Térmico

C1: Petróleo Kuwait: (Ni+V= 74,4 mg/kg; M=597; Ni=17,19 mg/kg;  
V=57,21 mg/kg; C=83,47 %; H=10,30 %;  
S=61459,4 mg/kg; H/C=1,49;  $\mu$  =1355,5 mPa-s)

T °C	t min	H % peso	C % peso	H/C	S mg/kg	M	$\mu$ mPa-s	NI mg/kg	V mg/kg	Ni+V mg/kg
400	20	10,98	83,03	1,57	34885,2	527	364,4	13,62	55	69,33
400	40	10,78	82,46	1,56	34495,9	488	237,6	13,58	56	70,05
400	80	10,78	82,45	1,56	33403,5	436	98,70	12,52	55	67,61
400	120	10,69	81,92	1,55	33328,0	429	56,24	10,35	46	56,60
425	20	10,56	81,96	1,53	34745,6	419	47,37	10,38	46,66	57,04
425	40	10,72	83,00	1,54	32972,0	346	21,26	6,89	3,69	42,58
425	80	11,02	84,53	1,55	28071,7	296	9,34	2,55	13,26	15,81
425	120	10,62	82,81	1,53	28126,4	283	7,12	1,63	7,74	9,37
450	0				28933,9			10,82	12,92	23,74
450	20	10,60	84,46	1,49	28699,4	350	11,63	2,38	11,57	13,15
450	40	10,22	84,59	1,44	28910,7	283	10,80	1,26	6,31	7,57
450	80	9,32	84,77	1,31	28982,6	232	5,72	0,87	3,35	4,22
450	120	8,67	85,34	1,21	27663,8	244	6,12	0,68	2,62	3,30

C2: Petróleo Desasfaltado Kuwait: (Ni+V= 24,12 mg/kg; M=595; Ni=5,95 mg/kg; Kuwait  
V=18,17 mg/kg; C=83,64 %; H=10,76 %;  
S=55502,7 mg/kg; H/C=1,53;  $\mu$  =429,2 mPa-s)

T °C	t min	H % peso	C % peso	H/C	S mg/kg	M	$\mu$ mPa-s	NI mg/kg	V mg/kg	Ni+V mg/kg
400	20	11,09	82,73	1,60	33751,0	452	141,95	3,87	18,62	22,49
400	40	11,06	82,81	1,59	33480,9	393	91,27	3,60	18,56	22,16
400	80	10,99	82,83	1,58	32359,1	361	48,74	3,19	17,82	21,01
400	120	10,85	82,16	1,57	31250,1	340	34,08	3,05	16,54	19,59
425	20	10,96	83,37	1,56	32107,0	362	31,70	3,18	18,17	21,35
425	40	10,85	83,82	1,54	31120,2	325	21,37	2,52	15,20	17,72
425	80	10,84	84,71	1,52	29320,7	320	10,74	1,64	8,47	10,11
425	120	10,69	84,65	1,50	29647,6	322	8,22	1,30	4,86	6,16
450	20	10,58	84,79	1,49	27647,5	310	15,47	1,48	6,95	8,43
450	40	10,23	85,12	1,43	26225,7	288	9,76	0,90	3,01	3,91
450	80	9,19	84,16	1,30	27455,9	286	7,31	0,65	2,32	2,97
450	120	8,67	84,07	1,22	26462,4	284	6,44	0,60	2,06	2,66

D: Hidrocraqueo Térmico

D1: Petróleo Laguna: (Ni+V= 474,78 mg/kg; M=534; Ni=58,00 mg/kg; V=412,78 mg/kg;  
C=84,30 %; H=10,74 %;  
S=37730,8 mg/kg; H/C=1,53;  $\mu$ =1,923 mPa-s)

T °C	t min	H % peso	C % peso	H/C	S mg/kg	M	$\mu$ mPa-s	NI mg/kg	V mg/kg	Ni+V mg/kg
400	20	10,82	84,39	1,53	32983,0	491	542,50	43,29	298,24	344,53
400	40	10,74	84,62	1,51	31772,9	439	348,20	42,25	296,76	339,01
400	80	10,68	85,07	1,49	30656,0	437	252,65	41,72	292,00	333,72
400	120	10,96	85,36	1,53	28982,2	355	43,05	18,79	137,51	156,30
425	20	10,96	83,37	1,50	24991,6	332	50,23	20,94	217,80	238,74
425	40	10,85	83,82	1,51	22115,3	277	29,50	10,13	104,72	114,85
425	80	11,84	84,71	1,47	23124,9	273	9,95	6,29	66,57	72,86
425	120	10,69	84,65	1,47	23603,7	270	7,01	4,46	42,47	46,93
450	0				24059,7			29,42	105,4	134,82
450	20	10,13	84,71	1,42	22578,6	286	9,34	4,98	53,06	58,04
450	40	9,49	82,18	1,37	21393,6	280	7,05	2,51	24,82	27,33
450	80	9,26	85,76	1,28	22085,8	233	7,33	1,40	13,74	15,14
450	120	8,46	83,31	1,21	22463,1	267	7,72	1,91	18,27	20,18

D2: Petróleo desasfaltado Laguna: (Ni+V= 144,63 mg/kg; M=545; Ni=12,15 mg/kg; V=132,48 mg/kg; C=83,30 %; H=10,82 %; S=36117,7 mg/kg; H/C=1,57;  $\mu$  =520 mPa-s)

T °C	t min	H % peso	C % peso	H/C	S mg/kg	M	$\mu$ mPa-s	NI mg/kg	V mg/kg	Ni+V mg/kg
400	20	11,23	84,73	1,58	24347,6	380	108,80	9,69	126,04	135,73
400	40	11,17	84,74	1,57	23653,0	349	67,98	9,91	127,48	137,39
400	80	11,14	85,27	1,55	23716,0	346	46,89	9,93	128,35	138,28
400	120	11,11	85,45	1,55	22842,2	320	27,09	9,36	121,75	131,11
425	20	10,87	84,10	1,54	23637,8	313	28,17	9,65	129,06	138,71
425	40	10,80	84,50	1,52	22814,4	291	14,36	8,28	112,88	121,16
425	80	10,47	84,27	1,48	22495,3	243	11,65	7,50	93,02	100,52
425	120	10,04	82,03	1,46	22177,2	237	5,37	2,49	28,44	30,93
450	20	9,58	80,34	1,42	25394,2	335	8,85	3,28	36,75	40,03
450	40	9,90	85,05	1,38	24239,5	322	7,51	1,78	18,77	20,55
450	80	9,33	85,68	1,30	23746,8	304	7,43	0,97	10,80	11,77
450	120	8,38	85,40	1,17	22711,5	239	7,01	1,12	8,86	9,98

E: Influencia de la Presión

E1: Petróleo Kuwait: (M=97; Ni=17,19 mg/kg; V=50,21 mg/kg; C=83,47 %; H=10,30 %; S=61459,4 mg/kg; H/C=1,47)

T °C	t min	H % peso	C % peso	H/C	Presión fría H2 (bar)	S mg/kg	M	NI mg/kg	V mg/kg	Ni+V mg/kg
450	40	10,67	83,06	1,51	0	33969,6	351	1,95	7,22	9,17
450	40	10,15	85,80	1,41	38	32754,6	320	1,50	7,10	8,60
450	40	10,22	84,59	1,44	68	28910,7	283	1,26	6,31	7,57
450	40	10,75	83,51	1,53	108	33400,2	372	1,39	7,67	9,06
450	40	10,75	83,92	1,53	138	36300,3	338	1,60	4,18	5,78

E2: Petróleo Laguna: (M=534; Ni=58,00 mg/kg; V=412,78 mg/kg; C=84,80 %; H=10,74 %; S= 37730,8 mg/kg; H/C=1,53)

T °C	t min	H % peso	C % peso	H/C	Presión fría H2 (bar)	S mg/kg	M	NI mg/kg	V mg/kg	Ni+V mg/kg
450	40	9,91	85,34	1,38	0	31910,4	319	9,26	62,87	72,13
450	40	9,73	84,66	1,37	38	29814,2	298	6,18	34,73	40,91
450	40	9,49	82,18	1,37	68	21393,6	286	2,51	24,82	27,33
450	40	10,39	84,67	1,46	108	27296,1	402	3,99	28,57	32,56
450	40	10,53	83,82	1,49	138	25678,1	261	3,90	23,91	27,81

F: Hidrocraqueo Térmico de Resinas

F1: Resina Kuwait (M=786; C=82,92 %; H=9,38 %; H/C=1,37)

T °C	t min	H % peso	C % peso	H/C	Presión fría H2 (bar)	S mg/kg	N	NI mg/kg	V mg/kg	Ni+V mg/kg
450	40	11,30	82,18	1,66	68	32101,9	361	6,63	16,15	22,78

F2: Harze Laguna (M=845; C=84,50 %; H=10,03 %; H/C=1,41)

T °C	t min	H % peso	C % peso	H/C	Presión fría H2 (bar)	S mg/kg	N	NI mg/kg	V mg/kg	Ni+V mg/kg
450	40	11,45	81,24	1,68	68	33840,3	370	5,70	19,20	24,90

G: Hidrocraqueo Térmico de Asfaltenos

G1: Asfaltenos Kuwait (M=4390; Ni=94,4 mg/kg; C=83,97 %  
H=8,25 %; H/C=1,17; V=250 mg/kg; S=6,70 %)

T	t	H	C	H/C	Presión fría H2 (bar)	S	N	NI	V	Ni+V
°C	min	% peso	% peso			mg/kg		mg/kg	mg/kg	mg/kg
400	40	9,02	81,73	1,34	68	60647,4	758	90,24	207,11	297,35
425	40	10,49	81,38	1,56	68	37226,4	424	14,96	39,28	54,24
450	40	10,35	83,15	1,51	68	42221,3	307	15,34	28,68	44,02

G2: Asfaltenos Laguna (M=7779; Ni=405 mg/kg; C=83,88 %;  
H=7,98 %; H/C=1,15; V=2691 mg/kg; S=5,63 %)

T	t	H	C	H/C	Presión fría H2 (bar)	S	N	NI	V	Ni+V
°C	min	% peso	% peso			mg/kg		mg/kg	mg/kg	mg/kg
400	40	11,29	83,51	1,64	68	28902,0	390	36,83	250,99	287,82
425	40	10,87	82,87	1,59	68	28342,7	307	15,83	105,90	121,73
450	40	8,87	83,27	1,29	68	42221,3	315	49,95	306,35	356,30

Tabla II: Constituyentes coloidales y tipos de hidrocarburos del Petróleo Producto.

