

TRABAJO ESPECIAL DE GRADO

EFFECTO DEL TIEMPO DE RESIDENCIA Y LA VELOCIDAD DE AGITACIÓN EN LA HIDROCONVERSIÓN DEL RESIDUO DE VACÍO DE CRUDO PESADO DE LA FAJA PETROLIFERA DEL ORINOCO UTILIZANDO CATÁLISIS ULTRADISPERSA TIPO NiMo EN UN REACTOR POR CARGA

Presentado ante la Ilustre
Universidad Central de Venezuela
Por el Br. Guevara S., Raul E.,
Para optar al Título
de Ingeniero Químico

Caracas, 2013

TRABAJO ESPECIAL DE GRADO

EFFECTO DEL TIEMPO DE RESIDENCIA Y LA VELOCIDAD DE AGITACIÓN EN LA HIDROCONVERSIÓN DEL RESIDUO DE VACÍO DE CRUDO PESADO DE LA FAJA PETROLIFERA DEL ORINOCO UTILIZANDO CATÁLISIS ULTRADISPERSA TIPO NiMo EN UN REACTOR POR CARGA

TUTOR ACADÉMICO: Prof. Luis Garcia
TUTOR INDUSTRIAL: Dra. Yilda Romero

Presentado ante la Ilustre
Universidad Central de Venezuela
Por el Br. Guevara S., Raul E.,
Para optar al Título
de Ingeniero Químico

Caracas, 2013

Caracas, Noviembre, 2013

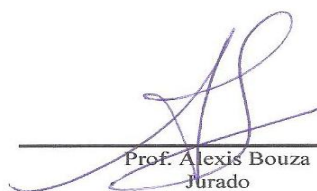
Los abajo firmantes, miembros del Jurado designado por el Consejo de Escuela de Ingeniería Química, para evaluar el Trabajo Especial de Grado presentado por el bachiller Raul Eduardo Guevara Sumoza, titulado:

“ EFECTO DEL TIEMPO DE RESIDENCIA Y LA VELOCIDAD DE AGITACIÓN EN LA HIDROCONVERSIÓN DEL RESIDUO DE VACÍO DE CRUDO PESADO DE LA FAJA PETROLIFERA DEL ORINOCO UTILIZANDO CATÁLISIS ULTRADISPERSA TIPO NiMo EN UN REACTOR POR CARGA

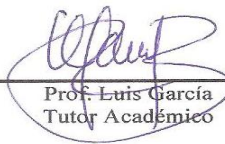
Consideran que el mismo cumple con los requisitos exigidos por el plan de estudio conducente al título de Ingeniero Químico, y sin que esto signifique que se hacen solidarios con las ideas expuestas por los autores, lo declaran **APROBADO**



Prof. Ali Lara
Jurado



Prof. Alexis Bouza
Jurado



Prof. Luis García
Tutor Académico



Dra. Yilda Romero
Tutor Industrial



UNIVERSIDAD CENTRAL DE VENEZUELA
FACULTAD DE INGENIERÍA
ESCUELA DE INGENIERÍA QUÍMICA



ACTA
MENCIÓN HONORÍFICA

Los abajo firmantes, Miembros del Jurado Examinador del Trabajo Especial de Grado presentado por el bachiller Raúl E. Guevara S., Cédula de Identidad N° 21.270.088 cuyo título es **"Efecto del tiempo de Residencia y la Velocidad de Agitación en la Hidroconversión de Residuo de Vacío de Crudo Pesado de la Faja Petrolífera del Orinoco, Utilizando Catálisis Ultradispersa tipo NiMo en un Reactor por Carga"**, a fines de cumplir con el requisito legal para optar al título de Ingeniero Químico, queremos dejar constancia del elevado nivel del trabajo, en cuanto a su presentación oral y escrita, y a una profunda discusión de los resultados. Razones por las cuales hemos decidido proponer **Mención Honorífica** para el presente Trabajo Especial de Grado, como un reconocimiento a la excelencia del trabajo realizado, pues consideramos que representa un aporte importante al estado del arte en la Hidroconversión de Residuos de Vacío de crudos pesados de la Faja Petrolífera del Orinoco.

En fe de lo cual se levanta la presente acta, a los ocho días del mes de noviembre de dos mil trece.

Profesor Alexis Bouza

Profesor Ali Lara

Profesor Luis García
Tutor Académico

AGRADECIMIENTOS

A Dios, nuestro señor por todas las bendiciones que se me ha otorgado dándome la posibilidad de alcanzar mis metas, llenándome de salud, voluntad, sabiduría y fortaleza.

A mi madre Belkys Sumoza, por brindarme la vida, su apoyo constante y su infinito amor; a mi padre Raúl Guevara, maestro de la vida impartiendo sabiduría en mi crecimiento personal; a mi abuela Rosa y mi tía Haydee por su constante cariño y atenciones, y a todos mis familiares, por brindarme su apoyo, mi más sincero agradecimiento.

Mi eterno agradecimiento a mi casa de estudios, la Universidad Central de Venezuela, por permitirme formarme profesionalmente y forjarme como persona, y a todos los profesores de la escuela de Ing. Química por el tiempo dedicado, por toda su ayuda y por la calidad de conocimientos adquiridos.

Principalmente, quisiera extender mi agradecimiento a mis tutores, Dra. Yilda Romero y Prof. Luis García, por su dedicación, esfuerzo y confianza, convirtiéndose en mis guías hasta la terminación del presente TEG. A los profesores, Ali Lara y Alexis Bouza, quienes han prestado toda su colaboración y capacidad profesional en la evaluación de este trabajo.

Destacable el apoyo prestado por el personal de la gerencia técnica de Investigación Estratégica de Refinación, de PDVSA INTEVEP donde tuve la oportunidad de compartir con el excelente equipo que conforman Solange Araujo, Víctor Crespo y Jonathan Morillo, así como la ayuda y

colaboración por parte de Gladys Noguera, Olga Castellano, Omayra Delgado, Frank Revetti, Melecio Orta, Dennise Granadillo, Karima Castro, Eduardo Espinoza y Carlos Canelón.

A mis amigos quienes me han apoyado durante la realización de este trabajo y durante el transcurso de mi carrera Simón, Jean, Reina, Roca, Kenia, María Gabriela, Nohely, Andrea, Andreina, Carlos, Angelo, Albany, Yusmery, Jorge, Pai, Neyla, Daniela, Kim. A Maribel por su gran colaboración y un especial agradecimiento a Majier. A todos Gracias.

Guevara S., Raul E.

**EFEECTO DEL TIEMPO DE RESIDENCIA Y LA VELOCIDAD
DE AGITACIÓN EN LA HIDROCONVERSIÓN DEL RESIDUO
DE VACÍO DE CRUDO PESADO DE LA FAJA PETROLIFERA
DEL ORINOCO UTILIZANDO CATÁLISIS ULTRADISPERSA
TIPO NiMo EN UN REACTOR POR CARGA**

Tutor académico: Prof. Luis Garcia . Tutor industrial: Dra. Yilda Romero

Tesis. Caracas, U.C.V. Facultad de Ingeniería. Escuela de Ingeniería Química.

2013, 115 pp.

Palabras claves: Catalizadores Ultradispersos, Hidroconversión, Tiempo de residencia, Velocidad de Agitación.

Resumen.

En este trabajo, se estudia la influencia de los parámetros de reacción (tiempo de residencia y velocidad de agitación) en la hidroconversión del residuo de vacío (RV) de crudo pesado de la FPO utilizando un catalizador ultradisperso tipo NiMo en un reactor por carga en la fase líquida y continua en la fase gas, a condiciones de alta severidad: temperatura 430 °C y presión de H₂ 1200 psig. Los productos de reacción fueron analizados por las técnicas estándar ASTM para obtener el contenido de asfaltenos, microcarbón y las curvas de destilación de los productos líquidos. El efecto del tiempo de residencia (entre 12-72 min.) y la velocidad de agitación (300-600 rpm) sobre los niveles de conversión de RV 500⁺, así como sobre la distribución de productos (nafta, destilado medio, VGO) y en la formación de sólidos fue estudiada. El incremento del tiempo de residencia ocasiona un aumento de la conversión de RV 500de hasta 94,9 %p así como también aumento del rendimiento a productos líquidos de interés, mientras que el incremento de la agitación favorece el proceso de hidrogenación disminuyendo la formación de sólidos desde 33,9 %p a 26,2 %p. Las conversiones de las fracciones estudiadas son correlacionadas; obteniéndose para la conversión de asfaltenos y microcarbón un ajuste matemático con un R² = 0,99 para una cinética de segundo orden con su respectiva constante cinética de 4,12x10⁻³ g⁻¹min⁻¹ y 3,31x10⁻³ g⁻¹min⁻¹, para una velocidad de agitación de 300 rpm, mientras que para 600 rpm el ajuste matemático arrojó un R² = 0,90 para la fracción asfaltenica y R² = 0,99 para la conversión de microcarbón a 600 rpm, con constantes cinéticas de 9,75x10⁻⁴ g⁻¹min⁻¹ y 8,40x10⁻⁴ respectivamente. Fue posible aplicar un enfoque basado en un modelo de agrupamiento discreto para la conversión de RV 500⁺ lográndose un mejor ajuste a 600 rpm. La desviación entre el rendimiento de la fracción calculada y la obtenida experimentalmente para 300 rpm fue inferior al 23 %, mientras que a 600 rpm el error fue inferior al 15%.

ÍNDICE DE CONTENIDO

CAPÍTULO I. FUNDAMENTOS DE LA INVESTIGACIÓN.....	3
I.1 PLANTEAMIENTO DEL PROBLEMA.....	3
I.2 ANTECEDENTES.....	5
I.3 OBJETIVOS	9
I.3.1 Objetivo general	9
I.3.2 Objetivos específicos	10
CAPÍTULO II. MARCO TEÓRICO	11
II.1 Proceso de conversión de residuos de vacío.....	11
II.2 Hidroconversión.....	11
II.2.1 Tipos de Hidroconversión	12
II.2.2 Tipos de Catalizadores para hidroconversión	15
II.2.3 Catalizadores Ultradispersos	17
II.3 Hidroconversión a escala laboratorio	18
II.3.1 Reactor por carga.....	18
II.3.2 Caracterización del mezclado de un reactor por carga	20
II.4 Técnicas de Análisis de Muestras	22
CAPÍTULO III. MARCO METODOLÓGICO	24
III.1 METODOLOGIA GENERAL	24
III.2 MANUAL DE OPERACIÓN Y PROCEDIMIENTOS DE SEGURIDAD	25
III.3 DESCRIPCION DE LA PLANTA DE REACCION	26
III.3.1 Descripción general	26
III.3.2 Condiciones de operación de la planta	26
III.3.3 Reactivos empleados.....	26
III.3.4 Montaje experimental	26
III.3.4.1 Descripción del montaje experimental	26
III.3.4.2 Descripción de la instrumentación	30
CAPÍTULO IV. RESULTADOS Y DISCUSIÓN DE RESULTADOS.....	31
IV.1 Verificación y validación de condiciones de operación de la planta a escala laboratorio de conversión de residuales.	32
IV.1.1 Calibración de controladora de alimentación de flujo de hidrógeno (FCV-01).....	32

IV.1.2	Ajuste del calentamiento del reactor por carga R-01 (TC-02).....	33
IV.2	Caracterización de la alimentación y productos de reacción a través de técnicas analíticas.	36
IV.2.1	Caracterización de alimentación.....	36
IV.2.2	Caracterización de productos	37
IV.2.2.1	Caracterización de productos livianos	37
IV.2.2.2	Caracterización de productos pesados	41
IV.3	Evaluación del efecto del tiempo de residencia y velocidad de agitación sobre la hidroconversión de RV de crudo pesado de la FPO a alta presión, en presencia del catalizador ET en un reactor por carga a 300-600 rpm y a 430°C.	47
IV.3.1	Conversión de la fracción RV500 ⁺	47
IV.3.2	Conversión de la fracción asfáltica	48
IV.3.3	Conversión de la fracción microcarbón.	50
IV.3.4	Distribución de productos como función del tiempo de residencia	51
IV.3.5	Rendimientos de los productos de reacción como función del tiempo de residencia y velocidad de agitación	55
IV.4	Evaluación del efecto de la temperatura de reacción sobre la hidroconversión de RV a iso-conversión de XRV.	57
IV.5	Evaluación del efecto térmico contra el efecto catalítico sobre la conversión de RV a 430°C y 600 rpm.	59
IV.6	Correlaciones entre el tiempo de residencia y la velocidad de agitación sobre la conversión de la fracción asfáltenos, microcarbón y RV500 ⁺	61
IV.6.1	Correlación conversión fracción asfáltica	62
IV.6.2	Correlación conversión fracción microcarbón	65
IV.6.3	Correlación de la conversión fracción RV500 ⁺	66
IV.7	Correlaciones entre el tiempo de residencia y la velocidad de agitación sobre el rendimiento de las fracciones de interés para la producción de combustible proveniente de la hidroconversión de RV de crudo pesado de la FPO en presencia del catalizador ET.....	69
IV.8	Caracterización del mezclado del R-01	75
IV.9	Manual de operación y procedimientos de seguridad del montaje experimental.	76
IV.9.1	Objetivo.....	76
IV.9.2	Alcance	76
IV.9.3	Descripción de la PLANTA DE REACCIÓN 02, SUR 2, PB LABORATORIO-13.	76

IV.9.3.1	Descripción General	76
IV.9.3.2	Rangos de operación de la planta	76
IV.9.3.3	Partes de la planta	77
IV.9.3.3.1	Equipos utilizados	77
IV.9.3.3.2	Materiales requeridos para las pruebas de hidroconversión	77
IV.9.3.4	Montaje experimental	77
IV.9.4	Procedimiento para la operación y mantenimiento de la PLANTA DE REACCIÓN 02 - SUR 2 PB LAB. 13.....	79
IV.9.4.1	Procedimiento de arranque.....	79
IV.9.4.1.1	Procedimiento Carga reactor.....	79
IV.9.4.1.2	Procedimiento Presurizado del sistema	80
IV.9.4.1.3	Procedimiento Test de Fuga.....	81
IV.9.4.2	Procedimiento Experimental en Operación	81
IV.9.4.3	Procedimiento registró condiciones de operación.....	83
IV.9.4.3.1	Procedimiento registro temperaturas y presiones.....	83
IV.9.4.3.2	Procedimiento registro de flujo	84
IV.9.4.3.3	Procedimiento toma de muestra de gases	85
IV.9.4.4	Procedimiento Parada de planta	85
IV.9.4.5	Procedimiento Parada de Emergencia.	86
IV.9.4.6	Procedimiento de registro de productos.....	86
IV.9.4.6.1	Obtención producto liviano.....	86
IV.9.4.6.2	Obtención producto contenido en el reactor.	87
IV.9.4.7	Procedimiento Desmontaje del Reactor.....	87
IV.9.4.8	Procedimiento lavado sistema soxhlet.....	88
IV.9.4.9	Procedimiento uso de controladores.....	88
IV.9.4.9.1	Controladora de flujo (FC-01).....	88
IV.9.4.9.2	Controladora de Temperatura de la manta de calentamiento de línea de hidrógeno (TC-01)	89
IV.9.4.9.3	Controladora de Temperatura R-01 (TC-02)	90
CAPÍTULO V. CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES		92
V.1	CONCLUSIONES	92
V.2	RECOMENDACIONES	93