A: Craqueo Térmico  
A1: Petróleo Kuwait: (Asfaltenos 9,75 %; Maltenos 90,25 %;  
Saturados 20,79 %; Aromáticos 35,99 %;  
Resinas 33,47 %)

T °C	t min	Balance de concordancia %	Asfaltenos %	Maltenos %	Gas %	Coque %	Saturados %	Aromáticos %	Resinas %	Pet. - 200°C %
400	20	97,52	3,58	93,92	0,59	1,91	26,26	53,67	13,98	2,12
400	40	97,46	4,35	92,81	0,61	2,23	23,45	46,47	22,89	2,49
400	80	98,75	5,44	90,98	0,72	2,86	22,32	41,83	26,83	4,38
400	120	100,45	6,01	89,81	1,23	2,94	18,68	41,55	29,58	10,16
425	20	96,03	3,69	91,50	0,66	4,16	14,57	36,29	40,63	2,97
425	40	98,46	5,78	88,13	1,06	5,03	15,86	34,14	38,13	8,51
425	80	95,67	2,61	90,24	1,86	5,29	9,94	26,66	53,64	9,64
425	120	96,11	2,15	85,16	2,05	10,64	8,13	25,80	51,22	11,51
450	0		7,25			1,28				
450	20	95,43	3,99	88,64	2,08	5,28	9,72	30,37	48,55	21,15
450	40	95,66	2,95	81,21	3,31	12,53	6,97	27,82	46,41	21,81
450	80	97,51	2,72	73,38	4,98	18,91	5,58	25,94	41,85	25,04
450	120	95,49	1,57	61,95	5,26	31,22	1,81	23,71	36,42	27,21

A2: Petróleo Kuwait desasfaltado (Asfaltenos 0,86 %;  
Maltenos 99,14 %;  
Saturados 26,98 %;  
Aromáticos 40,56 %;  
Resinas 31,60 %)

T °C	t min	Balance de concordancia %	Asfaltenos %	Maltenos %	Gas %	Coque %	Saturados %	Aromáticos %	Resinas %	Pet. - 200°C %
400	20	98,34	1,68	97,41	0,29	0,62	23,23	37,67	36,51	2,41
400	40	98,20	1,80	96,98	0,46	0,74	20,49	44,92	31,57	2,66
400	80	89,01	1,94	96,53	0,60	0,92	21,98	45,61	28,93	3,72
400	120	100,28	2,60	95,02	0,85	1,53	18,60	48,13	28,28	6,15
425	20	97,17	2,77	95,95	0,62	0,66	17,15	36,41	42,39	6,36
425	40	98,11	3,28	94,97	0,91	0,84	15,88	37,26	41,83	10,15
425	80	100,02	3,74	92,35	1,25	2,66	9,99	33,94	48,41	18,26
425	120	98,53	2,64	90,27	1,98	5,11	7,68	29,16	53,43	27,01
450	20	98,69	1,66	88,18	2,49	7,68	14,21	26,70	47,27	23,92
450	40	100,88	2,49	81,99	3,90	11,63	10,07	27,27	44,65	25,14
450	80	99,46	1,05	72,38	5,07	21,50	9,58	26,04	36,76	32,80
450	120	97,12	0,95	70,39	6,05	22,61	9,79	33,05	27,55	47,72

E: Influencia de la Presión.

E1: Petróleo Kuwait 450 °C

P bar	t min	Balace de concordancia %	Asfalte nos %	Maltenos %	Gas %	Coque %	Saturados %	Aromáticos %	Resinas %	Pet. - 200°C %
0	40	95,66	2,95	81,21	3,31	12,53	6,97	27,82	46,41	21,81
38	40	97,24	2,84	84,49	1,82	10,85	3,62	29,30	51,57	25,90
68	40	98,12	2,78	86,27	0,99	9,96	3,99	29,72	52,55	29,13
108	40	99,00	2,61	88,25	1,47	7,67	4,46	26,40	57,38	27,98
138	40	100,40	2,09	90,16	1,12	6,62	4,82	24,82	60,52	27,73

E2: Petróleo Laguna 450 °C

P bar	t min	Balace de concordancia %	Asfalte nos %	Maltenos %	Gas %	Coque %	Saturados %	Aromáticos %	Resinas %	Pet. - 200°C %
0	40	95,47	2,79	78,97	3,18	15,06	12,01	32,91	34,05	26,24
38	40	98,79	1,69	83,13	1,98	13,20	11,03	33,32	38,78	23,85
68	40	99,41	1,78	85,25	0,91	12,05	9,89	33,06	42,30	21,96
108	40	96,83	2,69	86,69	1,15	9,47	4,43	26,95	55,31	26,88
138	40	97,75	1,40	89,46	1,27	7,97	4,07	23,08	62,30	26,46

F: Hidrocraqueo Térmico de Resinas,

F1: Resina Kuwait 68 bar H2 frío

T °C	t min	Balace de concordancia %	Asfaltenos %	Maltenos %	Gas %	Coque %	Saturados %	Aromáticos %	Resinas %
400	20	96,80	2,92	94,31	0,24	2,53	252,50	32,51	39,30

F2: Resinas Laguna 68 bar H2 frío

T °C	t min	Balace de concordancia %	Asfaltenos %	Maltenos %	Gas %	Coque %	Saturados %	Aromáticos %	Resinas %
450	40	97,47	2,17	94,56	0,26	3,01	21,93	28,21	44,42

G: Hidrocraqueo Térmico de Asfaltenos

G1: Asfaltenos Kuwait 68 bar H2 frío

T °C	t min	Balace de concordancia %	Asfaltenos %	Maltenos %	Gas %	Coque %	Saturados %	Aromáticos %	Resinas %
450	40	99,18	27,21	66,21	0,13	6,46	10,34	40,27	15,60
450	40	95,18	6,78	72,65	0,34	20,22	10,82	22,53	39,30
450	40	96,50	2,85	57,06	1,48	38,60	1,43	11,28	44,35

G2: Asfaltenos Laguna 68 bar H2 frío

T °C	t min	Balace de concordancia %	Asfaltenos %	Maltenos %	Gas %	Coque %	Saturados %	Aromáticos %	Resinas %
450	40	95,56	3,73	50,65	0,88	44,73	16,84	7,46	26,35
450	40	97,20	1,17	46,49	1,60	50,75	9,55	7,49	29,44
450	40	101,40	4,13	41,10	2,51	52,26	5,95	11,98	23,17

Tabla II: Constituyentes coloidales y tipos de hidrocarburos del Petróleo Producto.

A: Craqueo Térmico

A1: Petróleo Kuwait: (Asfaltenos 9,75 %; Maltenos 90,25 %; Saturados 20,79 %; Aromáticos 35,99 %; Resinas 33,47 %)

T °C	t min	Balace de concordancia %	Asfaltenos %	Maltenos %	Gas %	Coque %	Saturados %	Aromáticos %	Resinas %	Pet. - 200°C %
400	20	97,52	3,58	93,92	0,59	1,91	26,26	53,67	13,98	2,12
400	40	97,46	4,35	92,81	0,61	2,23	23,45	46,47	22,89	2,49
400	80	98,75	5,44	90,98	0,72	2,86	22,32	41,83	26,83	4,38
400	120	100,45	6,01	89,81	1,23	2,94	18,68	41,55	29,58	10,16
425	20	96,03	3,69	91,50	0,66	4,16	14,57	36,29	40,63	2,97
425	40	98,46	5,78	88,13	1,06	5,03	15,86	34,14	38,13	8,51
425	80	95,67	2,61	90,24	1,86	5,29	9,94	26,66	53,64	9,64
425	120	96,11	2,15	85,16	2,05	10,64	8,13	25,80	51,22	11,51
450	0		7,25			1,28				
450	20	95,43	3,99	88,64	2,08	5,28	9,72	30,37	48,55	21,15
450	40	95,66	2,95	81,21	3,31	12,53	6,97	27,82	46,41	21,81
450	80	97,51	2,72	73,38	4,98	18,91	5,58	25,94	41,85	25,04
450	120	95,49	1,57	61,95	5,26	31,22	1,81	23,71	36,42	27,21

A2: Petróleo Kuwait desasfaltado (Asfaltenos 0,86 %; Maltenos 99,14 %; Saturados 26,98 %; Aromáticos 40,56 %; Resinas 31,60 %)

T °C	t min	Balace de concordancia %	Asfaltenos %	Maltenos %	Gas %	Coque %	Saturados %	Aromáticos %	Resinas %	Pet. - 200°C %
400	20	98,34	1,68	97,41	0,29	0,62	23,23	37,67	36,51	2,41
400	40	98,20	1,80	96,98	0,46	0,74	20,49	44,92	31,57	2,66
400	80	89,01	1,94	96,53	0,60	0,92	21,98	45,61	28,93	3,72
400	120	100,28	2,60	95,02	0,85	1,53	18,60	48,13	28,28	6,15
425	20	97,17	2,77	95,95	0,62	0,66	17,15	36,41	42,39	6,36
425	40	98,11	3,28	94,97	0,91	0,84	15,88	37,26	41,83	10,15
425	80	100,02	3,74	92,35	1,25	2,66	9,99	33,94	48,41	18,26
425	120	98,53	2,64	90,27	1,98	5,11	7,68	29,16	53,43	27,01
450	20	98,69	1,66	88,18	2,49	7,68	14,21	26,70	47,27	23,92
450	40	100,88	2,49	81,99	3,90	11,63	10,07	27,27	44,65	25,14
450	80	99,46	1,05	72,38	5,07	21,50	9,58	26,04	36,76	32,80
450	120	97,12	0,95	70,39	6,05	22,61	9,79	33,05	27,55	47,72

B: Craqueo Térmico

B1: Petróleo Laguna: (Asfaltenos 11,41%; Maltenos 88,59%; Saturados 33,36%; Aromáticos 42,18%; Resinas 13,05%)

T °C	t min	Balace de concordancia %	Asfaltenos %	Maltenos %	Gas %	Coque %	Saturados %	Aromáticos %	Resinas %	Pet. - 200°C %
400	20	100,24	6,26	93,28	0,34	0,12	38,27[0,86]	44,04	10,97	1,42
400	40	99,18	5,57	94,02	0,31	0,22	34,83[0,96]	49,08	10,11	3,22
400	80	99,87	5,47	93,92	0,31	0,30	25,23[1,63]	55,50	13,19	6,79
400	120	97,54	4,77	93,49	0,62	1,12	18,15[2,19]	52,89	22,46	9,61
425	20	100,06	5,68	92,53	0,63	1,16	18,69[1,37]	46,01	27,83	11,29
425	40	100,53	3,99	90,60	0,91	4,49	16,08[1,87]	41,22	33,30	13,59
425	80	100,02	2,46	88,39	1,63	7,52	8,73[1,23]	37,65	42,01	22,27
425	120	102,17	1,99	86,67	1,92	9,42	6,31[1,85]	30,08	50,28	22,42
450	0		9,94			3,20				
450	20	95,66	3,57	84,78	1,86	9,79	10,10[2,42]	37,20	37,48	18,85
450	40	95,47	2,79	78,97	3,19	15,06	12,01[1,96]	32,91	34,05	26,24
450	80	95,42	1,60	73,19	4,71	20,50	7,60[4,79]	27,41	38,18	30,88
450	120	96,14	1,12	72,19	4,92	21,78	5,07[4,26]	23,62	43,50	33,98

[ ] Olefinas

B2: Petróleo Laguna desasfaltado (Asfaltenos 0,91%; Maltenos 99,09%; Saturados 41,78%; Aromáticos 45,69%; Resinas 11,63%)

T °C	t min	Balace de concordancia %	Asfaltenos %	Maltenos %	Gas %	Coque %	Saturados %	Aromáticos %	Resinas %	Pet. - 200°C %
400	20	98,90	0,97	98,64	0,32	0,07	40,87[1,31]	50,29	7,47	4,66
400	40	99,79	0,99	98,48	0,43	0,10	34,50[2,66]	51,20	12,78	7,52
400	80	99,18	1,83	97,52	0,52	0,13	37,36[3,53]	53,07	7,10	7,51
400	120	99,03	2,08	96,42	0,78	0,72	33,98[4,74]	55,15	7,29	7,84
425	20	96,01	1,23	97,56	0,92	0,28	21,51[2,07]	54,23	21,82	10,58
425	40	97,16	2,87	95,52	1,28	0,34	17,83[2,28]	43,96	33,73	14,30
425	80	96,43	3,33	92,74	1,85	2,08	17,57[3,52]	43,17	32,01	21,99
425	120	100,59	2,99	90,07	2,94	4,00	9,11[2,87]	36,83	44,13	23,02
450	20	100,38	3,71	90,74	2,15	3,40	17,08[2,13]	37,37	36,28	26,53
450	40	95,97	2,89	85,42	3,37	8,31	18,41[3,54]	31,73	35,28	28,40
450	80	95,43	2,35	77,27	4,23	16,36	17,09[4,45]	25,41	34,77	36,76
450	120	95,93	1,05	75,23	5,20	18,34	15,03[4,41]	19,28	40,92	36,91

[ ] Olefinas

T °C	t min	Balace de concordancia %	Asfaltenos %	Maltenos %	Gas %	Coque %	Saturados %	Aromáticos %	Resinas %	Pet. - 200°C %
400	20	99,85	5,18	93,98	0,54	0,30	28,27	47,51	18,19	1,58
400	40	97,30	6,06	92,92	0,63	0,39	20,84	37,71	34,37	2,91
400	80	100,08	8,23	90,62	0,68	0,47	16,50	32,69	41,43	4,23
400	120	100,21	7,14	91,42	0,72	0,72	16,86	23,22	51,34	5,37
425	20	96,83	6,35	92,87	0,24	0,53	15,62	31,16	46,09	6,63
425	40	98,82	4,33	92,80	0,30	2,56	11,84	28,65	52,31	12,52
425	80	98,17	3,09	92,71	0,42	3,77	10,71	25,52	56,49	21,38
425	120	97,94	2,87	90,77	0,49	5,87	8,97	20,22	61,58	24,21
450	0		6,67			2,90				
450	20	96,12	3,19	90,56	0,60	5,64	13,35	29,65	47,55	23,72
450	40	98,12	2,78	86,27	0,99	9,96	3,99[0,03]	29,72	52,55	29,13
450	80	96,77	2,89	81,25	1,46	14,40	3,02	28,99	49,23	37,64
450	120	96,95	1,72	76,35	2,59	19,33	6,73	31,79	37,82	38,62

[ ] Olefinas

C2: Petróleo Kuwait desasfaltado (Asfaltenos 0,86 %; Maltenos 99,14 %; Saturados 26,98 %; Aromáticos 40,56 %; Resinas 31,60 %)

T °C	t min	Balace de concordancia %	Asfaltenos %	Maltenos %	Gas %	Coque %	Saturados %	Aromáticos %	Resinas %	Pet. - 200°C %
400	20	97,21	1,09	98,75	0,14	0,02	25,91	38,72	34,11	2,01
400	40	98,21	1,83	97,99	0,13	0,05	23,24	40,77	33,98	2,79
400	80	97,28	2,43	97,35	0,16	0,06	23,29	44,01	30,05	5,08
400	120	98,48	2,84	96,71	0,30	0,15	18,60	38,11	39,99	6,38
425	20	98,07	2,46	96,99	0,43	0,11	13,15	35,35	48,49	9,51
425	40	95,83	2,51	96,74	0,45	0,30	12,40	33,70	50,63	14,23
425	80	96,41	3,72	94,34	1,00	0,94	8,95	30,98	54,41	23,92
425	120	95,73	4,43	92,85	0,55	2,17	5,50	29,51	57,84	24,33
450	20	97,06	4,03	93,83	0,50	1,64	8,16	16,48	69,18	26,44
450	40	97,21	3,10	90,96	0,49	5,45	4,98	32,21	53,76	41,61
450	80	96,90	2,45	83,92	2,65	10,98	3,75	30,59	49,58	47,01
450	120	95,25	1,47	81,47	3,02	14,04	3,19	27,74	50,54	48,22

D: Hidrocraqueo Térmico

D1: Petróleo Laguna: (Asfaltenos 11,41%; Maltenos 88,59 %; Saturados 33,36%; Aromáticos 42,18%; Resinas 13,05%)