CAPÍTULO VI. BIBLIOGRAFÍA	94
APÉNDICE A. Balances de Pruebas realizadas.....	97
APÉNDICE B. Balances de Pruebas realizadas.....	98
APÉNDICE C. Curva de potencia impulsores Rushton	99

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura N°. 1. Esquema reactor de lecho fijo (a) y de lecho ebullente (b).	13
Figura N°. 2. Esquema Proceso EniTechnology EST, Montanari y otros, (2003).	14
Figura N°. 3. Esquema reactor por carga fase liquida.....	19
Figura N°. 4. Dimensiones de un mezclador.....	21
Figura N°. 5. Montaje Experimental Planta de Reacción 02.....	28
Figura N°. 6. Diagrama de Planta de Reacción 02	29
Figura N°. 7. Curva de calibración FCV-01.....	33
Figura N°. 8. Tendencias del sistema de calentamiento T430TR3AR3.	34
Figura N°. 9. Tendencias del sistema de calentamiento T430TR1BR3.....	34
Figura N°. 10. Destilación simulada del RV del crudo de la FPO.	36
Figura N°. 11. Destilación simulada del HVGGO del crudo de la FPO.....	37
Figura N°. 12. Destilación simulada de los productos livianos a 300 rpm.	38
Figura N°. 13. Destilación simulada de los productos livianos a 600 rpm.	38
Figura N°. 14. Destilación simulada de los productos livianos a 600 rpm y sin catalizador.	39
Figura N°. 15. Destilación simulada de los productos livianos a 420-430 °C a 600 rpm y tiempo de contacto de 129 min.....	39
Figura N°. 16. Crudo sintético a las condiciones de operación de T 430°C y 300 rpm.	44
Figura N°. 17. Crudo sintético a las condiciones de operación de T 430°C y 600 rpm.	44
Figura N°. 18. Crudo sintético a las condiciones de operación de T 430°C y 600 rpm en ausencia de catalizador.....	45
Figura N°. 19. Crudo sintético a las condiciones de operación de T 420°C y 600 rpm.	45
Figura N°. 20. Composición de la corriente líquida luego de la reacción de hidroconversión.	46

Figura N°. 21. Conversión de la fracción RV500 ^{+a}	47
Figura N°. 22. Conversión de la fracción asfáltica	49
Figura N°. 23. Conversión de la fracción microcarbón.....	50
Figura N°. 24. Composición de corrientes de productos a T430 °C y 300 rpm.	53
Figura N°. 25. Composición de corrientes de productos a T430 °C y 600 rpm.	53
Figura N°. 26. Composición de gases C1-C6 en los gases producidos.....	54
Figura N°. 27. Rendimientos de los productos a T430°C y 300 rpm.	56
Figura N°. 28. Rendimientos de los productos a T430°C y 600 rpm.	56
Figura N°. 29. Rendimientos de los productos a T420-430 °C y 600 rpm.	58
Figura N°. 30. Rendimiento a Formación de gases C1-C6 en función de la conversión RV500 ⁺	59
Figura N°. 31. Rendimientos de los productos a T430 °C y 600 rpm catalítico y no catalítico.	60
Figura N°. 32. Variación de la concentración del reactivo (C) en función del tiempo (t) para orden de reacción a) n=1 y b) n=2 (Avery, 1982)	62
Figura N°. 33. Cinética de reacción orden n=1 para la conversión de Asfáltenos a) 300 rpm b) 600 rpm.	63
Figura N°. 34. Cinética de reacción orden n=2 para la conversión de Asfáltenos a) 300 rpm b) 600 rpm.	63
Figura N°. 35. Ajuste de los valores experimentales para la conversión de la fracción asfáltica a T430R3 y T430R6	64
Figura N°. 36 Cinética de reacción orden n=2 para la conversión de Microcarbón a) 300 rpm b) 600 rpm.	65
Figura N°. 37. Ajuste de los valores experimentales para la conversión de la fracción Microcarbón a T430R3 y T430R6.....	66
Figura N°. 38. Cinética de reacción orden n=1 para la conversión de RV500 ⁺ a) 300 rpm b) 600 rpm.	67
Figura N°. 39. Cinética de reacción orden n=2 para la conversión de RV500 ⁺ a) 300 rpm b) 600 rpm.	67

Figura N°. 40. Conversión de la fracción RV500 ⁺ a 380 °C y 500 rpm. (Galarraga y otros, 2012).....	68
Figura N°. 41. Comparación entre experimental y ajuste sobre la conversión de la fracción RV500 ⁺ a T430R3 y T430R6.	69
Figura N°. 42. Esquema de reacción para el ajuste basado en el modelo de agrupamiento discreto. (Galarraga y otros, 2012).	71
Figura N°. 43. Comparación entre la composición experimental y calculada para cada componente producido en la hidroconversión a condiciones de T430R3.	72
Figura N°. 44. Comparación entre la composición experimental y calculada para cada componente producido en la hidroconversión a condiciones de T430R6.	73
Figura N°45 Diagrama de procesos de la PLANTA DE REACCIÓN 02 - SUR 2 PB LABORATORIO 13.....	78
Figura N°46 Balanza.....	79
Figura N°47 a) Vaso y cabezal del reactor / b) Bridas del reactor.	79
Figura N°48 Válvula controladora de presión PCV-01.	80
Figura N°49 Reactor R-01 cargado y presurizado.....	81
Figura N°50 Sistema de enfriamiento del condensador.....	82
Figura N°51 Indicador de temperaturas del sistema.....	83
Figura N°52 Panel del controlador del TC-02.....	84
Figura N°53. Indicadora de flujo FI-01.	85
Figura N°54 Panel del controlador de flujo FI-01.....	89
Tabla N°55 Panel del controlador de temperatura TC-01.....	90
Figura N°56 Panel del controlador del TC-02.....	91

ÍNDICE DE TABLAS

Tabla N° 1. Tipos de reactores en la hidroconversión de residuales. Morel F (1997).	14
Tabla N° 2. Tecnologías catalizador soluble en crudo (Yuandong y otros, 2009).	16
Tabla N° 3. Tecnologías a base de catalizador soluble en crudo (Yuandong y otros, 2009).	17
Tabla N° 4. Rangos de homogeneidad del fluido mezclado (McGrath, 1998).	21
Tabla N° 5. Parámetros de la técnica ASTM-D7169.	22
Tabla N° 6. Técnicas analíticas.	25
Tabla N° 7. Dimensiones del reactor por carga.	27
Tabla N° 8. Filosofía de control.	30
Tabla N° 9. Nomenclatura para las pruebas realizadas.	31
Tabla N° 10. Nomenclatura de las pruebas realizadas.	32
Tabla N° 11. Datos calibración FCV-01.	33
Tabla N° 12. Ajuste lineal de curva de calibración FCV-01.	33
Tabla N° 13. Tiempos de calentamiento de las pruebas.	35
Tabla N° 14. Caracterización del residuo de vacío de la FPO.	37
Tabla N° 15. Distribución de cortes de los productos livianos.	40
Tabla N° 16. Composiciones promedio productos livianos.	41
Tabla N° 17. Distribución de cortes de los productos pesados.	42
Tabla N° 18. Distribución de cortes de los productos líquidos.	43
Tabla N° 19. Composiciones promedio de las corrientes liquidas a las diferentes condiciones de reacción.	46
Tabla N° 20. Conversión de la fracción RV 500 ⁺ .	48
Tabla N° 21. Conversiones de la fracción asfáltica.	49
Tabla N° 22. Conversiones de la fracción microcarbón.	51
Tabla N° 23. Composiciones de las corrientes producidas.	52
Tabla N° 24. Fracción promedio de los gases C1-C6 dentro del total de gases producidos.	54
Tabla N° 25. Coeficientes de ajuste lineal Gases C1-C6.	55

Tabla N° 26. Rendimientos de los productos de reacción.	57
Tabla N° 27. Rendimientos de las corrientes producto a las condiciones de operación de 420 y 430°C.	58
Tabla N° 28. Rendimientos de las corrientes producto en sistema catalítico y no catalítico a 600 rpm.....	61
Tabla N° 29 Coeficientes de ajuste de la correlación para la conversión de la fracción Asfáltica utilizando cinética de orden $n=1$ y $n=2$	64
Tabla N° 30 Coeficientes de ajuste de la correlación para la conversión de la fracción Microcarbón utilizando cinética de orden $n=1$ y $n=2$	65
Tabla N° 31 Coeficientes R^2 de la correlación para la conversión de la fracción RV500 ⁺ utilizando cinética de orden $n=1$ y $n=2$	66
Tabla N° 32 Coeficientes de ajuste de la correlación para la conversión de la fracción RV500 ⁺ (Galarraga y otros, 2012).....	68
Tabla N° 33 Coeficientes de ajuste de la correlación para la conversión de la fracción RV500 ⁺ a 430 °C y 300-600 rpm.	69
Tabla N° 34 Coeficientes de ajuste de la correlación para las composiciones de los productos a 430 °C y 300-600 rpm.	73
Tabla N° 35 Comparación entre las composiciones experimentales y calculadas a 430 °C y 300 rpm.	74
Tabla N° 36 Comparación entre las composiciones experimentales y calculadas a 430 °C y 600 rpm.	74
Tabla N° 37 Caracterización del mezclado del R-01.	75

INTRODUCCIÓN

La demanda de productos del petróleo ha incrementado, ocasionando la disminución de las reservas, principalmente de los crudos medianos y livianos, lo cual induce a las refinerías a procesar crudo pesado y extrapesado. La Republica Bolivariana de Venezuela posee grandes reservas de estos hidrocarburos pesados, principalmente en la faja petrolífera del Orinoco, donde se encuentran concentrados 258 MMBLS en solo 75 Mkm².

Los crudos presentes en la Faja Petrolífera del Orinoco (FPO) requieren de técnicas avanzadas para así lograr su refinación, debido a la necesidad de tratar el corte de residuo de vacío cuyo rendimiento aumenta en la medida que la densidad del crudo disminuye. A fin de aumentar rendimiento en productos de alto valor agregado con el procesamiento de este corte, se emplea la catálisis ultradispersa, la misma permite una solución interesante para la conversión de crudos pesados y residuos de petróleo siendo capaz de procesar estas cargas sin sufrir de los problemas que adolecen los catalizadores convencionales como es la disminución de actividad debido a la complejidad de la carga.

La catálisis ultradispersa se define como el proceso de modificación de la velocidad de una reacción química por la presencia de gran superficie específica y una elevada población por unidad de volumen de las pequeñas partículas del catalizador ultradisperso, obteniéndose una mejor interacción entre la carga y el hidrogeno. Por esta razón los catalizadores dispersos son apropiados para la conversión de crudos pesados y residuos, los cuales contienen altas concentraciones de contaminantes metálicos, compuestos nitrogenados y azufrados y alta relación C/H.

En el proceso de hidroconversión de crudos pesados (CP) y extrapesado (XP), realizada a partir de catálisis ultradispersa, aún existen aspectos cinéticos que es necesario determinar, más específicamente el relacionado con la hidroconversión de residuos de vacío (RV) provenientes de la FPO, siendo necesario la realización de un estudio cinético en un sistema a escala laboratorio que permita predecir el

comportamiento del proceso de hidroconversión a mayor escala. En este sentido, este trabajo tiene como finalidad la adecuación de un sistema catalítico a escala laboratorio que permita posteriormente el estudio sistemático de parámetros cinéticos relacionados con la hidroconversión de RV. Como punto de partida de dicho estudio cinético, en este trabajo se determinará el efecto del tiempo de residencia y de la velocidad de agitación en la hidroconversión del residuo de vacío (RV) de crudo pesado de la FPO utilizando el catalizador ultradisperso ET (tipo NiMo) en condiciones de alta presión en un reactor por carga.

Este Trabajo está estructurado de la siguiente manera: Capítulo I, contiene el planteamiento del problema, antecedentes, así como los objetivos del presente estudio; Capítulo II, Marco Teórico, donde se resaltan los aspectos inherentes a la hidroconversión empleando catálisis ultradispersa; Capítulo III, Marco Metodológico, donde se expone la metodología empleada para desarrollar la investigación; Capítulo IV, Resultados y Discusión de Resultados; Capítulo V, Conclusiones y Recomendaciones, y finalmente la Bibliografía y Apéndices respectivamente.

CAPÍTULO I

FUNDAMENTOS DE LA INVESTIGACIÓN

I.1 PLANTEAMIENTO DEL PROBLEMA

La disminución de las reservas de crudo convencional a nivel mundial ha convertido al petróleo pesado y bitumen en alternativas atractivas para satisfacer la creciente demanda mundial de combustibles y materias primas petroquímicas. Las reservas de crudo pesado son abundantes y representan 70% del total de petróleo disponible en el planeta (http://www.opec.org/opec_web/en/data_graphs/330.htm). En este sentido Venezuela se encuentra en un nivel privilegiado ya que tiene grandes reservas comprobadas de crudo pesado y extrapesado en la Faja Petrolífera del Orinoco (FPO). Estos hechos han impulsado a las refinerías a maximizar la utilización de dichos crudos para su conversión a los productos livianos que demandan los mercados nacionales e internacionales. Los crudos pesados y extrapesados presentan características particulares como alta viscosidad y abundante cantidad de heteroátomos (S, O y N), metales, bajos valores API, entre otros, lo que hace muy difícil su tratamiento con los procesos convencionales de refinación.