T °C	t min	Balace de concordancia %	Asfaltenos %	Maltenos %	Gas %	Coque %	Saturados %	Aromáticos %	Resinas %	Pet. - 200°C %
400	20	99,88	2,96	96,91	0,07	0,06	34,89	33,86	28,16	2,37
400	40	96,96	5,37	94,44	0,12	0,06	32,07	36,82	25,55	2,83
400	80	98,02	5,09	94,65	0,18	0,08	30,81	48,01	15,82	2,91
400	120	100,61	3,96	95,44	0,24	0,56	29,89	46,18	19,37	4,97
425	20	96,84	4,62	94,08	0,24	1,06	33,46	23,47	37,15	9,27
425	40	96,12	4,32	91,77	0,35	3,56	19,56	23,41	48,79	9,10
425	80	104,19	3,54	89,35	0,58	6,53	8,38	29,09	51,88	15,38
425	120	98,42	2,78	88,59	0,60	8,03	6,71	25,21	56,67	20,59
450	0		8,56			7,62				
450	20	97,98	2,74	87,30	0,88	9,08	10,66	31,09	45,54	18,09
450	40	99,40	1,78	85,25	0,91	12,05	9,89[0,15]	33,06	42,30	21,96
450	80	102,35	1,71	78,69	2,99	16,61	7,51	32,20	38,98	23,74
450	120	96,23	1,72	75,99	2,92	19,37	4,94	34,35	36,69	29,29

[ ] Olefinas

D2: Petróleo Laguna desasfaltado: (Asfaltenos 0,91%; Maltenos 99,09%; Saturados 41,78%; Aromáticos 45,69 %; Resinas 11,63 %)

T °C	t min	Balace de concordancia %	Asfaltenos %	Maltenos %	Gas %	Coque %	Saturados %	Aromáticos %	Resinas %	Pet. - 200°C %
400	20	100,03	3,21	96,51	0,18	0,10	51,24	42,38	2,88	2,55
400	40	99,89	2,50	97,12	0,22	0,16	48,86	38,53	9,72	4,14
400	80	98,95	1,57	97,99	0,23	0,20	47,12	37,12	13,76	6,12
400	120	99,44	2,02	97,30	0,24	0,45	42,09	50,82	4,39	6,89
425	20	97,94	1,96	97,64	0,29	0,11	35,43	52,39	9,81	7,09
425	40	97,70	2,61	95,92	0,37	1,09	23,94	39,12	32,86	9,02
425	80	95,49	3,01	94,24	0,53	2,22	17,33	33,01	43,89	13,52
425	120	97,55	2,29	92,88	0,74	4,09	5,50	30,10	57,28	19,86
450	20	95,24	3,41	94,03	0,65	1,91	10,50	30,26	53,27	17,17
450	40	96,06	3,14	91,27	0,69	4,90	5,91	31,18	54,17	24,82
450	80	97,77	2,70	85,20	2,62	9,48	3,83	31,63	49,73	31,16
450	120	95,99	2,41	82,28	3,12	12,19	3,07	34,37	44,84	34,28

Ojo este es el último

E: Einflu des Druckes  
 E1: Kuwait 61 450°C

P bar	T Min	Stoffbilanz ubereinstimmung %	Asfaltenos %	Maltenos %	Gas %	Coque %	Saturados %	Aromáticos %	Resinas %	Pet. - 200°C %
0	40	95,66	2,95	81,21	3,31	12,53	6,97	27,82	46,41	21,81
38	40	97,24	2,84	84,49	1,82	10,85	3,62	29,30	51,57	25,90
68	40	98,12	2,78	86,27	0,99	9,96	3,99	29,72	52,55	29,13
108	40	99,00	2,61	88,25	1,47	7,67	4,46	26,40	57,38	27,98
138	40	100,40	2,09	90,16	1,12	6,62	4,82	24,82	60,52	27,73

E2: Petróleo Laguna 450°C

P bar	T Min	Balace de concordancia %	Asfaltenos %	Maltenos %	Gas %	Coque %	Saturados %	Aromáticos %	Resinas %	Pet. - 200°C %
0	40	95,47	2,79	78,97	3,18	15,06	12,01	32,91	34,05	26,24
38	40	98,79	1,69	83,13	1,98	13,20	11,03	33,32	38,78	23,85
68	40	99,41	1,78	85,25	0,91	12,05	9,89	33,06	42,30	21,96
108	40	96,83	2,69	86,69	1,15	9,47	4,43	26,95	55,31	26,88
138	40	97,75	1,40	89,46	1,27	7,97	4,07	23,08	62,30	26,46

F: Hidrocraqueo Térmico de Resinas

F1: Resinas Kuwait 68 bar H2 frío

T (°C)	T Min	Balace de concordancia %	Asfaltenos %	Maltenos %	Gas %	Coque %	Saturados %	Aromáticos %	Resinas %
450	40	96,80	2,92	94,31	0,24	2,53	22,50	32,51	39,30

F2: Resinas Laguna 68 bar H2 frío

T (°C)	T Min	Balace de concordancia %	Asfaltenos %	Maltenos %	Gas %	Coque %	Saturados %	Aromáticos %	Resinas %
450	40	97,47	2,17	94,56	0,26	3,01	21,93	28,21	44,42

G: Hidrocraqueo Térmico de Asfaltenos

G1: Asfaltenos Kuwait 68 bar H2 frío

T (°C)	T Min	Balace de concordancia %	Asfaltenos %	Maltenos %	Gas %	Coque %	Saturados %	Aromáticos %	Resinas %
450	40	99,18	27,21	66,21	0,13	6,46	10,34	40,27	15,60
450	40	95,18	6,78	72,65	0,34	20,22	10,82	22,53	39,30
450	40	96,50	2,85	57,06	1,48	38,60	1,43	11,28	44,35

G2: Asfaltenos Laguna 68 bar H2 frío

T (°C)	T Min	Balace de concordancia %	Asfaltenos %	Maltenos %	Gas %	Coque %	Saturados %	Aromáticos %	Resinas %
450	40	95,56	3,73	50,65	0,88	44,73	16,84	7,46	26,35
450	40	97,20	1,17	46,49	1,60	50,75	9,55	7,49	29,44
450	40	101,40	4,13	41,10	2,51	52,26	5,95	11,98	23,17

Tabla III: Análisis Termogravimétrico, Presiones y Distribución de Hidrógeno del Hidrógeno incorporado para los Petróleos Producto.

A: Craqueo Térmico

A1: Petróleo Kuwait (dG 200=2,0; dG 400=56,0; R 500=7,9; R 800=6,5; SF=0,42; T<sub>Media</sub>°C=597,97)

T (°C)	t (min)	dG 200 (% peso)	dG 400 (% peso)	R 500 (% peso)	R 800 (% peso)	SF	T <sub>Media</sub> (°C)	A T P <sub>n</sub> (bar)	P <sub>E</sub> (bar) frío
400	20	10,8	67,7	11,7	9,6	0,22	531,38	10- 22	5
400	40	13,1	69,8	8,9	7,8	0,33	517,76	10- 26	6
400	80	16,7	74,2	8,3	7,0	0,37	496,96	10- 27	6
400	120	20,7	74,4	7,8	6,7	0,49	481,64	10- 35	8
425	20	29,3	80,2	8,4	6,1	0,63	445,54	22- 48	9
425	40	42,8	83,5	8,2	5,3	0,56	398,10	17- 50	10
425	80	45,6	84,3	8,0	5,3	1,00	389,51	20- 63	13
425	120	52,0	86,5	6,8	5,0	1,39	363,42	19- 87	17
450	20	45,9	82,0	7,4	5,7	1,10	422,89	36- 74	13
450	40	50,8	85,3	6,9	4,0	1,54	365,62	40-118	20
450	80	53,9	87,4	5,3	2,3	2,29	350,69	37-131	23
450	120	66,4	94,2	4,9	2,0	6,78	293,32	40-187	33

A2: Petróleo Kuwait desasfaltado (dG 200=2,6; dG 400=63,7; R 500=7,0; R 800=3,0; SF=0,57; T<sub>Media</sub>°C=523,40)

T (°C)	t (min)	dG 200 (% peso)	dG 400 (% peso)	R 500 (% peso)	R 800 (% peso)	SF	T <sub>Media</sub> (°C)	A T P <sub>n</sub> (bar)	P <sub>E</sub> (bar) frío
400	20	12,5	68,6	10,6	6,3	0,30	537,93	18- 28	8
400	40	15,8	75,7	6,8	4,2	0,55	503,48	18- 35	9
400	80	21,2	80,0	5,5	4,3	0,62	463,31	14- 38	8
400	120	24,6	80,7	7,2	4,8	0,57	454,14	15- 48	11
425	20	24,7	74,8	10,2	9,4	0,45	482,19	26- 50	9
425	40	34,7	83,1	9,0	7,3	0,55	422,87	27- 68	12
425	80	44,4	84,7	8,8	6,5	0,94	389,47	25- 87	16
425	120	50,5	86,1	8,6	7,2	1,25	376,04	25-102	19
450	20	49,7	86,8	6,7	5,2	0,77	373,51	62-124	24
450	40	54,1	86,9	6,0	4,7	1,19	353,04	53-140	24
450	80	59,3	91,2	4,0	2,9	1,64	324,94	57-193	35
450	120	61,8	93,0	3,6	2,8	1,72	311,78	61-212	39

SF = Factor de Estabilidad

SF = Factor de estabilidad

B: Craqueo Térmico

B1: Petróleo Laguna (dG200=14,8; dG400=57,8; R500=9,8; R800=5,5; SF=0,17; T<sub>Media</sub>°C=523,40)