Los procesos de hidrotratamiento e hidroconversión convencionales utilizan catalizadores soportados, los cuales están sujetos a problemas críticos de desactivación, causados por la coquización y la deposición de metales, lo cual resulta en una alta inversión y altos costos operacionales.

Una de las rutas comprobadas para la realización de hidroconversión con mínimos problemas de desactivación del catalizador es la utilización de catalizadores ultradispersos (UD), en vez de la catálisis soportada convencional. Esta catálisis ultradispersa, con el uso de nanopartículas a base de sales metálicas solubles en fase orgánica u acuosa, asegura un mejor contacto entre los reactivos y la fase activa del catalizador, y por lo tanto incrementa la conversión de residuos hacia productos livianos, generando además menores contenidos de coque que la obtenida con catalizadores soportados.

A pesar de las ventajas que ofrece la catálisis ultradispersa son pocos los procesos industriales existentes en el mercado que involucre el uso de tales catalizadores. En Venezuela como en otros países, se están haciendo esfuerzos para la implementación de tecnologías basadas en el empleo de nanopartículas altamente dispersas en la matriz orgánica como fase activa para la conversión de crudos pesados/extra pesados (CP/XP) y residuales. La industria petrolera venezolana a través de su brazo tecnológico PDVSA-Intevep, ha avanzado trabajos de investigación en el desarrollo de procesos que involucren el uso de catalizadores UD para promover la conversión de las mayores reservas energéticas del país, lo que ha permitido el desarrollo de la tecnología HDH la cual se encuentra en escala de demostración comercial.

Con el propósito de continuar el desarrollo de formulaciones catalíticas ultradispersas, se plantea la necesidad de optimizar los sistemas de reacción a escala laboratorio que permitan realizar estudios cinéticos de los sistemas con catalizadores UD en condiciones que hagan posible predecir adecuadamente el comportamiento del sistema a nivel piloto. Por tal razón, la adecuación del sistema catalítico a escala de laboratorio, así como la optimización de las condiciones de operación, son los aspectos principales a considerar en dicho proceso de optimización del sistema de reacción. En tal sentido, este trabajo se enfoca hacia la utilización de los catalizadores UD en la hidroconversión de residuos de vacío provenientes de crudos pesados de la Faja Petrolífera del Orinoco (FPO) en un reactor por carga continuo en la fase gas, operado a alta presión, donde se propone determinar el efecto del tiempo de residencia y la velocidad de agitación en la hidroconversión; y a futuro ajustar un modelo cinético, que pueda predecir el comportamiento de los crudos venezolanos cuando son sometidos a procesos de conversión profunda empleando catálisis ultradispersa.

I.2 ANTECEDENTES

Estudios que involucren el empleo de este tipo de catalizadores para la conversión de residuo de vacío son relativamente escasos si se compara con los estudios realizados sobre catalizadores soportados, sin embargo el interés por el procesamiento de residuales y pesados ha incrementado sensiblemente el número de publicaciones relativas al uso y desempeño de catalizadores ultradispersos. Para la hidroconversión de las fracciones más pesadas del crudo se han desarrollado trabajos que tendientes a establecer el efecto de variables de operación tales como concentración de y tipo de catalizador, temperaturas y presiones de operación sobre la actividad y selectividad de catalizadores en la hidroconversión de tales fracciones. Por ejemplo, Panariti y colaboradores reportaron para la conversión del residuo de vacío de crudo Belayim, en presencia del catalizador disperso a base de Mo, en un reactor por carga, alta conversión a destilado, baja selectividad a coque, además de un incremento de las reacciones de HDM y HDS (Panariti y otros, 2000). Los mejores se obtuvieron para $T < 420\text{ }^{\circ}\text{C}$, 1000 ppm de catalizador y altas presiones de hidrógeno. Por su parte, Zhao y colaboradores estudiaron el hidrocrackeo de asfáltenos a 430°C y 4,2 MPa PH_2 (609 psig), en presencia y ausencia del catalizador $\text{NiMo}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ en un reactor por carga. Observaron un aumento de la conversión para ambos casos con el tiempo de residencia, alcanzando 56% para la reacción de hidrocrackeo térmica y 83% para la reacción de hidrocrackeo catalítico para 60 min de tiempo de residencia (Zhao y otros, 2011). En el estudio observaron un aumento importante del rendimiento a líquidos con el tiempo de residencia, mientras que los rendimientos a gas y coque variaron solo en una pequeña proporción. Resultados similares fueron observados por Ancheta y colaboradores en la conversión de crudo pesado empleando catalizador UD a base de NiWMo empleando un reactor por carga. Los autores variaron el tiempo de residencia durante la reacción para las temperaturas de entre $380\text{-}420^{\circ}\text{C}$ a 3,45 MPa (500 psig) de presión de H_2 (Ancheyta y otros, 2005). Dichos resultados fueron empleados por Hassanzadeh y colaboradores para el modelaje de la reacción y la estimación de los parámetros cinéticos para la conversión de residuales en un reactor por carga empleando catalizador UD trimetalico NiWMo (Hassanzadeh y otros,

2010). Hassanzadeh y colaboradores propusieron un esquema de reacción que agrupa 5 componentes para la transformación de residuo de vacío. Igualmente, catalizadores dispersos bimetalicos han sido utilizados en la conversión de residuales provenientes de crudo Maya y de Carbón a 440°C y 1350 psig de presión, y a tiempos de residencia de 30 min y 90 min (Demirel y otros, 2000). En este estudio los catalizadores dispersos fueron depositados sobre carbón y alúmina. Los autores observaron un efecto favorable del empleo de la alúmina sobre la actividad del catalizador para ambos tiempos de residencia, mientras que en presencia de carbón a 30 min la conversión y distribución de productos fue similar a la de la conversión térmica. En ambos casos, un aumento del contenido de Mo aumento la actividad y rendimiento de la fracción líquida. Por su parte, Noguera y colaboradores realizaron la evaluación de la actividad catalítica de dos catalizadores preparados con formulaciones desarrolladas por PDVSA-Intevep denominadas E-T (catalizador base) y AT-48 (Nuevo catalizador). Los resultados obtenidos muestran que el porcentaje de conversión en producto de RV 500°C⁺, asfáltenos y microcarbón son comparables para ambos, mientras que la actividad fue mayor para el catalizador AT-48, al obtenerse similares conversiones con una concentración menor de molibdeno (Noguera y otros, 2012).

El efecto de las condiciones de operación también ha sido estudiado en la conversión térmica de residuales como por ejemplo los resultados obtenidos por Martínez y colaboradores, quienes estudiaron la conversión térmica de un residuo de carbón entre 425-475°C en reactor por carga a 15 MPa de H₂ (2175 psig). Se evaluaron diferentes tiempos de residencia (entre 5-40 min) y encontraron el tiempo de residencia cambia la distribución de productos aumentando el rendimiento a gas y líquido, mientras que el rendimiento a coque resultó altamente dependiente de la temperatura de reacción (Martínez y otros, 1997).

La influencia de parámetros de reacción (temperatura, presión y precursor catalítico) tanto en la conversión térmica como catalítica sobre la transformación de CP Maya fueron evaluados por Ortiz-Moreno y colaboradores (Ortiz-Moreno y otros, 2012).

En la conversión no catalítica observaron un aumento de la fracción líquida hasta 380°C y luego tiende a ser constantes, mientras que el rendimiento a sólidos fue importante a 380°C y aumento considerablemente con la temperatura. Por otro lado, en presencia de catalizador observaron que el aumento de la relación Catalizador/crudo conlleva a un aumento de destilado, mientras que la fracción de gasolina se ve más influenciada por la temperatura así como la conversión de asfaltenos y el rendimiento sólido, el cual disminuye sensiblemente con la reducción de la temperatura de reacción. Los autores observaron poca influencia del precursor catalítico en la actividad y distribución de producto. Basándose en dichos resultados un esquema de transformación de los diferentes constituyentes del crudo Maya fue propuesto.

Otra de las variables de importancia a considerar en los estudios de hidroconversión de residuales en un reactor por carga son las limitaciones de transferencia de masa debido a lo heterogéneo del sistema de reacción. En este sentido Son-Nguyen y colaboradores estudiaron la hidroconversión de residuo atmosférico proveniente de crudo liviano Árabe (Arabian light) en presencia de catalizador ultradisperso de Mo, en un reactor por carga a 420°C y 430°C (Son Nguyen y otros, 2013). Para el estudio una presión inicial de H₂ de 9 MPa (1305 psi) fue introducida, y al alcanzar la temperatura de reacción las presiones finales fueron registradas siendo de 15,2 MPa (2204 psig) y 15,5 MPa (2248 psig) respectivamente para cada temperatura. Los autores consideraron tiempos de residencia entre 0-45 min, donde 0 min corresponde al punto donde el sistema alcanzó las condiciones de reacción (P₀ y T₀). Los resultados mostrados en el trabajo corresponden a 600 rpm como velocidad de agitación, aunque ellos indican que fueron evaluadas otras velocidades de agitación, esta última fue seleccionada ya que condujo a la mayor conversión de la fracción C₅₁₀⁺ sin producción de coque. Los autores explican la diferencia en conversión con el aumento de la velocidad de agitación por la disminución de los fenómenos de transferencia de masa. Sin embargo, los autores determinaron que la etapa limitante es la transferencia de hidrógeno, por lo concluyen que existen deficiencia de hidrogeno en la fase líquida. En ese estudio los productos de reacción fueron

divididos en 5 fracciones: residuo, VGO, destilados, nafta y gases. Una reducción del rendimiento a residuo con el tiempo de residencia fue observada, junto a un aumento de las fracciones de destilado, nafta y gases, mientras que la fracción de VGO se mantuvo prácticamente constante. Este comportamiento fue el mismo para las dos temperaturas estudiadas. La disminución de limitaciones de transferencia de masa también fue considerado por Galarraga y colaboradores en la hidroconversión de un bitumen de Athabasca con catalizadores ultradispersos a base de NiWMo, a condiciones de operación de 320-380 °C, 3,45 MPa (500 psig) y 500 rpm de agitación empleando un reactor por carga (Galarraga y otros, 2012). Se observó un aumento de la conversión de la fracción C545⁺ con la temperatura y el tiempo de residencia. El rendimiento a coque aumentó con la severidad del proceso aunque se mantuvo siempre inferior al 1%, lo cual es atribuido a las condiciones de reacción que son cercanas a las existentes en el yacimiento.

El estudio cinético de este tipo de reacciones es muy importante debido a que la determinación de la velocidad de reacción es el paso inicial para el diseño del reactor, para la selección de las condiciones óptimas de reacción, para predecir la conversión de las fracciones pesadas y distribución de productos, así como para diferenciar los rendimientos provenientes de la conversión térmica de la conversión catalítica. Sin embargo, no existen muchos estudios tendientes a la determinación de los parámetros cinéticos en la hidroconversión de crudos pesados (CP) extrapesados (XP) y residuales debido principalmente a que estas cargas son estructuras complejas constituidas de moléculas grandes de anillos poliaromáticos condensados, lo que transforma la tarea del estudio cinético de esta reacción en algo muy complicado. No obstante este debe ser el fin último en los trabajos orientados a establecer correlaciones entre condiciones de operación y actividad y selectividad del catalizador. En este sentido, los trabajos de Son-Nguyen y Galarraga están orientados a la determinación de las constantes cinéticas aparentes de reacción y parámetros cinéticos. Son-Nguyen y colaboradores identificaron 6 reacciones iniciales, con 6 parámetros cinéticos a determinar, siendo las reacciones más rápidas las correspondientes a la conversión de residuo a destilados y la conversión de destilados

a nafta. Por su parte, Galarraga y colaboradores aplicaron dos modelos para el tratamiento de sus resultados. El modelo A considera solo la conversión de residuo a productos livianos el cual predice los resultados experimentales a través de una ley de potencia; mientras que el modelo B, más específico, incluye la conversión del residuo a cada una de las fracciones (gases, nafta, destilados, VGO y coque) e involucra la determinación de 10 parámetros cinéticos. En el modelo B, la velocidad de formación de cada componente se determinó a través de un modelo de agrupamiento discreto. Los resultados señalaron a las reacciones de conversión de residuo a VGO y de VGO a destilado como las más favorables, las cuales se presentan inclusive a baja temperatura (320 °C para este estudio). Por su parte, S. Araujo realizó una revisión bibliográfica donde se presentan distintos modelos cinéticos de la literatura abierta que pueden ser utilizados para la estimación de parámetros cinéticos asociados al hidroprocesamiento de cargas pesadas. En su trabajo Araujo expone una metodología que permite plantear un mapa experimental para el hidroprocesamiento de dichas cargas, a condiciones de 1200 psig, y temperaturas entre de entre 400 °C a 430, a diferentes tiempos de reacción, basado en la condición de iso-conversión, a partir de resultados reportadas en la literatura abierta, con la finalidad de generar datos experimentales que reproduzcan el fenómeno catalítico estudiado (Araujo S. 2012).

I.3 OBJETIVOS

En base a la información presentada, en este trabajo de investigación se plantea el siguiente objetivo general y objetivos específicos.

I.3.1 Objetivo general

Determinar el efecto del tiempo de residencia y de la velocidad de agitación en la hidroconversión del residuo de vacío (RV) de crudo pesado de la Faja Petrolífera del Orinoco (FPO) utilizando el catalizador ultradisperso ET (tipo NiMo) en condiciones de alta presión en un reactor por carga.

I.3.2 Objetivos específicos

- (a) Verificación de condiciones de operación del montaje experimental.
- (b) Elaboración de manual de operación y procedimientos de seguridad del montaje experimental.
- (c) Caracterizar la alimentación y productos de reacción a través de técnicas analíticas.
- (d) Evaluar el efecto del tiempo de residencia sobre la hidroconversión de RV de crudo pesado de la FPO a alta presión, en presencia del catalizador ET en un reactor por carga a 300 rpm y a 430°C.
- (e) Evaluar el efecto de las velocidades de agitación a 300 y 600 rpm sobre la hidroconversión de RV de crudo pesado de la FPO en presencia del catalizador ET a alta presión en un reactor por carga.
- (f) Establecer correlaciones entre el tiempo de residencia y la velocidad de agitación sobre la conversión de la fracción RV500⁺, asfáltenos y microcarbón.
- (g) Establecer correlaciones entre el tiempo de residencia y la velocidad de agitación sobre el rendimiento de las fracciones de interés para la producción de combustible proveniente de la hidroconversión de RV de crudo pesado de la FPO en presencia del catalizador ET.