T (°C)	t (min)	dG 200 (Gew.-%)	dG 400 (Gew.-%)	R 500 (Gew.-%)	R 800 (Gew.-%)	SF	T <sub>Mittel</sub> (°C)	bei T P <sub>n</sub> (bar)	kalt P <sub>E</sub> (bar)
400	20	20,6	62,1	16,1	9,8	0,09	580,28	11- 17	4
400	40	21,9	63,4	15,0	9,5	0,11	538,67	11- 24	5
400	80	25,9	66,4	13,0	9,3	0,21	542,47	10- 33	6
400	120	36,6	77,8	11,4	9,3	0,36	463,99	12- 42	8
425	20	36,7	78,2	10,0	8,3	0,39	433,73	22- 45	8
425	40	42,7	79,4	9,5	7,7	0,49	417,60	23- 61	10
425	80	54,2	85,5	7,9	6,5	1,15	368,66	21- 79	14
425	120	58,9	86,5	9,0	7,6	1,41	357,23	21- 91	16
450	20	49,0	81,0	9,4	8,0	0,79	394,41	60-103	17
450	40	54,6	83,6	8,1	7,0	0,69	365,68	57-133	24
450	80	59,5	89,5	5,0	4,3	1,73	339,28	58-168	34
450	120	65,8	91,5	4,6	4,0	2,88	314,33	52-179	35

B2: Petróleo Laguna desasfaltado (dG200=20,0; dG400=65,9; R 500=7,0; R 800=5,5; SF=0,20; T<sub>Media</sub>°C=523,40)

T (°C)	t (min)	dG 200 (Gew.-%)	dG 400 (Gew.-%)	R 500 (Gew.-%)	R 800 (Gew.-%)	SF	T <sub>Mittel</sub> (°C)	bei T P <sub>n</sub> (bar)	kalt P <sub>E</sub> (bar)
400	20	28,5	75,5	6,4	5,2	0,22	456,19	16- 27	5
400	40	32,2	81,5	5,7	4,9	0,32	438,39	16- 29	7
400	80	32,2	79,5	5,2	4,3	0,31	439,36	16- 41	10
400	120	36,2	82,5	5,2	4,3	0,35	421,99	18- 51	12
425	20	42,8	81,3	13,4	8,3	0,26	408,92	28- 69	11
425	40	43,9	83,8	5,8	4,0	0,75	402,84	28- 77	15
425	80	50,8	85,2	6,9	5,4	0,62	377,01	25- 90	17
425	120	58,5	87,7	6,6	5,4	1,35	351,78	26-104	19
450	20	57,1	85,1	12,2	7,6	0,35	355,81	61-107	19
450	40	57,5	87,2	7,9	7,0	0,46	355,33	61-136	25
450	80	63,5	91,8	3,2	2,6	1,10	317,99	61-192	37
450	120	63,3	93,6	2,5	2,0	1,60	314,69	59-196	36

C1: Thermisches Hydrocracken

C1: Petróleo Kuwait (SF=0,42)

T (�C)	t (min)	dG 200 (% peso)	dG 400 (% peso)	R 500 (% peso)	R 800 (% peso)	SF	TMedia (�C)	At Pn(bar)	PE(bar) frío
400	20	7,5	62,5	17,8	9,9	0,13	624,12	139-142	68
400	40	10,3	67,1	10,7	7,5	0,32	546,77	137-142	68
400	80	17,6	73,5	10,9	7,2	0,41	508,42	137-144	66
400	120	22,6	75,6	12,0	8,0	0,37	508,68	136-149	65
425	20	25,6	74,8	16,3	9,8	0,30	539,35	147-158	67
425	40	34,6	82,0	10,5	6,4	0,65	436,92	148-166	66
425	80	40,7	84,9	8,6	5,9	0,89	411,19	145-173	63
425	120	47,3	87,8	6,4	5,2	1,42	380,09	148-175	60
450	20	44,8	82,0	11,8	8,8	0,49	414,48	167-191	65
450	40	54,3	84,7	10,8	8,4	1,91	377,83	169-212	60
450	80	59,7	92,4	3,2	2,6	8,09	366,99	167-232	57
450	120	48,5	88,4	4,1	3,1	2,52	371,04	165-271	55

T (�C)	t (min)	H2S (%)	H2- Incorporado (%)	H2-Gas (%) Generación	H2-NOS (%) Eliminación	H2-NOS (%) Hidrogenación
400	20	0,014	0,0990	19,26	4,11	76,62
400	40	0,082	0,1060	23,14	9,94	67,91
400	80	0,053	0,1205	15,99	6,49	77,51
400	120	0,026	0,1290	17,88	5,05	77,07
425	20	0,013	0,0905	10,08	5,17	84,75
425	40	0,013	0,1055	11,06	4,44	84,50
425	80	0,013	0,1630	10,89	3,22	85,90
425	120	0,012	0,1965	9,61	4,00	86,38
450	20	0,027	0,1368	18,30	2,31	79,39
450	40	0,024	0,2280	18,91	1,55	79,54
450	80	0,012	0,2837	19,96	0,49	79,55
450	120	0,012	0,3682	25,55	0,77	73,68

C2 :Petróleo Kuwait desasfaltado (SF = 0,57)

T (�C)	t (min)	dG 200 (% peso)	dG 400 (% peso)	R 500 (% peso)	R 800 (% peso)	SF	TMedia (�C)	At Pn(bar)	PE(bar) frío
400	20	8,3	67,8	14,7	9,0	0,19	566,62	142-147	69
400	40	12,0	69,3	11,5	5,4	0,28	554,54	141-149	68
400	80	20,9	80,3	8,8	4,3	0,36	468,30	142-157	68
400	120	22,5	75,1	7,8	4,2	0,54	518,03	141-158	68
425	20	27,3	76,4	12,8	8,3	0,50	514,35	154-167	69
425	40	30,5	77,4	6,7	3,1	1,01	497,08	152-174	66
425	80	45,4	89,9	3,6	2,1	2,65	375,00	151-178	64
425	120	45,1	87,9	5,5	3,6	2,89	385,44	152-183	63
450	20	49,0	87,9	6,8	6,0	1,54	372,92	171-202	67
450	40	51,2	89,4	3,8	3,2	4,54	359,58	183-220	66
450	80	50,7	90,1	4,3	3,6	4,97	362,76	175-248	62
450	120	40,2	81,0	5,0	3,9	4,91	423,10	176-258	60

t (�C)	t (min)	H2S (%)	Aufgenommene-H2 (%)	H2-Gas (%) Generación	H2-NOS (%) Eliminación	H2-NOS (%) Hidrogenación
400	20	0,004	0,0784	0,36	0,93	98,71
400	40	0,005	0,0628	6,34	6,41	87,24
400	80	0,005	0,0729	7,61	6,45	85,94
400	120	0,054	0,0798	10,99	11,00	78,01
425	20	0,014	0,0758	20,87	10,68	68,45
425	40	0,026	0,1119	14,15	8,27	77,57
425	80	0,078	0,1749	21,19	4,81	73,99
425	120	0,012	0,1529	14,24	2,37	83,40
450	20	0,013	0,1073	20,46	1,44	78,10
450	40	0,013	0,1173	16,14	5,90	77,96
450	80	0,039	0,3038	34,29	1,75	63,95
450	120	0,025	0,3508	33,74	2,33	63,92

D: Hidrocrackeo Térmico

DI: Petróleo Laguna (SF= 0,17)

T (�C)	t (min)	dG 200 (% peso)	dG 400 (% peso)	R 500 (% peso)	R 800 (% peso)	SF	TMedia (�C)	At Pn(bar)	PE(bar) frío
400	20	21,5	61,5	15,0	11,0	0,12	593,70	138-143	68
400	40	21,2	63,7	13,1	10,1	0,15	590,35	138-144	67
400	80	28,7	71,6	12,6	8,7	0,16	543,39	138-152	66
400	120	30,4	72,0	14,6	9,7	0,15	551,09	140-152	65
425	20	33,1	74,9	12,4	9,4	0,15	480,97	155-169	68
425	40	40,0	79,5	12,4	8,9	0,30	435,69	150-171	67
425	80	52,2	84,8	11,3	5,6	0,86	390,77	146-175	63
425	120	60,0	90,5	9,1	4,2	1,34	341,66	146-182	62
450	20	54,7	82,9	6,8	6,7	1,06	430,16	175-203	68
450	40	59,7	90,0	5,8	4,6	1,31	342,12	177-214	66
450	80	62,8	92,8	3,1	2,2	3,06	319,89	176-243	64
450	120	53,8	87,4	6,8	5,7	2,11	363,81	176-275	63

T (�C)	t (min)	H2S (%)	H2- Incorporado (%)	H2-Gas (%) Generación	H2-NOS (%) Eliminación	H2-NOS (%) Hidrogenación
400	20	0,004	0,0675	2,36	5,97	91,64
400	40	0,005	0,0759	4,83	3,24	91,93
400	80	0,007	0,0989	5,23	5,65	89,11
400	120	0,009	0,1144	6,50	6,16	87,33
425	20	0,014	0,0814	10,44	4,99	84,56
425	40	0,014	0,1049	12,21	3,13	84,62
425	80	0,013	0,1599	14,37	2,86	82,77
425	120	0,013	0,1764	14,10	2,15	83,75
450	20	0,028	0,1224	29,26	3,36	67,38
450	40	0,067	0,1619	21,31	7,35	71,34
450	80	0,028	0,3126	38,02	2,89	59,09
450	120	0,032	0,3304	37,38	2,64	59,98

Petróleo Laguna desasfaltado (SF=20)

T (°C)	t (min)	dG 200 (% peso)	dG 400 (% peso)	R 500 (% peso)	R 800 (% peso)	SF	TMedia (°C)	A T Pn(bar)	PE(bar) frío
400	20	22,9	71,7	9,4	6,3	0,10	487,37	142-147	67
400	40	27,6	76,7	7,4	3,4	0,13	465,86	141-147	66
400	80	30,0	78,9	7,0	3,4	0,15	452,12	142-152	64
400	120	34,8	83,7	4,8	3,8	0,27	425,96	144-159	65
425	20	37,9	84,8	5,3	4,3	0,33	414,96	155-168	67
425	40	42,9	87,1	4,6	3,5	0,65	392,05	152-166	63
425	80	48,2	87,6	4,3	3,2	1,03	381,65	170-176	61
425	120	62,3	91,0	5,1	4,4	3,11	329,82	157-192	65
450	20	51,8	85,3	9,2	8,5	0,86	407,68	180-208	67
450	40	61,6	89,6	5,6	4,6	2,58	332,87	178-222	67
450	80	59,3	90,0	4,4	3,4	4,83	340,57	182-254	65
450	120	55,7	90,3	4,0	3,0	6,45	348,84	181-287	66

E: Influencia de la presión

E1: Petróleo Kuwait - 450°C

T (°C)	t (min)	H2S (%)	H2- Incorporado (%)	H2-Gas (%) Generación	H2-NOS (%) Eliminación	H2-NOS (%) Hidrogenación
400	20	0,004	0,0772	6,16	6,23	87,61
400	40	0,004	0,0908	7,71	3,45	88,84
400	80	0,005	0,1207	7,35	2,59	90,05
400	120	0,007	0,1138	8,28	2,06	89,65
425	20	0,008	0,0868	12,77	2,69	84,53
425	40	0,009	0,1423	9,98	2,67	87,34
425	80	0,013	0,1762	12,50	0,82	86,67
425	120	0,027	0,1477	20,52	2,19	77,34
450	20	0,027	0,1162	22,69	2,81	74,49
450	40	0,027	0,1222	22,43	1,94	75,12
450	80	0,041	0,1787	55,66	1,79	42,54
450	120	0,014	0,3018	42,61	1,90	55,48

P (bar)	t (min)	H2S (%)	H2- Incorporado (%)	H2-Gas (%) Generación	H2-NOS (%) Eliminación	H2-NOS (%) Hidrogenación
0	40	0,008	-	-	-	-
38	40	0,016	0,1414	19,12	2,76	78,12
68	40	0,024	0,2280	18,91	1,55	79,54
108	40	0,054	0,4012	13,68	2,63	83,68
138	40	0,065	0,5254	8,52	1,22	90,26

E2: Petróleo Laguna Öl - 450 °C (SF=0,17)

T (°C)	t (min)	dG 200 (% peso)	dG 400 (% peso)	R 500 (% peso)	R 800 (% peso)	SF	TMedia (°C)	A T Pn(bar)	PE(bar) frío
0	40	54,6	83,6	8,1	7,0	0,69	365,68	57-133	24
38	40	55,1	85,7	8,0	6,9	0,82	352,09	119-168	72
68	40	59,7	90,0	5,8	4,6	1,31	342,12	177-214	66
108	40	64,0	87,7	10,3	7,8	1,80	311,48	246-262	89
138	40	67,9	92,9	4,0	3,0	5,24	303,55	295-303	106

P (bar)	t (min)	H2S (%)	H2- Incorporado (%)	H2-Gas (%) Generación	H2-NOS (%) Eliminación	H2-NOS (%) Hidrogenación
0	40	0,088	-	-	-	-
38	40	0,072	0,1280	22,14	8,10	69,76
68	40	0,067	0,1614	21,31	7,35	71,34
108	40	0,037	0,4058	11,72	1,34	86,94
138	40	0,042	0,5714	8,67	1,74	89,59

F: Hidrocraqueo Térmico de Resinas

F1: Resinas Kuwait - 68 bar H2 frío

T (°C)	t (min)	dG 200 (% peso)	dG 400 (% peso)	R 500 (% peso)	R 800 (% peso)	SF	TMedia (°C)	A T Pn(bar)	PE(bar) frío
450	40	32,0	81,0	10,4	6,0	0,31	442,550	157-171	67

T (°C)	t (min)	H2S (%)	H2- Incorporado (%)	H2-Gas (%) Generación	H2-NOS (%) Eliminación	H2 (%) Hidrogenación
450	40	0,014	0,0942	9,77	1,71	88,52

F2: Resinas Laguna - 68 bar H2 frío

T (°C)	t (min)	dG 200 (% peso)	dG 400 (% peso)	R 500 (% peso)	R 800 (% peso)	SF	TMedia (°C)	A T Pn(bar)	PE(bar) frío
450	40	31,5	77,5	9,5	5,0	0,35	439,28	149-175	66

T (°C)	t (min)	H2S (%)	H2- Incorporado (%)	H2-Gas (%) Generación	H2-NOS (%) Eliminación	H2 (%) Hidrogenación
450	40	0,014	0,1063	9,63	1,62	88,75

G: Hidrocraqueo Térmico de Asfaltenos

Gi: Asfaltenos Kuwait - 68 bar H2 frío

T (°C)	t (min)	dG 200 (% peso)	dG 400 (% peso)	R 500 (% peso)	R 800 (% peso)	SF	TMedia (°C)	A T Pn(bar)	PE(bar) frío
400	40	9,5	35,2	43,0	32,0	0,13	563,46	145-147	65
425	40	38,0	75,4	14,1	10,7	0,40	362,38	154-166	66
450	40	63,5	85,3	8,4	7,3	4,63	336,43	164-230	68

T (°C)	t (min)	H2S (%)	H2- Incorporado (%)	H2-Gas (%) Generación	H2-NOS (%) Eliminación	H2 (%) Hidrogenación
400	40	0,014	0,1207	3,43	2,02	94,55
425	40	0,028	0,1177	10,09	6,50	83,40
450	40	0,075	0,1716	32,84	5,71	61,46

G2: Asphaltene Laguna – 68 bar H2 kalt

T (°C)	t (min)	dG 200 (% peso)	dG 400 (% peso)	R 500 (% peso)	R 800 (% peso)	SF	TMedia (°C)	A T Pn(bar)	Pc(bar) frío
400	40	49,0	81,0	12,2	10,2	0,16	491,80	148-165	64
425	40	62,5	87,3	9,8	6,4	0,39	375,01	153-180	68
450	40	39,3	72,5	18,1	14,1	0,33	383,26	200-194	64

T (°C)	t (min)	H2S (%)	H2- Incorporado (%)	H2-Gas (%) Generación	H2-NOS (%) Eliminación	H2 (%) Hidrogenación
400	40	0,062	0,2499	11,11	4,91	83,98
425	40	0,090	0,2146	26,57	9,25	64,18
450	40	0,127	0,3617	27,03	2,75	70,21

12.4 Gráficas para Petróleo Laguna.

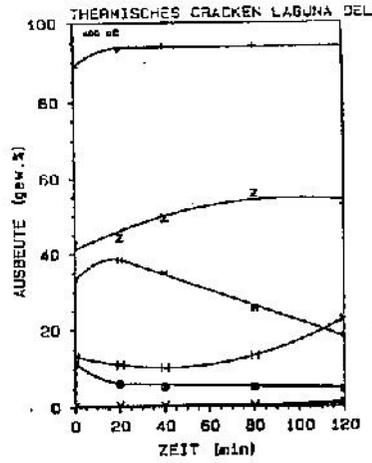


Fig. 16: Rendimiento de Productos de Craqueo Térmico de Petróleo Laguna a 400°C versus el tiempo de residencia en el Reactor.

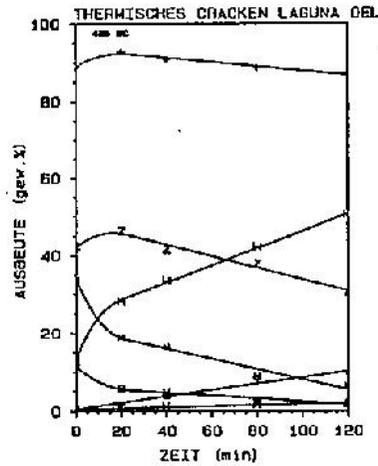


Fig. 17: Rendimiento de Productos de Craqueo Térmico de Petróleo Laguna a 425°C versus el tiempo de residencia en el Reactor.

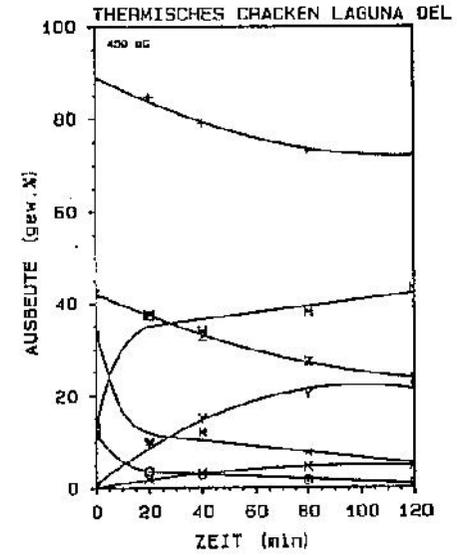


Fig. 18: Rendimiento de Productos de Craqueo Térmico de Petróleo Laguna a 450°C versus el tiempo de residencia en el Reactor.