CAPÍTULO II

MARCO TEÓRICO

En este capítulo se presenta la serie de conceptos teóricos que son necesarios para el entendimiento de los aspectos involucrados en el desarrollo de este proyecto.

II.1 Proceso de conversión de residuos de vacío.

Los procesos de conversión profunda de residuos y crudos pesados a productos de mayor valor comercial es uno de los retos de la refinación de nuestros días.

Estos procesos de conversión incluyen procedimientos térmicos no hidrogenantes (Viscorreducción y Coquificación), los cuales están disponibles a nivel comercial; sin embargo, éstos generan grandes cantidades de productos de bajo valor agregado (coque). Como alternativa se pueden aplicar técnicas más eficientes, relacionadas con la incorporación de hidrógeno dando lugar a la hidroconversión. El uso de hidrógeno promueve las relaciones de ruptura de enlaces (hidrogenólisis) y controla la retropolimerización, reduciendo considerablemente así la producción de coque. (Menegassi y Guirardello, 2005).

Así pues, catalizadores nuevos pueden conducir a procesos donde se incrementen las velocidades de reacción y la selectividad de productos, y se disminuya la temperatura y la presión de reacción. Por tanto, la conversión de crudos pesados (CP) y extrapesados (XP) y residuos de vacío en presencia de hidrogeno y un catalizador dan lugar a los procesos de hidroconversión.

II.2 Hidroconversión

Son todas aquellas tecnologías de hidrocraqueo catalítico de crudos pesados y residuos de vacío. Este proceso requiere calor, catalizador y adición de hidrógeno y tienen por objetivo craquear los hidrocarburos de alto peso molecular para obtener moléculas más livianas. En estos procesos se verifican principalmente dos reacciones:

craqueo e hidrogenación moderada. Asimismo las reacciones de polimerización y condensación ocurren de manera limitada y en proporciones mínimas.

II.2.1 Tipos de Hidroconversión

Los diferentes tipos de hidroconversión enfocados en el procesamiento de residuales pueden clasificarse en función del tipo de reactor que se emplee. Así por ejemplo, en el Hidroprocesamiento de Residuo con Lecho Fijo son unidades similares a los hidrotratadores, más que a unidades de hidroconversión (Fig. 1-a). Las mismas son usadas para la reducción de azufre en el crudo y de otros compuestos venenosos para el catalizador de las unidades de hidroconversión de lecho fluidizado Wiehe (2008). Gary y otros (2007), reportan que el hidroprocesamiento según este esquema opera con el uso de un catalizador de lecho fijo con partículas que necesitan poros de diámetro entre 100 y 200 Å, y a condiciones de operación que incluye presiones de 1500 a 3000 psig, y velocidades espaciales entre 0,2 a 0,5 h⁻¹. La operación bajo este esquema utilizando alimentaciones de residuales ocasiona como limitante la necesidad de una parada de planta anual, con la finalidad de realizar el reemplazo del catalizador. Este problema se ha resuelto en parte empleando la Hidroconversión con Lecho Ebuliente donde no es necesario interrumpir la operación ya que es posible retirar catalizador gastado y adicionar catalizador fresco cuando sea requerido. En este proceso se alimenta crudo e H₂ mezclado por el fondo del reactor, la mezcla fluye hacia el tope, pasando por el lecho catalítico, siendo este último móvil, permitiendo así una condición fluidizada, con un flujo ascendente motivado por la alimentación continua (Fig. 1-b). En este sistema coexisten tres fases: gas, líquida y sólida, donde la fase sólida está constituida por el lecho catalítico, presentándose una buena transferencia de masa y calor que permite la conversión de crudos pesados (Morel F, y otros, 1997). Adicionalmente el proceso presenta la flexibilidad de operar tanto a alta como a baja conversión (Yuandong y otros, 2009).

A nivel comercial se pueden citar dos tecnologías que emplean este tipo de procesos: Proceso H-Oil y Proceso LC-Fining, los cuales son técnicamente similares.

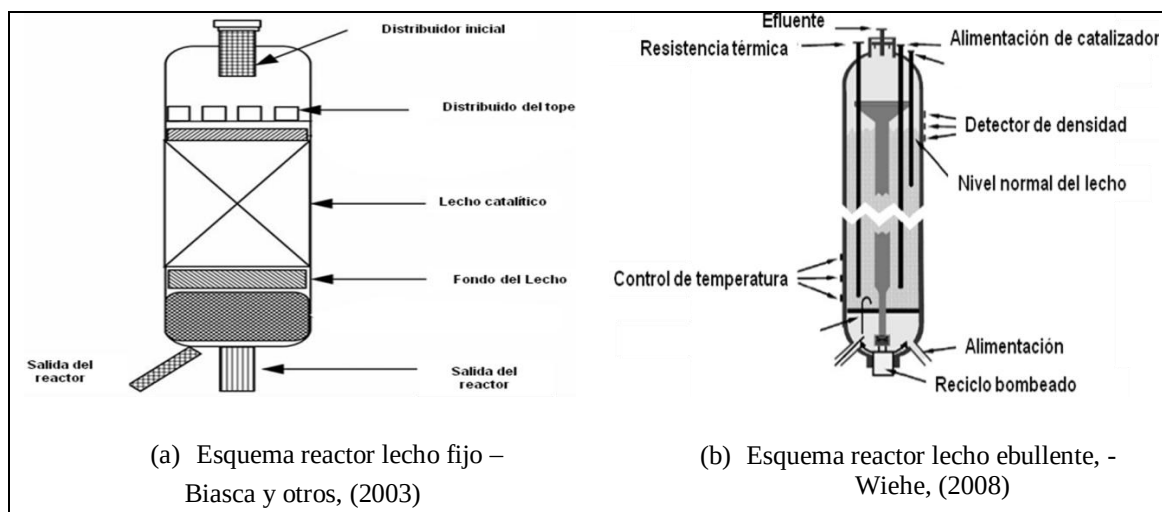


Figura N°. 1. Esquema reactor de lecho fijo (a) y de lecho ebullente (b).

Sin embargo, el proceso catalítico para la hidroconversión que ha sido más ampliamente comercializado ha sido con Lecho Slurry ya que permite tratar crudos pesados con alto contenido de metales, residuos de carbón y asfáltenos. Este proceso se caracteriza por ser básicamente un proceso de hidrocrackeo que opera a altas presiones de H_2 y elevadas temperaturas en presencia de catalizador (Zhang S. y otros, 2007). En este caso se mezcla el residuo con el catalizador disperso y el H_2 , antes de ser alimentado al reactor; se mantiene un mezclado constante mientras fluye por el reactor, hasta obtener por el tope el producto junto con el catalizador, donde son separados. Este proceso se desarrolla comercialmente a condiciones de temperatura entre 420-460 °C, presión 1500 a 2900 psig y LHSV entre 0,5-20.0 h^{-1} (Yuandong y otros, 2009). Un esquema de este tipo de procesos es presentado en la Fig. 2.

Las versiones escaladas de este tipo de procesos a nivel comercial son:

(a) Proceso Veba Oel Combi-Cracking (VCC).	(b) Proceso Asahi Super Oil Cracking (SOC).
(c) Proceso PetroCanada SRC Unifex.	(d) Proceso EniTechnology EST (Fig. 2).
(e) Proceso Intevp HDH / HDHPLUS	

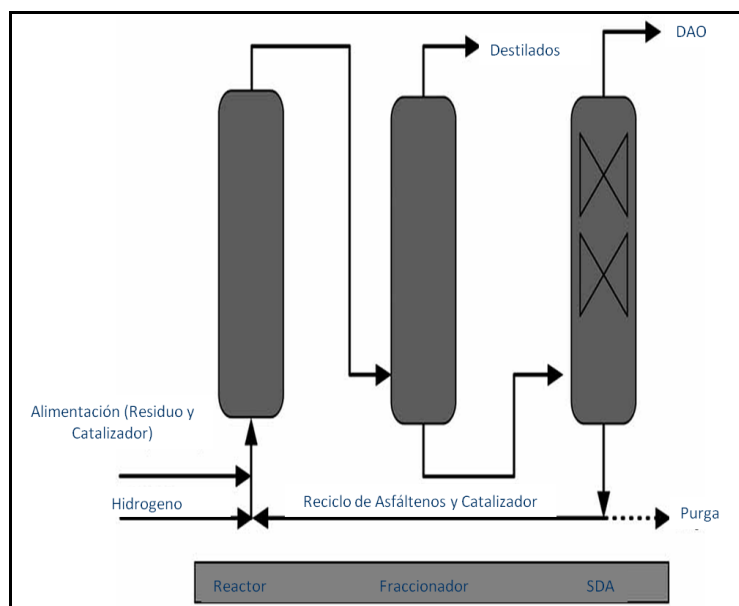


Figura N°. 2. Esquema Proceso EniTechnology EST, Montanari y otros, (2003).

La elección del tipo de reactor depende principalmente de la cantidad de metales y asfaltenos en la alimentación y en los niveles de conversión requerida. La Tabla N°1 presenta la comparación de los reactores utilizados comercialmente, discriminada la comparación por los parámetros: Catalizador, tolerancia a impurezas, conversión, operatividad y aplicación industrial. Se observa que el reactor de lecho slurry presenta las mayores ventajas para la obtención de productos de alto valor agregado. Sin embargo este proceso presenta la desventaja de un mayor costo de operación y por ende su aplicación industrial es reducida.

Tabla N° 1. Tipos de reactores en la hidroconversión de residuales. Morel F (1997).

Parámetros	Lecho fijo	Lecho ebullente	Lecho slurry
Máxima alimentación catalizador (ppm)	50-250	100-600	>300
Tolerancia a impurezas	Bajo	media	Alta
Max, Conversión 550°C	50	80	95
Operatividad	sencilla	compleja	compleja
Aplicación industrial (%)	82	16	1

II.2.2 Tipos de Catalizadores para hidroconversión

El tratamiento de crudos pesados y residuales puede emplear tres tipos de catalizadores: nanopartículas inorgánicas, catalizadores solubles en crudo y catalizadores dispersos en fase acuosa. El primero de estos, a base de nanopartículas inorgánicas son generalmente a compuestos de Fe, Ni y V, los cuales se encuentran usualmente dispersos en alimentaciones de crudo pesado antes de ser procesado. Los mismos son usados en desarrollos de tecnologías como lo son VCC, Canmet (Yuandong y otros, 2009). Por su parte, los catalizadores dispersos solubles en crudo pueden ser introducidos solubilizados en el crudo. Se presenta una dispersión homogénea con el residuo, facilitando así el contacto entre el residuo y el H_2 que promueve la hidroconversión. Por lo general son a base de molibdeno, cobalto, hierro y níquel. Este tipo de catalizador ha sido objeto de amplio desarrollo comercial como se observa en la Tabla N°2 donde se presenta una recopilación de las tecnologías donde se aplica el catalizador disperso solubilizado en crudo. Resaltan aspectos de diferencia en el tipo de catalizador empleado así como las concentraciones del mismo. En la mayoría de los casos los catalizadores son a base de Mo y promueven la conversión profunda de los cortes más pesados de la alimentación.

Tabla N° 2. Tecnologías catalizador soluble en crudo (Yuandong y otros, 2009).

Licencia	Componentes Catalíticos	Alimentación	Cantidad de catalizador	Resultado
Exxon Research and Engineering Co.	Molibdeno alicíclico de naftenos	Crudo Pesado CCR>5%	50-200 ppm	50% reducción de CCR
	Fe ₂ O ₃ y Molibdeno-naftenos	Crudo Cold Lake	50-200 ppm	50% reducción de CCR
	Hierro Molibdeno	Crudo Cold Lake	0,5-2,0 % p/p	Conversión > 50%
	CrO ₃ / Terbutili Alcohol	Crudo pesado CCR 5-50%	0,1-2 % p/p	Conversión entre 80-85%
Alberta Oil Sands Technology Research Authority	Hierro / Molibdeno	Bitumen Athabasca + 50% diluyente	0,1-0,5 % p/p	Conversión 90%
	Mo, Ni	Bitumen Athabasca	50-300 ppm	Baja formación de coque
Chevron Inc.	Molibdeno/ Tungsteno	Crudo Arabian	300-1000 ppm	Conversión 80%
Universal Oil Products Co.	Vanadio	Crudo Wyoming Sour	Dispersión de partículas coloidales	Alta actividad de Ni, V
Institut Francais du Petrole	Molibdeno / Cobalto	Aranco RV Kuwait AR	20-100 ppm	Conversión 70-90%

Por último, los catalizador dispersos en fase acuosa se basan en sales metálicas solubles en agua, cuya solución es emulsionada en una fase orgánica representada por el crudo, permitiendo así una alta dispersión, y por ende una alta actividad catalítica. Al igual que en el caso de catalizadores solubles en el crudo, las tecnologías desarrolladas basadas en el empleo de los catalizadores solubles fase acuosa son a base de Mo y Ni orientados a aumentar la conversión y reducción de elementos contaminantes de las fracciones más pesadas del crudo. La Tabla N°3 presenta de

manera resumida una recopilación de las tecnologías donde se aplica este tipo de catalizadores.

Tabla N° 3. Tecnologías a base de catalizador soluble en crudo (Yuandong y otros, 2009).

Licencia	Componentes del catalizador	Alimentación	Cantidad de catalizador	Resultados
Chevron Inc.	Mo, Ni oxido con amonio acuoso	Athabasca RV 60% VGO 40%	4-10 % p/p MoO ₃	Remoción de Sulfuros, y metales >98%
Exxon Research and Engineering	Mo	Arabian RV	0,2-5 % p/p	Baja formación de coque
	Ni, Mo Catalizador multimetalico	Arab Light RV	Relación de Ni/Mo entre 0,1 a 10	Alta actividad de HDM
Universal Oil Products Co.	Mo, V y Fe	Lloydminster RV	0,1-4 % p/p	Conversión 60-65%, coque < 1%

II.2.3 Catalizadores Ultradispersos

La utilización de Catalizadores Ultradispersos (UD) presenta elevada importancia en el tratamiento de alimentaciones de CP/XP y residuos de petróleo ya que favorecen las reacciones de hidrogenación, debido a la mayor exposición de superficie activa, lo que permite mejorar el contacto entre la alimentación y el hidrógeno (Del Bianco y otros, 1994). El catalizador de este tipo más ampliamente usado es a base de molibdeno, y con el fin de aumentar la superficie de contacto del catalizador UD, el precursor catalítico se emulsiona en una fase oleosa afín a la alimentación (Yuandong y otros, 2009). La dispersión del catalizador es favorecida por el tamaño de partícula. Bearden y Aldridge, (1997), reportan que el tamaño óptimo de la partícula catalítica del metal de transición para cumplir la función catalítica debe ser menor a 100 Å.