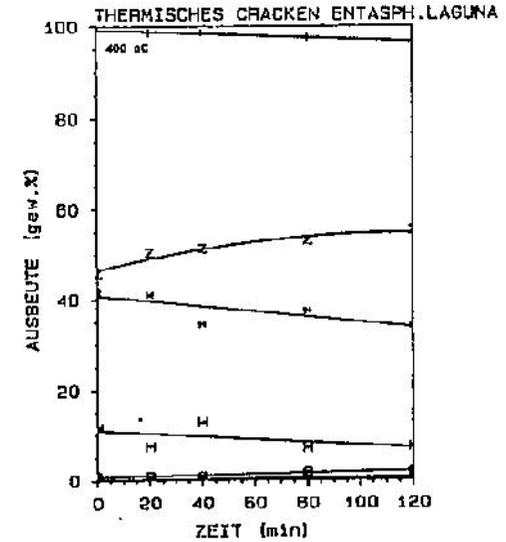


Fig. 19: Rendimiento de Productos de Craqueo Térmico de Petróleo desasfaltado Laguna a 405°C versus el tiempo de residencia en el Reactor.

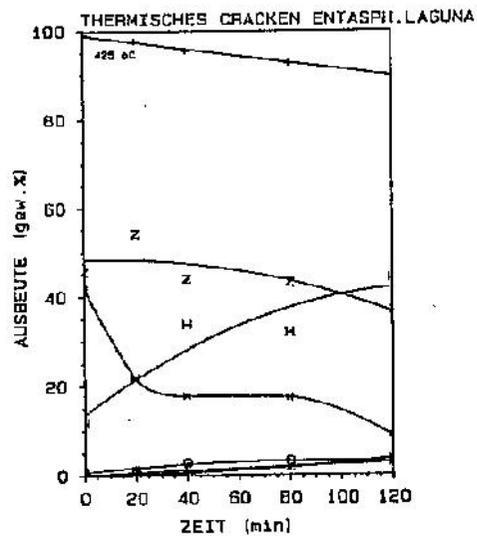


Fig. 20: Rendimiento de Productos de Craqueo Térmico de Petróleo desasfaltado Laguna a 425°C versus el tiempo de residencia en el Reactor.

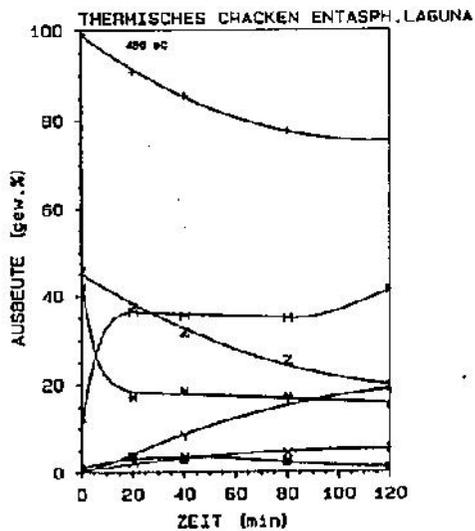


Fig. 21: Rendimiento de Productos de Craqueo Térmico de Petróleo desasfaltado Laguna a 450°C versus el tiempo de residencia en el Reactor.

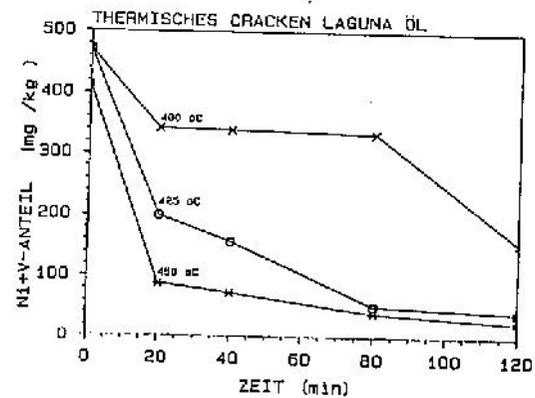


Fig. 26: Contenido metálico Ni + V mg/kg en el Petróleo Producto para el Craqueo Térmico de Petróleo Laguna versus el tiempo de residencia en el Reactor.

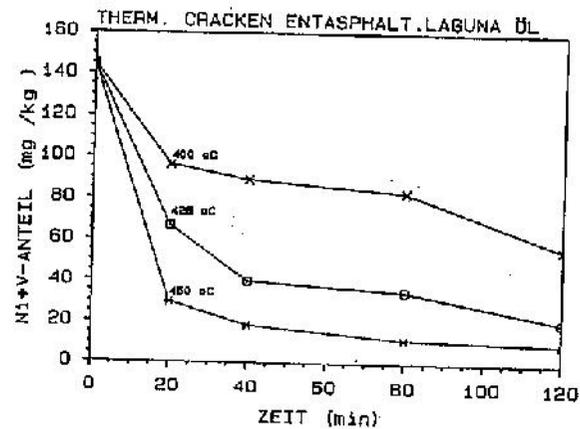


Fig. 27: Contenido metálico Ni + V mg/kg en el Petróleo Producto para el Craqueo Térmico de Petróleo desasfaltado Laguna versus el tiempo de residencia en el Reactor.

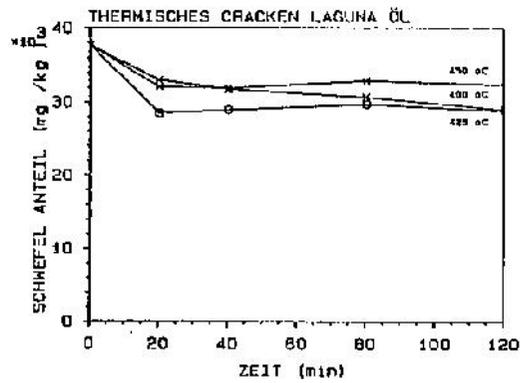


Fig. 28: Contenido de azufre en el Petróleo Producto para el Craqueo Térmico de Petróleo Laguna versus el tiempo de residencia en el Reactor.

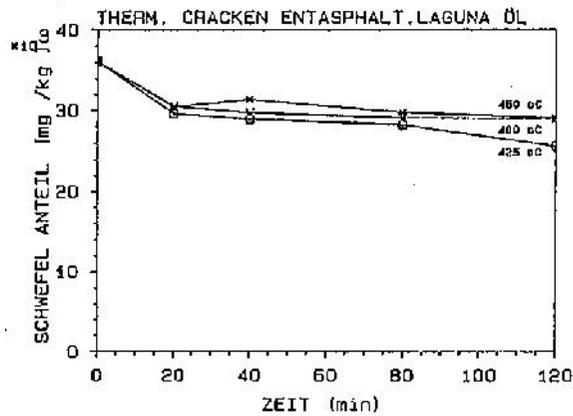


Fig. 29: Contenido de azufre en el Petróleo Producto para el Craqueo Térmico de Petróleo desasfaltado Laguna versus el tiempo de residencia en el Reactor.

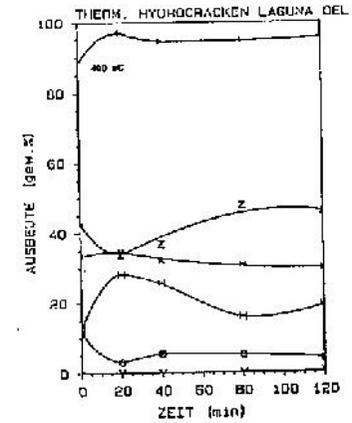


Fig. 40: Rendimiento de Productos para Hidrocrqueo Térmico de Petróleo Laguna a 400°C, 68 bar presión de H2 fría versus el tiempo de residencia en el Reactor.

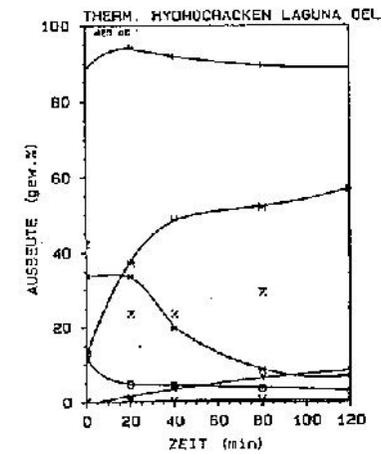


Fig. 41: Rendimiento de Productos para Hidrocrqueo Térmico de Petróleo Laguna a 425°C, 68 bar presión de H2 fría versus el tiempo de residencia en el Reactor.

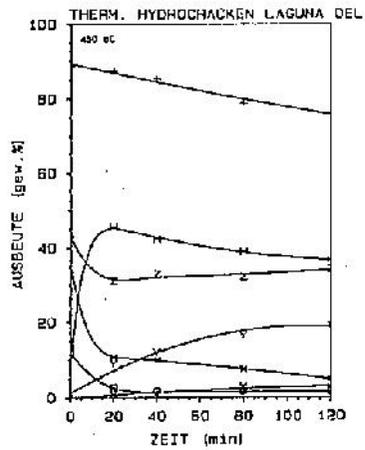


Fig. 42: Rendimiento de Productos para Hidrocrqueo Térmico de Petróleo desasfaltado Laguna a 450°C, 68 bar presión de H2 fría versus el tiempo de residencia en el Reactor.