El uso de catalizadores UD presenta además como característica su alto costo, motivado a la necesidad de usar grandes cantidades de metales de alta actividad catalítica, lo que se traduce en elevados costos de producción, lo cual puede variar

dependiendo de la concentración utilizada en el proceso de hidroconversión. Yuandong y otros, (2009), llaman la atención sobre la necesidad de recuperar el catalizador usado, en tal sentido se han desarrollado tecnologías para este propósito, como los trabajos desarrollados por Chevron Inc.s. En general la aplicación de catalizadores UD, presentan las siguientes ventajas para el proceso de hidroconversión:

- (a) Generación In Situ de la fase activa del catalizador;
- (b) Mejor contacto entre reactantes y fase activa;
- (c) Mantenimiento de la actividad evitando problemas de desactivación prematura;
- (d) Alta conversión de las fracciones más pesadas del crudo.

II.3 Hidroconversión a escala laboratorio

En el desarrollo de la investigación de la catálisis ultradispersa para la hidroconversión se hace uso de estudios a escala de laboratorio, donde el sistema de reacción usado corresponde a un reactor por carga.

II.3.1 Reactor por carga

Por definición, es el medio donde ocurre una reacción en que su contenido está perfectamente agitado y su composición es igual en todo el reactor (Levenspiel, 2007). La composición varía con el tiempo hasta alcanzar una conversión final o de equilibrio del reactivo para las condiciones establecidas (temperatura, concentraciones iniciales de reactivos, presencia de inertes). Una vez detenida la reacción (velocidad de reacción tendiente a cero), se debe vaciar total o parcialmente el reactor e incorporar nueva corriente de entrada si se quiere seguir generando productos de reacción.

Una variante del reactor por carga, donde se permite una alimentación constante de los reactivos o fases involucradas en la reacción se conoce como reactor por carga en una de las fases, generalmente en la fase líquida. En este caso la reacción que se lleva a cabo es alimentada en una de sus fases de forma intermitente, mientras que la otra

fase, constituida por parte de los reactantes, es alimentada a un caudal determinado, retirándose el producto de esta fase en forma continua (Fig. 3). Esto se presenta cuando se realiza una reacción heterogénea gas-liquido (G-L) en la que se forma un producto gaseoso que se retira a medida que la reacción transcurre.

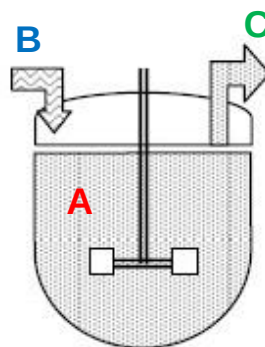


Figura N°. 3. Esquema reactor por carga fase líquida.

La aplicación de este tipo de sistema presenta ventajas con respecto a la utilización de un reactor por carga en ambas fases de una reacción heterogénea G-L como son:

- (a) Simular la producción continua especialmente para pequeña escala;
- (b) Facilidad para el control de la temperatura, sobre todo en reacciones exotérmicas;
- (c) Permite realizar la reacción a condiciones isobáricas;
- (d) Aumentar la conversión y la selectividad por el retiro continuo de una de las fases.

En los procesos de hidroconversión es común observar la alimentación continua del agente hidrogenante, mientras la fase líquida representada por el crudo y el agente catalítico se mantiene la alimentación discontinua. (Figura N°4). Se utilizan altas presiones del agente hidrogenante para aumentar la solubilidad de este en la fase líquida. Levenspiel, 2007 reporta que este proceso es característico de un exceso de la fase gas presentada por el agente hidrogenante, por lo cual no es importante el modelo de flujo del gas. Por el contrario, es necesario prestar atención al modelo de flujo del líquido, ya que la velocidad de reacción en la hidroconversión sea controlada por la fase líquida, siendo afectada por el tamaño de partículas del catalizador y la intensidad de agitación del líquido (Levenspiel, 2007).

II.3.2 Caracterización del mezclado de un reactor por carga

La caracterización de un mezclado se logra al definir el régimen de flujo, potencia consumida en el mezclado, el tiempo necesario para la realización del mismo y la potencia por unidad de masa. La definición de tales parámetros conduce a la determinación del régimen de flujo con el cálculo del número de Reynolds (Re), el cual expresa la relación adimensional entre la viscosidad y la inercia del flujo. En el proceso de mezclado este parámetro es definido en términos del diámetro del impulsor (D), la densidad y la viscosidad dinámica del fluido, y la velocidad periférica, la cual es función del número de radianes por segundo barridos del eje del impulsor (ver ecuación 1).

$$Re = \frac{\rho \cdot N \cdot D^2}{\mu} \quad (\text{Ec.1})$$

El número de Reynolds (Re) define el régimen de flujo según el rango donde se ubique, región laminar para $Re < 10$, de transición definida para $10 < Re < 10000$, y $Re > 10000$ se considera la región de turbulencia.

La potencia consumida puede ser calculada a partir del conocimiento del término adimensional denominado número de potencia (Po), con el uso de la ecuación 2.

$$P = \rho \cdot N^3 \cdot D^5 \cdot Po \quad (\text{Ec.2})$$

El denominado número de potencia (Po) es considerado como un coeficiente de arrastre, y para régimen turbulento permanece constante, mientras que para el régimen laminar o transitorio, el mismo es función del número de Reynolds. Este número de potencia se puede obtener a partir de la curva de potencia del impulsor de mezclado (la curva asociada a impulsores Rushton en tanques de geometría estándar, se presenta en el apéndice C).

Adicionalmente el mezclado puede ser caracterizado por el cálculo de este tiempo (θ) con el uso de la ecuación 3 (McGrath, 1998). Este parámetro se ha empleado en la literatura para régimen laminar o de transición con márgenes de error de 50%.

$$\theta = \frac{38025 \cdot T^{1.5} \cdot H^{0.5} \cdot \mu}{Po^{\frac{2}{3}} \cdot N^2 \cdot D^4 \cdot \rho} \quad (\text{Ec.3})$$

Donde T es el diámetro del mezclador, H es la altura del fluido, D es el diámetro del impulsor, N es la velocidad de rotación, y el resto de los términos dependen del fluido mezclado.

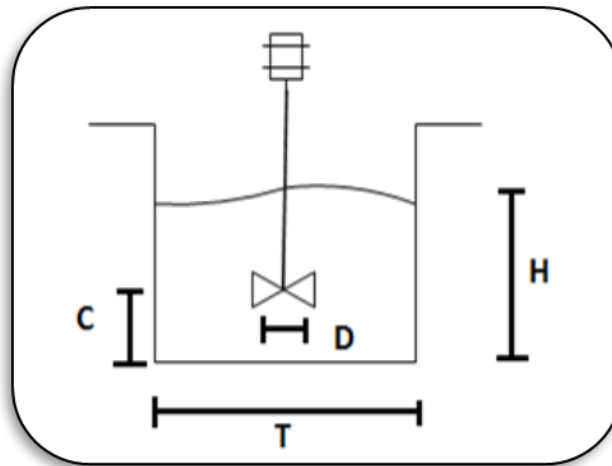


Figura N°. 4. Dimensiones de un mezclador.

Por último, en la caracterización de un mezclado existe un parámetro adicional a los mencionados anteriormente, este es la potencia por unidad de masa (ϵ), expresada como el cociente entre potencia y la masa total del fluido mezclado. En la tabla N°4 se establecen los rangos característicos de ϵ para diferentes grados de mezclado.

Tabla N° 4. Rangos de homogeneidad del fluido mezclado (McGrath, 1998).

ϵ (W/Kg)	Intensidad de mezclado	Aplicaciones típicas
<0,1	Suave	Homogenización
0,1-10	Moderada	Suspensión, Homogenización
10-1000	Intensiva	Dispersión, emulsificación, micro-mezclado

II.4 Técnicas de Análisis de Muestras

La adecuada caracterización de la alimentación y productos de los procesos de hidroconversión, permiten conocer la actividad y selectividad del catalizador empleado, así como el efecto de las condiciones de operación sobre el proceso de hidroconversión. En la caracterización de los productos de reacción se utilizan diferentes técnicas analíticas, algunas de las cuales se presentan a continuación:

II.4.1 ASTM D7169 Destilación Simulada

El método conduce a la determinación de la distribución de puntos de ebullición de los crudos y residuos de vacío, así como otras fracciones del petróleo. Estas distribuciones de punto de ebullición proporcionan información sobre el rendimiento de diferentes tipos de fracciones, al tiempo que permite cuantificar el rendimiento al producto deseado luego del proceso de conversión. Las consideraciones de parámetros que logran la correcta aplicación de la técnica son resumidas en la Tabla N°5.

Tabla N° 5. Parámetros de la técnica ASTM-D7169

Parámetros	Método ASTM D7169
Tamaño de columna	5 m
Diámetro interno	0,53 mm
Gas de arrastre	Hidrógeno
Detector	FID
Temperatura del detector	430°C
Tamaño de muestra	0,2µL
Tiempo de análisis	40min
Aplicable a:	Crudos, residuos atmosféricos y residuo de vacío

II.4.2 ASTM D4530 Micro Carbón

El valor de residuo de carbón contenido en diversos petróleos permite conocer la tendencia del mismo para formar depósitos carbonosos. La técnica ASTM D4530, permite realizar la determinación del contenido de micro carbón y consiste en someter a un calentamiento de 500 °C, bajo una atmósfera inerte (nitrógeno), una cantidad de muestra durante un tiempo específico. De esta forma, la muestra se somete a reacciones de coquización, y los volátiles formados son arrastrados por el nitrógeno. El resultado de la técnica se obtiene por la diferencia de masa después del calentamiento con respecto a la muestra original de residuo de carbón.

II.4.3 ASTM D6560 Asfáltenos

Los asfáltenos son las moléculas orgánicas de alta relación C/H, que normalmente se presentan en los crudos y los residuales de los mismos. La fracción de asfáltenos en el crudo representa una cantidad muy alta de azufre, nitrógeno y metales. Para determinar la fracción de asfáltenos se hace uso de la técnica ASTM D6560, la cual consiste en un lavado de la muestra de crudo con heptano, seguido de un lavado con tolueno, lo cual permite separar los asfáltenos. Posteriormente la fracción de asfáltenos es pesada y se reporta su fracción porcentual másica en el crudo.

CAPÍTULO III

MARCO METODOLÓGICO

En esta sección se presentan los pasos que se siguieron para lograr el cumplimiento de los objetivos planteados al inicio del presente trabajo.

III.1 METODOLOGIA GENERAL

- (a) Revisión bibliográfica del proceso de hidroconversión con catálisis ultradispersa;
- (b) Verificación de condiciones de operación de la planta a escala laboratorio de conversión de residuales y validación de dichas condiciones con los equipos de medición y control que permiten realizar el proceso;
- (c) Realización prueba de fuga del sistema a una presión superior a la de operación;
- (d) Realización de curva de calibración para la alimentación del flujo de hidrógeno;
- (e) Montaje de prueba experimental para pruebas blanco (sin catalizador), a la temperatura de 430°C;
- (f) Ajuste del flujo de hidrógeno a partir de la prueba experimental para un blanco;
- (g) Realización pruebas de laboratorio a 430 °C y tiempos de residencia entre 5-72 min, presión de 1200 psig y velocidad de agitación de 300 y 600 rpm. Cada experiencia se realizó por duplicado con la intención de conocer la reproducibilidad del proceso estudiado.
- (h) A partir de las pruebas experimentales planteadas, se tomaron muestras de los productos obtenidos, los cuales fueron caracterizados. Los productos de reacción obtenidos fueron en estados: liquido (productos livianos), gas (hidrógeno y gases de reacción) y sólido (coque y residuo no convertido).

La caracterización de cada tipo de productos de reacción se realizó empleando técnica específicas dependiendo de las características de los mismos, tal como se indican en Tabla N°6.

Tabla N° 6. Técnicas analíticas

Producto	Técnicas
Livianos	Destilación simulada
Pesados	Destilación simulada, Asfáltenos, Micro Carbón
Gases	Cromatografía de gases
Sólidos	Micro Carbón

La destilación simulada es usada para calcular las corrientes de productos, siendo definidas como:

- (i) Nafta (N) [IBP-200°C];
- (ii) Destilado medio (DM) [200-343°C];
- (iii) Gasóleo de vacío (VGO) [343-500°C];
- (iv) Residuo de vacío (RV500⁺) [500 °C⁺].

Los productos sólidos, fueron pesados al finalizar la reacción y los gases fueron recolectados en bolsas y analizados por análisis cromatográfico, permitiendo así la cuantificación de las corrientes producto de la reacción.

- (i) Se analizaron los resultados obtenidos por las pruebas analíticas, lo cual permitió establecer correlaciones entre el tiempo de residencia, velocidad de agitación y la selectividad del catalizador ultradisperso, con la finalidad de determinar el efecto de tales variables en la reacción la hidroconversión de residuo de vacío utilizando catálisis UD.

III.2 MANUAL DE OPERACIÓN Y PROCEDIMIENTOS DE SEGURIDAD

Para la realización del manual se empleó la norma PDVSA N° INT-PG-105 la cual comprende los siguientes procedimientos:

- (a) Arranque de la planta de reacción;
- (b) Operación durante la reacción;
- (c) Parada de la planta de reacción.
- (d) Parada de emergencia de la planta de reacción;
- (e) Mantenimiento de la planta;
- (f) Operación de controladores.

III.3 DESCRIPCION DE LA PLANTA DE REACCION

III.3.1 Descripción general

Se trata de una planta a escala laboratorio que se encuentra dispuesta para la realización de pruebas de hidroconversión de residuales. La misma está equipada con un reactor de volumen 500 mL, el cual funciona por carga en la fase líquida, y continuo en la fase gas. El mismo posee una manta de calentamiento acoplada al reactor y se encuentra además dotado de un sistema de alimentación de hidrógeno calentado antes de ser alimentado al reactor, lo cual permite alcanzar con mayor facilidad las condiciones de operación. La planta cuenta con un separador-condensador que opera a altas presiones. Adicionalmente se dispone de sistemas de control de presión, temperaturas y flujo.