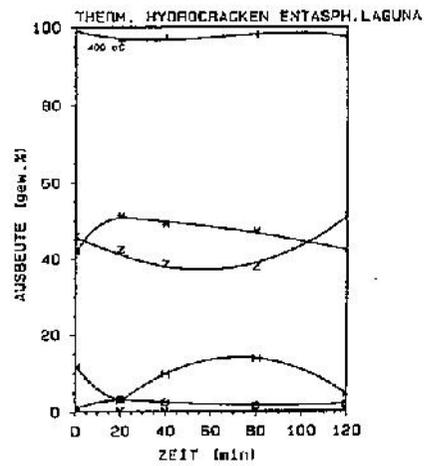


Fig. 43: Rendimiento de Productos para Hidrocrqueo Térmico de Petróleo desasfaltado Laguna a 400°C, 68 bar presión de H2 fría versus el tiempo de residencia en el Reactor.

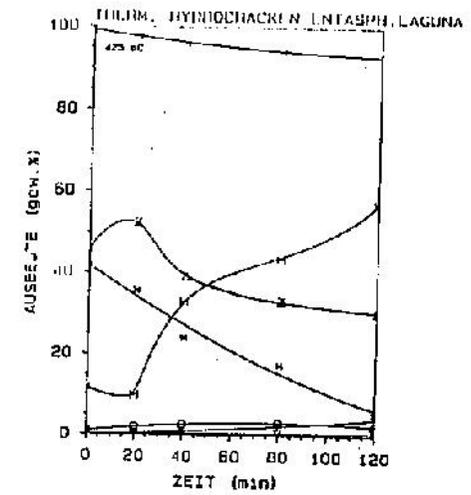


Fig. 44: Rendimiento de Productos para Hidrocrqueo Térmico de Petróleo desasfaltado Laguna a 425°C, 68 bar presión de H2 fría versus el tiempo de residencia en el Reactor.

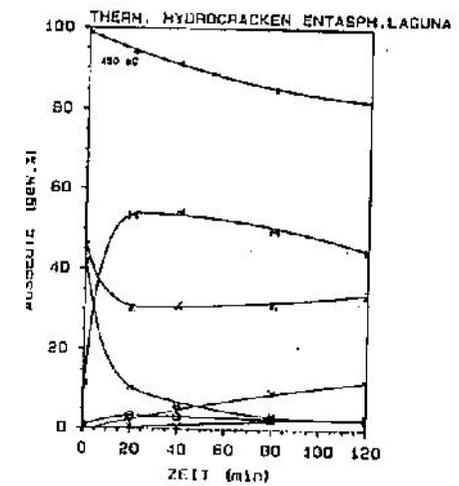


Fig. 45: Rendimiento de Productos para Hidrocrqueo Térmico de Petróleo desasfaltado Laguna a 450°C, 68 bar presión de H2 fría versus el tiempo de residencia en el Reactor.

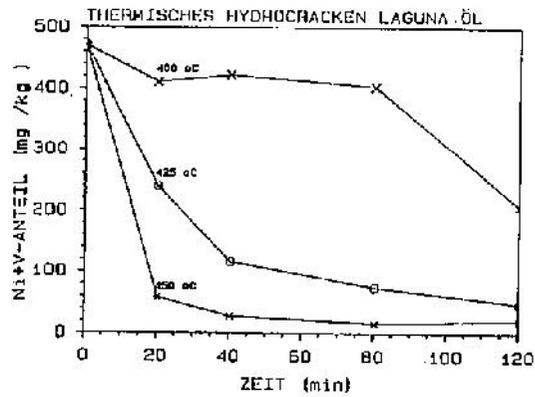


Fig. 52: Contenido metálico Ni + V mg/kg en el Petróleo Producto para Hidrocraqueo Térmico de Petróleo Laguna a 425°C, 68 bar presión de H2 fría versus el tiempo de residencia en el Reactor.

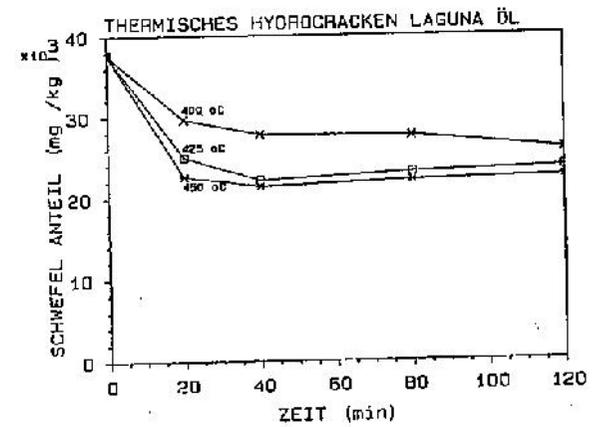


Fig. 54: Contenido de azufre (mg/kg) en el Petróleo Producto versus el tiempo de residencia del Hidrocraqueo térmico de Petróleo Laguna - 68 bar Presión de H2 fría.

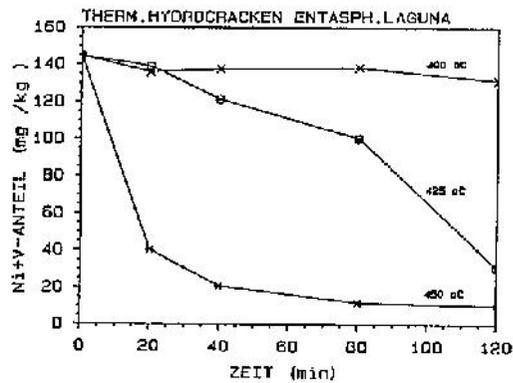


Fig. 53: Contenido metálico Ni + V mg/kg en el Petróleo Producto para Hidrocraqueo Térmico de Petróleo desasfaltado Laguna a 425°C, 68 bar presión de H2 fría versus el tiempo de residencia en el Reactor.

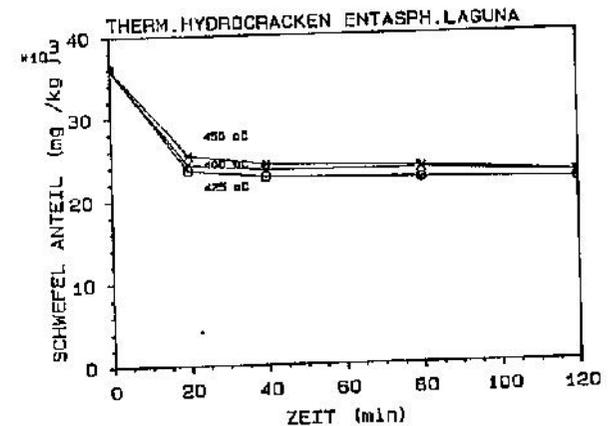


Fig. 55: Contenido de azufre (mg/kg) en Petróleo Producto versus el tiempo de residencia para el Hidrocraqueo térmico de Petróleo Laguna desasfaltado -68 bar presión de H2 fría.

**Hoja de vida**

**Nombre:** Castellanos Borrero, Esteban Cristóbal.

**Día de nacimiento y lugar:** 20.08.1954 in Piura-Perú.

**Padres:** Dr. Castellanos Carreño, Esteban

Hortencia Borrero de Castellanos

**Formación escolar:** 1961-1965 Educación Primaria Piura.

1966-1970 Educación Secundaria Piura.

**Estudio:** 1971-1977 Ingeniería Química. Facultad para Ingeniería Química. Universidad de San Marcos. Lima-Perú. Graduación: Título Profesional en Ing. Química. 1980-1983 Magister en Química. Facultad de Química. Universidad Católica. Lima-Perú. Graduación: Magister en Ciencias Especialidad Química.

**Práctica:** Dic. 1974 - Enero 1975 / Agosto - Octubre 1978. Firma Peru Pacífico S.A. Perú. Aceites y Grasas.

Abril-Julio 1977. Firma Alumicromo S.A. Perú. Galvanotecnia.

**Actividad profesional:**

Dic. 1975 - Marzo 1976 / Agosto - Dic. 1976. Asistente para Química Orgánica. Universidad Nacional Mayor de San Marcos. Lima. Perú.

1978-1979. Estudio de Administración y Trabajo como Administrador. Firma Epsa. Lima - Perú.

1979-1986. Departamento de Investigación de la Compañía peruana Petróleos del Perú. Lima - Perú.

1983-1984. Investigación y Estudio de la especialidad de Petroquímica y Tecnología Orgánica con el Profesor K. Griesbaum en el Instituto Engler Bunte de la Universidad Karlsruhe.

1985-1986. Profesor en la Cátedra de Procesos Químicos y Petroquímica. Universidad del Callao. Lima - Perú (tiempo parcial).

Octubre 1986-Junio 1987. Estudio de profundización en Ingeniería de Procesos con prueba de conocimientos en la Universidad Técnica de Clausthal.

Desde Octubre de 1986. Doctorado en el Instituto para la Investigación del Petróleo. Clausthal-Zellerfeld.