III.3.2 Condiciones de operación de la planta

Las pruebas de hidroconversión se realizaron para las condiciones de operación siguientes:

- (a) Temperatura de operación: 430 °C;
- (b) Velocidad de agitación: 300 y 600 rpm;
- (c) Presión de operación: 1200 psig;
- (d) Tiempos de reacción variables.

III.3.3 Reactivos empleados

- (a) Residuo de vacío crudo pesado de la FPO;
- (b) Gasóleo de vacío (HVGO);
- (c) Catalizador Ultradisperso ET;
- (d) Hidrógeno.

III.3.4 Montaje experimental

III.3.4.1 Descripción del montaje experimental

La PLANTA DE REACCIÓN 02 - SUR 2 PB LABORATORIO 13, está formada por las siguientes secciones:

(a) Alimentación de H₂

La alimentación de H₂ fresco es regulada por una válvula controladora de flujo (FCV-01). La temperatura de la alimentación se incrementa haciendo uso de una manta (TI-02), con el fin de mejorar el calentamiento del proceso dispuesta sobre la línea de alimentación de H₂.

(b) Reacción

Esta sección compuesta por el reactor (R-01) donde ocurre la reacción de hidroconversión, por carga en la fase líquida y continuo en la fase gas se dispone de una manta que permite suministrar la energía necesaria para alcanzar la temperatura de reacción (TI-03). La misma es controlada con la manipulación del control de temperatura de la manta, haciendo uso de una estrategia de control por retroalimentación. El R-01 es alimentado previamente con la carga de crudo a tratar junto al catalizador UD y en operación es alimentado por el hidrógeno precalentado, obteniendo los productos de la reacción: livianos, gases y sólidos.

Las dimensiones del reactor (R-01) son presentadas en la Tabla N°7.

Tabla N° 7. Dimensiones del reactor por carga

T(cm)	6,4
D(cm)	2,6
H(cm)	12,8
C(cm)	1,5

(c) Separación

Los productos en estado gaseoso, son separados en un condensador-separador (S-01) dispuesto con un sistema para retirar calor, el cual permite realizar la separación de los productos livianos de los gases de reacción.

(d) Toma de muestras

Los gases de reacción son neutralizados en la trampa de KOH dispuesta en el TK-01. Además el flujo de gases es medido con el FI-02 y se recolectan muestras durante la

reacción en el TK-02. Los productos livianos son recolectados en el TK-03 desalojando el fondo del S-01.

La Figura N°. 5 representa el montaje experimental de la PLANTA DE REACCIÓN 02 - SUR 2 PB LABORATORIO 13, indicando las secciones e instrumentación de la misma.

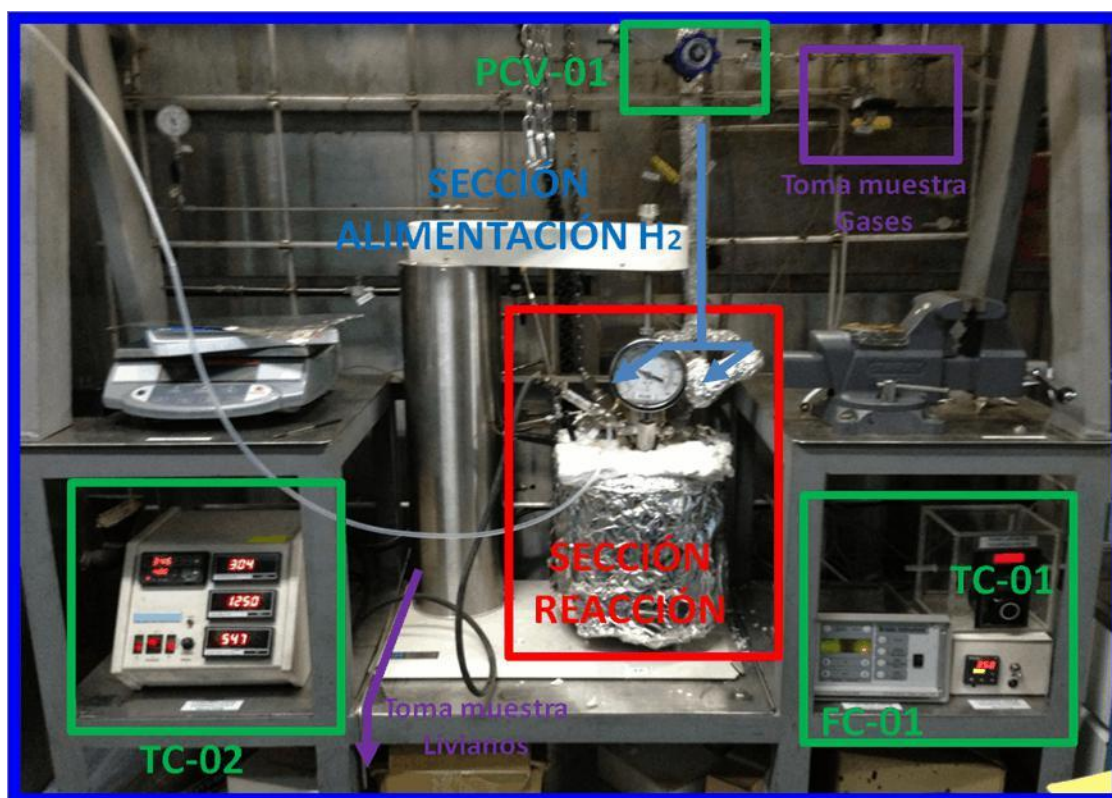


Figura N°. 5. Montaje Experimental Planta de Reacción 02

El montaje experimental de laboratorio descrito es representado con mayor detalle en el DTI de la PLANTA DE REACCIÓN 02 - SUR 2 PB LABORATORIO 13 se muestra en la Figura N°6.

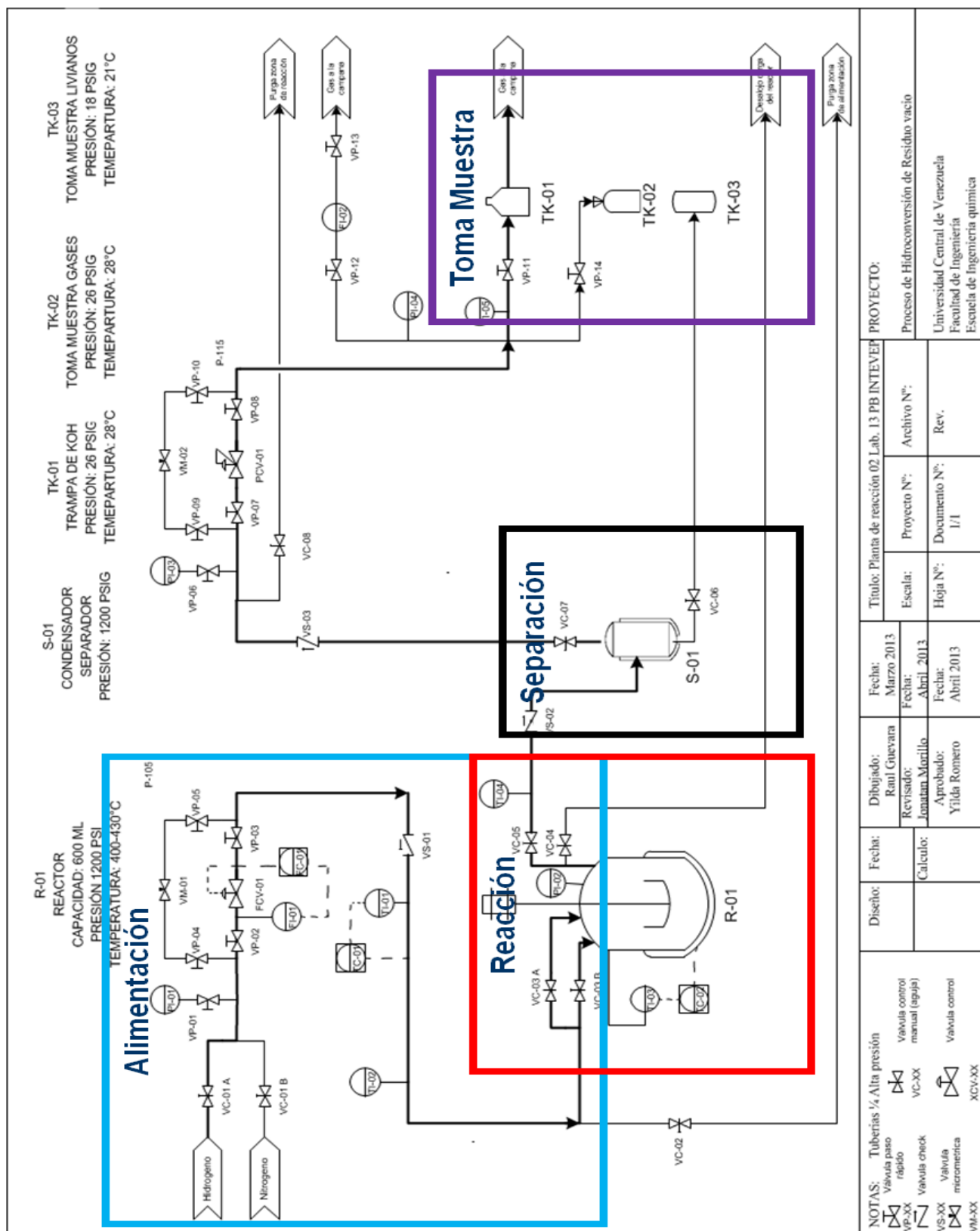


Figura N°. 6. Diagrama de Planta de Reacción 02

III.3.4.2 Descripción de la instrumentación

Las estrategias de control por retroalimentación que permiten el adecuado desarrollo del proceso de conversión se realizó bajo la filosofía de control que se presenta en la Tabla N°8. Para todas las variables se empleó una la acción de control inversa.

Tabla N° 8. Filosofía de control

Variable Controlada	Variable Manipulada	Elemento final de control	Falla del elemento final de control	Acción del controlador
Flujo alimentación de hidrógeno (FI-01)	Flujo de hidrógeno fresco	FCV-01	Falla cerrada	Inversa
Temperatura de alimentación de hidrógeno (TI-02)	Temperatura manta calentamiento de alimentación de hidrógeno (TI-01)	Manta calentamiento de alimentación de hidrógeno	Falla apagado	Inversa
Temperatura de reacción (TI-03)	Temperatura manta del reactor	Manta del reactor	Falla apagado	Inversa
Presión de operación (PI-02)	Flujo de gases de reacción	PCV-01	Falla abierta	Inversa

CAPÍTULO IV

RESULTADOS Y DISCUSIÓN DE RESULTADOS

En esta sección se presentan cada uno de los resultados obtenidos, para el cumplimiento de los objetivos propuestos en el inicio de este trabajo especial de grado. Una vez realizados los pasos descritos en la sección Metodología, para el conocimiento de la planta y el proceso, se generó la siguiente información.

Tabla N° 9. Nomenclatura para las pruebas realizadas

Nomenclatura	Representación
T430/T420	Temperatura de reacción
TR3/ TR2/ TR1	Tiempo de residencia
A/B	Tipo de prueba
R3/R6	Velocidad de agitación a 300 o 600 rpm

Durante la presentación y discusión de resultados, se utilizará como nomenclatura de los mismos la presentada en la Tabla N°9. Donde los primeros cuatro dígitos representan la temperatura de reacción; los siguientes tres el tiempo de residencia; posterior a estos se presenta el tipo de prueba, referido a la prueba original (A) o a su duplicado (B), y los últimos dos dígitos representan la velocidad de agitación. Señaladas la aplicación de la nomenclatura respectiva en la Tabla N°10. Los tiempos de residencia corresponden respectivamente a: TR1= 12 min, TR2= 24 min, TR3= 72 min.

Tabla N° 10. Nomenclatura de las pruebas realizadas

Prueba (300rpm)	Prueba (600rpm)
T430TR3AR3*	T430TR3AR6
T430TR3BR3	T430TR3BR6
T430TR2AR3	T420TR3AR6**
T430TR2BR3	T420TR3BR6**
T430TR1AR3	T430TR1AR6
T430TR1BR3	T430TR2AR6
	T430TR2BR6
	T430TR3R6BLANCO***
	T430TR1BR6

**Resultados de la prueba suministrados, por la Gerencia Técnica de Investigación Estratégica (RIIE) PDVSA-Intevep.*

*** Prueba realizada a TR3=129 min.*

****Prueba realizada a las condiciones de operación de 430°C, presión de 1200 psig, velocidad de agitación 600 rpm, al tiempo de residencia 72 min y sin uso de catalizador UD.*

IV.1 Verificación y validación de condiciones de operación de la planta a escala laboratorio de conversión de residuales.

IV.1.1 Calibración de controladora de alimentación de flujo de hidrógeno (FCV-01)

Este sistema de control tiene como objetivo regular el flujo de alimentación de hidrógeno al sistema. Para esto se encuentra provisto de una válvula reguladora (FCV-01), la cual opera para un rango de 0-3 L/min. La misma fue calibrada para la variación de la apertura, modificada a partir del FC-01, de forma de obtener los resultados presentados en la Tabla N°11. La curva de calibración mostró una tendencia lineal tal como se observa en la Figura N°7.

A partir de los datos de la calibración, una curva de calibración fue obtenida (Fig. 7) con su respectivo ajuste lineal, presentado en la Tabla N°12. Se observa una completa coincidencia entre los valores fijados y registrados para la alimentación de hidrógeno.

Tabla N° 11. Datos calibración FCV-01

Apertura (%)	Caudal H ₂ (L/min)	Apertura (%)	Caudal H ₂ (L/min)
0	0,00	60	1,71
10	0,21	70	1,99
20	0,51	80	2,28
30	0,82	90	2,56
40	1,13	100	2,85
50	1,42		

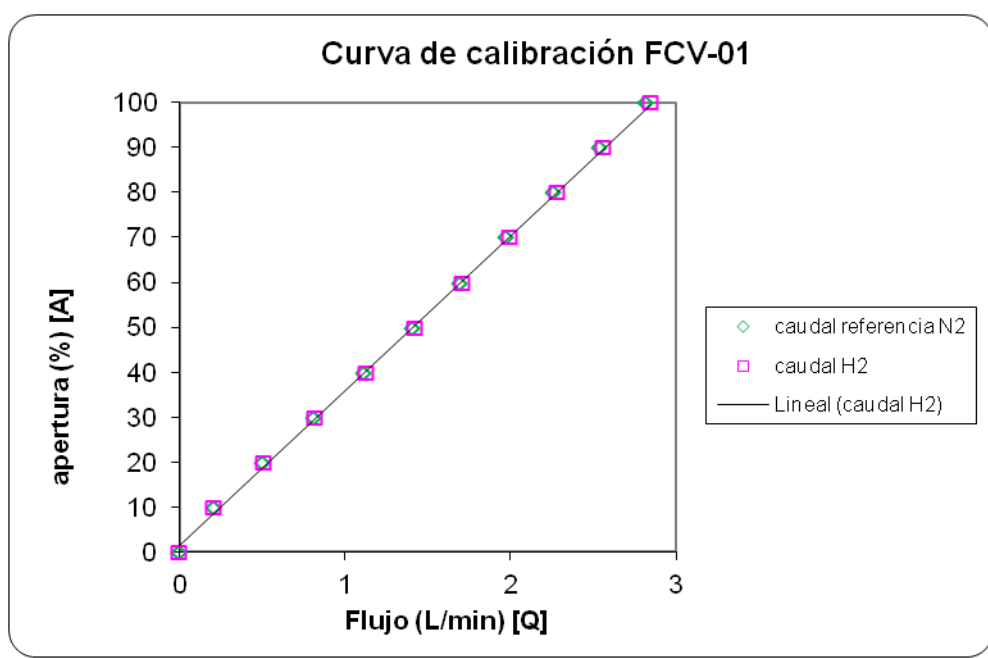


Figura N°. 7. Curva de calibración FCV-01.

Tabla N° 12. Ajuste lineal de curva de calibración FCV-01.

Ajuste Lineal	$Q = 34,459 \cdot A(\%) + 1,541$
R²	0,99

IV.1.2 Ajuste del calentamiento del reactor por carga R-01 (TC-02)

La realización de las primeras experiencias de reacción permitió mejorar la rampa de calentamiento de la alimentación de hidrógeno y del reactor por carga. Observándose diferencias en las tendencias en las variables de operación durante el calentamiento inicial y

el calentamiento ajustado, en las Figuras N°8 y N°9 para las experiencias T430TR3AR3 y T430TR1BR3 respectivamente, las cuales tal como se explica en la Tabla N°9, corresponden a experiencias a 430 °C, a tiempos de residencia 3 y 1 min, pruebas A y B, para 300 rpm como velocidad de agitación.

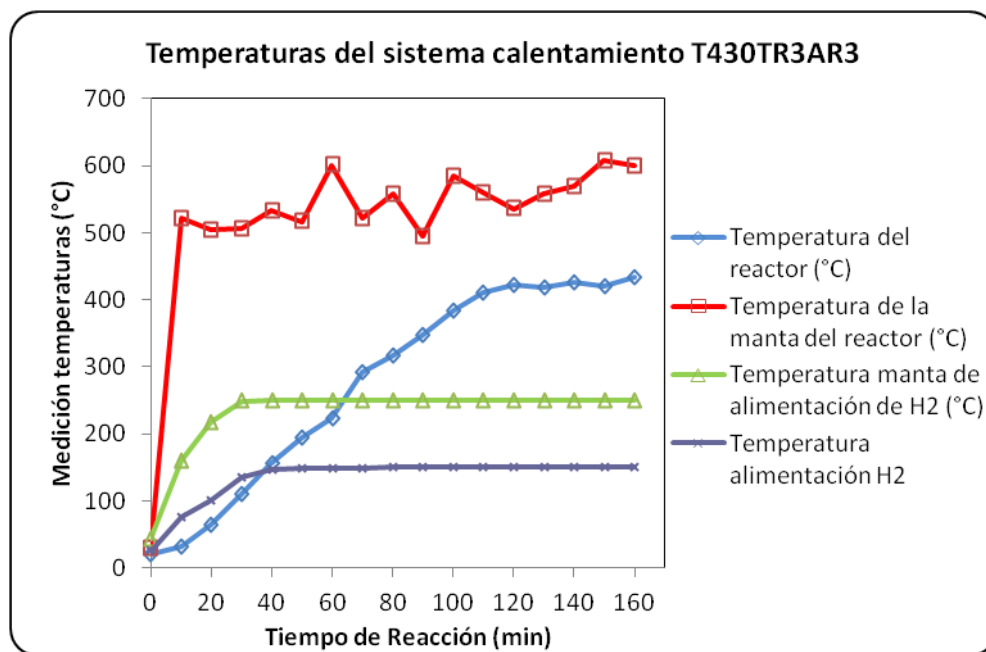


Figura N°. 8. Tendencias del sistema de calentamiento T430TR3AR3.

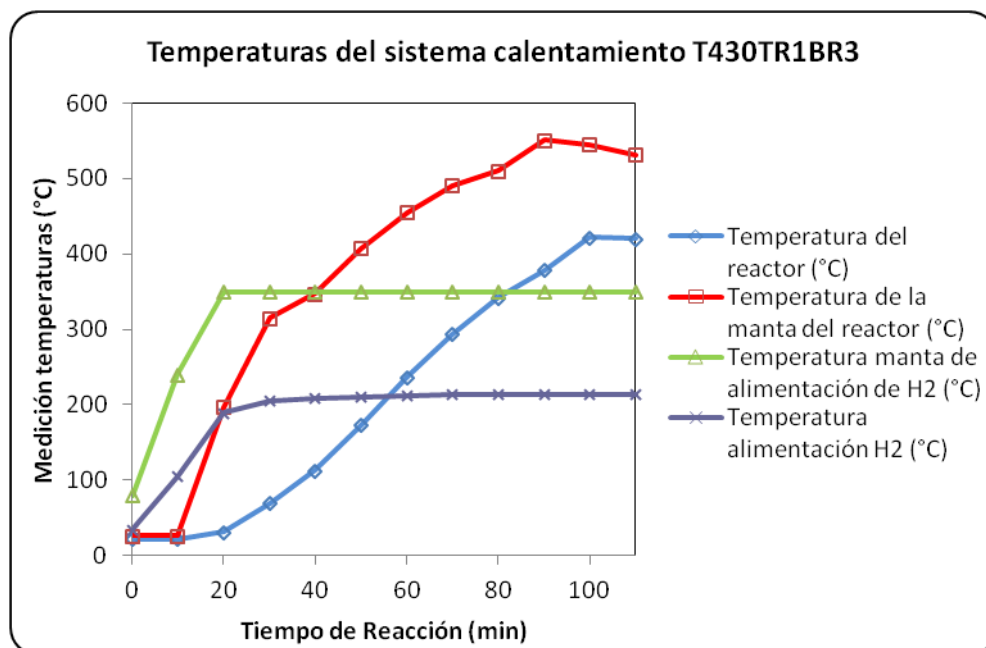


Figura N°. 9. Tendencias del sistema de calentamiento T430TR1BR3.

La tendencia de calentamiento para la experiencia T430TR3AR3, fue realizada estableciendo deltas de incremento para la temperatura del reactor (TC-02) de 100 °C, lo cual ocasiona que la temperatura de la manta del R-01 alcance temperatura mayores o iguales a los 600 °C, generando un exceso de la capacidad de la manta de calentamiento. Por esta razón, se realizó la variación del delta de temperatura, estableciendo 50 °C en el incremento de la TC-02, con lo cual se obtiene la tendencia observada en la Figura N°9.

El ajuste del delta de calentamiento permite alcanzar las condiciones de 430 °C en un tiempo de 1,83 h para la prueba T430TR1BR3, siendo el mismo inferior al requerido para la prueba T430TR3AR3. Con los ajuste de los procedimientos de calentamiento se alcanzaron los tiempos de calentamiento de las pruebas realizadas mostradas en la Tabla N°13.

Tabla N° 13. Tiempos de calentamiento de las pruebas.

Prueba	Tiempo de Calentamiento (h)	Prueba	Tiempo de Calentamiento (h)
T430TR3AR3	2,67	T430TR3AR6	2,33
T430TR3BR3	3,17	T430TR3BR6	2,00
T430TR2AR3	2,50	T420TR3AR6	2,50
T430TR2BR3	3,50	T420TR3BR6	1,83
T430TR1AR3	2,17	T430TR1AR6	2,17
T430TR1BR3	1,83	T430TR2AR6	3,50
		T430TR2BR6	2,50
		T430TR3R6BLANCO	2,67
		T430TR1BR6	1,83

IV.2 Caracterización de la alimentación y productos de reacción a través de técnicas analíticas.

A partir de la aplicación de las técnicas analíticas, señaladas en la sección metodológica se logró la caracterización de la alimentación y productos de reacción.

IV.2.1 Caracterización de alimentación

La aplicación de la técnica ASTM-D-7169 para el RV de la FPO y el HVGO del mismo crudo, utilizado en la emulsión del catalizador E-T, permite obtener la distribución de los puntos de ebullición presentados en las Fig. N°10 y Fig. N°11 respectivamente.

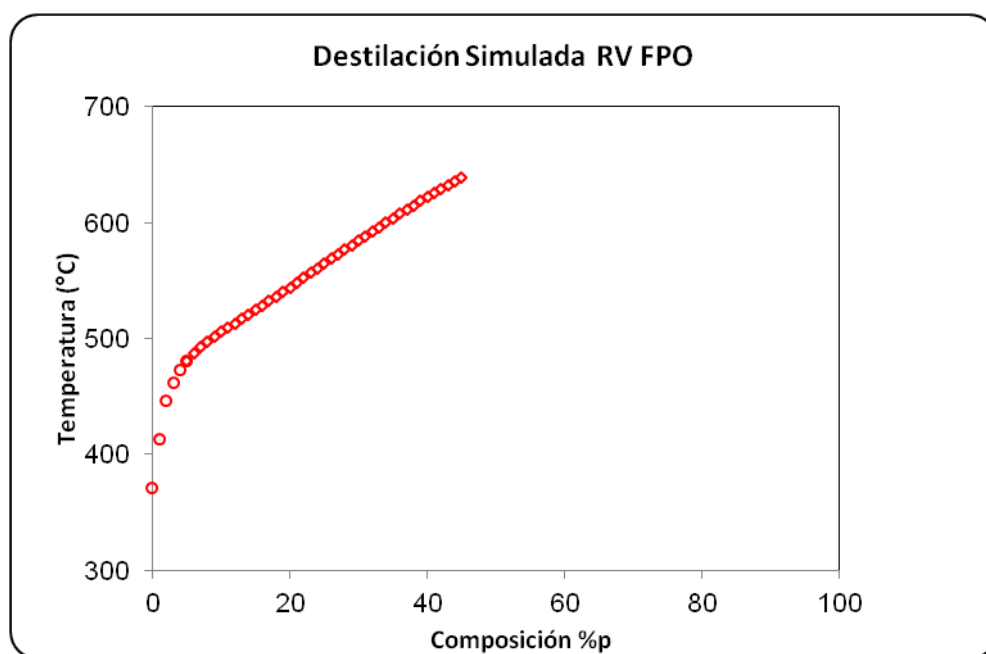


Figura N°. 10. Destilación simulada del RV del crudo de la FPO.

La aplicación de las técnicas ASTM-D-4530 y ASTM-D-6560 al RV, junto a la ASTM-D-7169 permitió la caracterización del RV utilizado como alimentación, la misma se presenta en la Tabla N°14.

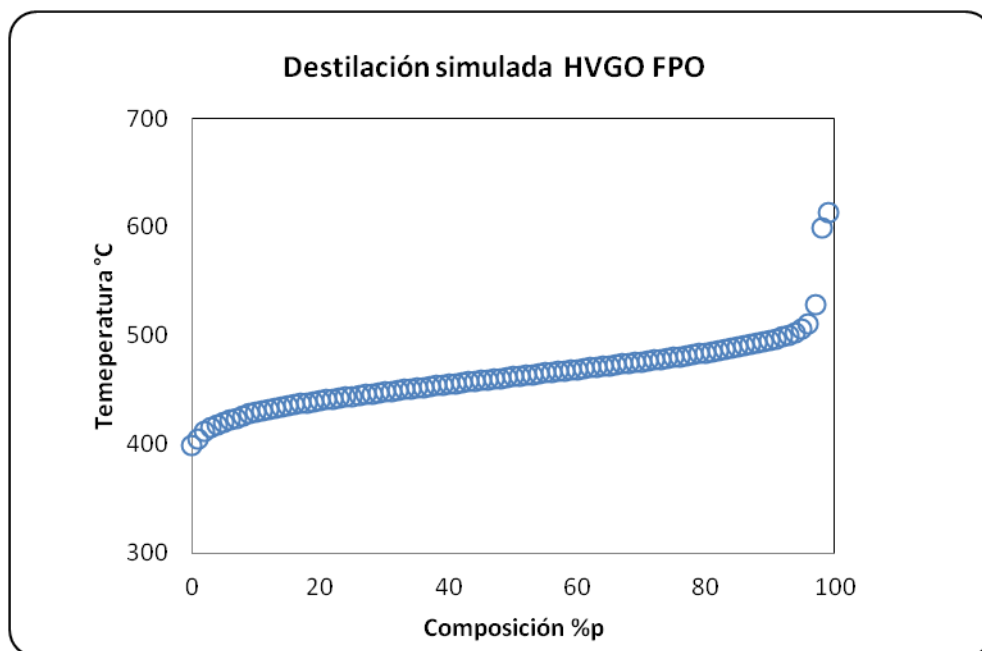


Figura N°. 11. Destilación simulada del HVGO del crudo de la FPO.

Tabla N° 14. Caracterización del residuo de vacío de la FPO.

Característica	Valor
Gravedad API a 60 °C	3,9
Asfáltenos (% p)	20,6
Microcarbón (% p)	23,3
Residuo 500 ⁺ °C (% p)	91,1
Viscosidad a 135°C (mm ² /s)	3412

IV.2.2 Caracterización de productos

IV.2.2.1 Caracterización de productos livianos

La caracterización de los productos livianos (Productos de Tope) a partir de la ASTM D-2887 permite presentar la distribución de los puntos ebullición, como se observa en las Figuras N°12-15, representativas de las condiciones de operación aplicadas.

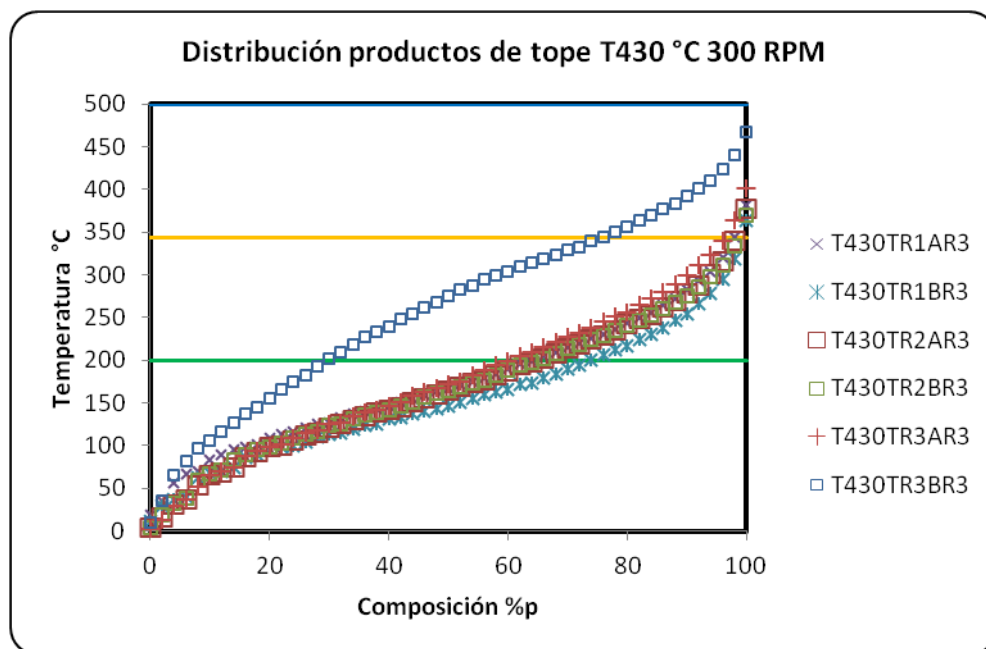


Figura N°. 12. Destilación simulada de los productos livianos a 300 rpm.

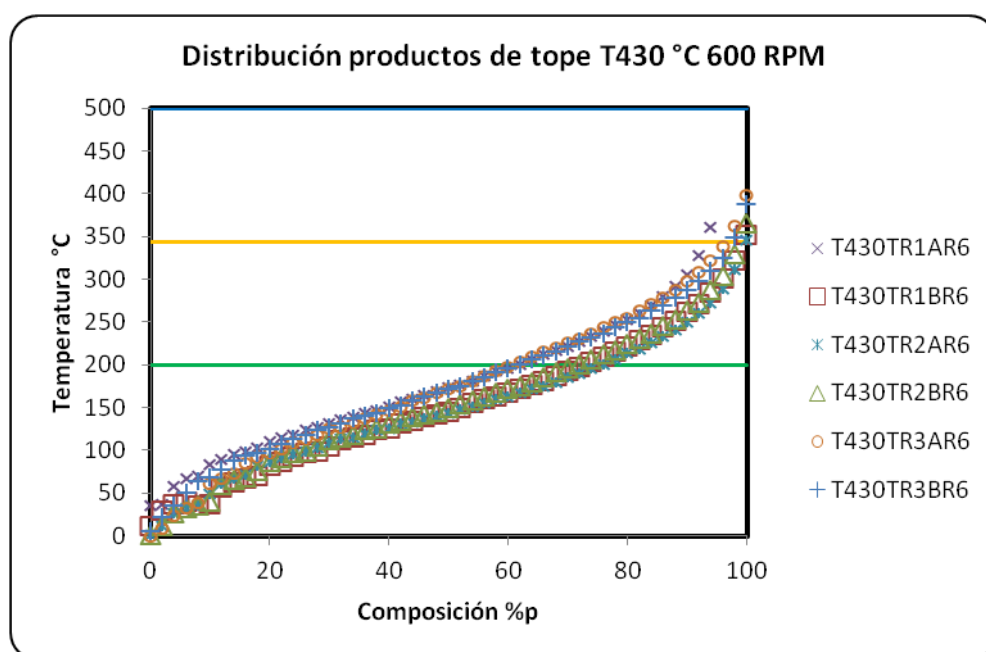


Figura N°. 13. Destilación simulada de los productos livianos a 600 rpm.

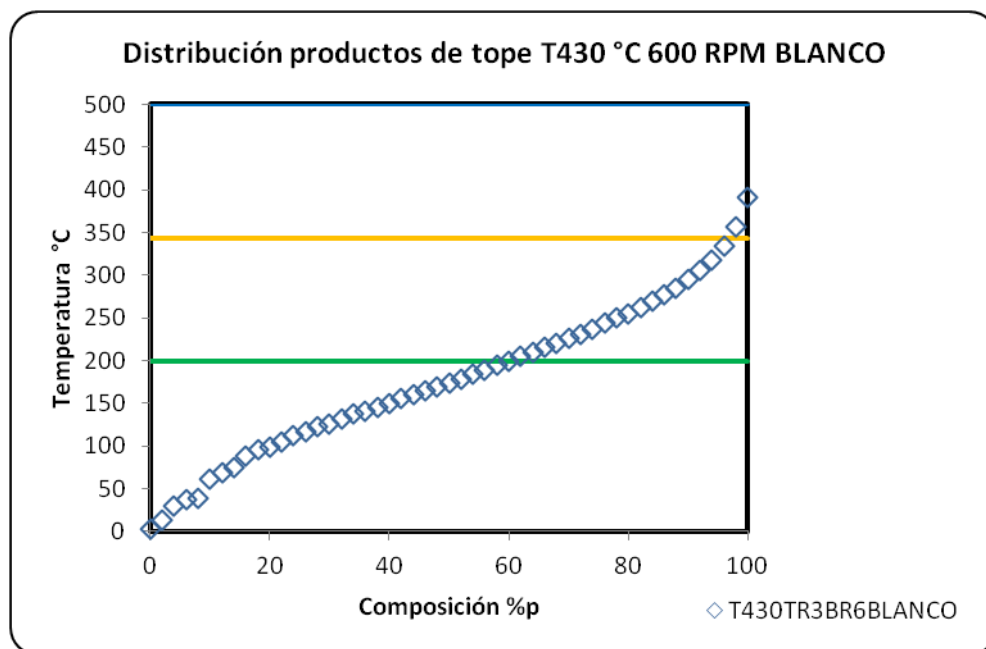


Figura N°. 14. Destilación simulada de los productos livianos a 600 rpm y sin catalizador.

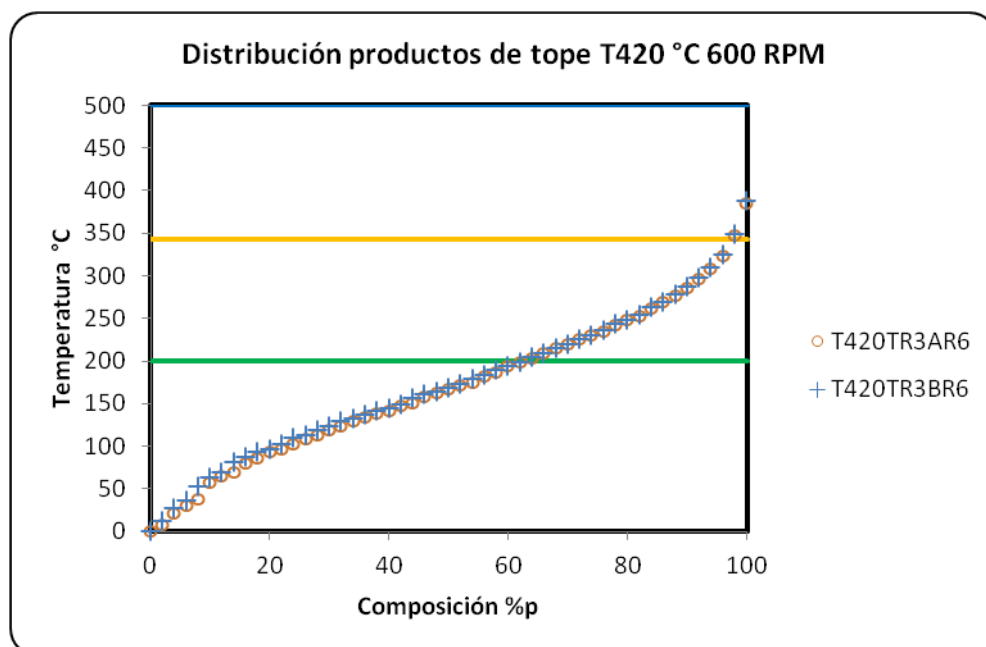


Figura N°. 15. Destilación simulada de los productos livianos a 420-430 °C a 600 rpm y tiempo de contacto de 129 min.

Tabla N° 15. Distribución de cortes de los productos livianos.

Prueba	Nafta (IBP-200°C) (%p)	DM* (200-343°C) (%p)	VGO (343-500°C) (%p)	Masa producto liviano (g)
T430TR1AR3	63,9	32,2	3,9	32,0
T430TR1BR3	74,5	26,5	0,0	33,0
T430TR2AR3	64,6	32,7	2,7	94,0
T430TR2BR3	65,0	33,7	1,3	84,0
T430TR3AR3	60,5	35,8	3,7	108,0
T430TR3BR3	29,2	44,9	25,8	105,0
T430TR1AR6	67,7	32,4	0,0	82,1
T430TR1BR6	72,6	26,2	1,2	42,4
T430TR2AR6	73,8	21,2	4,9	55,8
T430TR2BR6	71,6	27,0	1,3	56,0
T430TR3AR6	59,8	35,7	4,5	104,0
T430TR3BR6	61,6	35,1	3,2	95,8
T430TR3R6BLANCO	60,1	36,5	3,4	94,8
T420TR3AR6	62,9	34,4	2,8	105,0
T420TR3BR6	62,7	35,6	1,7	98,0

*DM: Destilado medio

La distribución de puntos de ebullición de los productos livianos obtenidos a partir de ASTM-D-2887 presenta una misma tendencia, concluyendo que los mismos presentan composiciones similares para todas las pruebas realizadas a iguales condiciones de temperatura y velocidad de agitación. Un aumento del tiempo de residencia ocasiona un incremento de la fracción de livianos, siendo la tendencia esperada dado que se está aumentando la severidad del proceso. El comportamiento antes descrito se visualiza en la Tabla N°15 exceptuando en este comportamiento a la prueba T430TR3BR3 y T430TR1BR3 las cual presentan composiciones de los cortes desviados de la media para las pruebas a 430 °C y 300 rpm. La siguiente prueba descartada T430TR1AR6 donde se obtiene un producto liviano de 82,1 g, presentando este una alta desviación de 28,07 %p

con su repetición T430TR1BR6 donde se obtienen 42,4 g, la cual se ajusta a la tendencia de formación de productos livianos en las pruebas de hidroconversión a 600 rpm. La confirmación del descarte de los valores anómalos obtenidos en las pruebas antes señaladas, se conocerá con el estudio de los productos líquidos totales del proceso en estudio. Descartando los resultados de la prueba T430TR3BR3 y T430TR1AR6, se presentan en la Tabla N°16 las composiciones promedio para cada condición de operación.

Tabla N° 16. Composiciones promedio productos livianos

Condiciones de operación	Nafta (%p)	DM (%p)	VGO (%p)
T430R3	64,83±4,34	32,77±3,23	2,55±1,03
T430R6	68,69±6,93	28,58±6,03	2,73±1,39
T420R6	62,76±0,14	35,00±0,87	2,24±0,73

IV.2.2.2 Caracterización de productos pesados

La caracterización de los productos pesados a partir de la ASTM D-7169 permite obtener la distribución de los puntos ebullición, presentados los resultados en la Tabla N°17. Al observar los productos obtenidos se confirma el descarte de la prueba T430TR1BR3 por presentarse un alta desviación de 12,89 %p respecto a la masa obtenida en el producto pesado obtenido, al realizar la comparación con la repetición de la prueba.

La caracterización de los productos pesados junto a la caracterización de los productos livianos permite generar la composición del crudo sintético obtenido luego de la reacción de hidroconversión, la cual se presenta en las Figuras N°16-19.

La composición del total de productos líquidos para las pruebas estudiadas, es presentada en la Tabla N°18. Al realizar una comparación de los productos obtenidos a cada condición de operación, con su respectiva repetición, permite confirmar la hipótesis de descartar la prueba T430TR3BR3, y T430TR1AR6, donde se presenta una desviación de 10,83 %p y 6,8 %p, con su duplicado el cual si presenta el comportamiento esperado para los productos livianos. Además al observar las tendencias presentadas en las Figuras N°16-17, donde se presenta el crudo sintético a las condiciones de 300 y 600 rpm, a los tres tiempos de residencia, se aprecia que el incremento de la duración de la reacción ocasiona la obtención

de productos de mayor valor, siendo esta tendencia no cumplida por las pruebas T430TR3BR3 y T430TR1AR6.

Tabla N° 17. Distribución de cortes de los productos pesados.

Prueba	Nafta (%p)	DM (%p)	VGO (%p)	RV 500°C+(%p)	Masa producto pesado (g)
T430TR1AR3	6,0	29,9	30,4	33,7	176,6
T430TR1BR3	13,1	29,6	30,3	26,9	158,4
T430TR2AR3	3,1	30,1	35,0	31,9	52,9
T430TR2BR3	4,2	32,8	34,1	29,0	67,2
T430TR3AR3	2,5	23,6	32,0	41,9	27,9
T430TR3BR3	3,2	25,8	36,0	34,9	33,8
T430TR1AR6	3,9	32,8	38,9	24,3	89,8
T430TR1BR6	7,0	27,1	30,1	35,8	164,3
T430TR2AR6	1,9	26,2	29,5	42,4	140,4
T430TR2BR6	3,1	29,6	34,0	33,3	125,3
T430TR3AR6	2,2	24,2	34,9	38,7	55,3
T430TR3BR6	5,0	23,5	28,7	42,7	68,8
T430TR3R6 BLANCO	1,4	22,7	34,0	41,8	24,3
T420TR3AR6	3,3	21,9	31,6	43,3	61,7
T420TR3BR6	4,5	24,2	30,0	41,3	69,6

Tabla N° 18. Distribución de cortes de los productos líquidos

Prueba	Nafta (%p)	DM (%p)	VGO (%p)	RV 500°C (%p)
T430TR1AR3	14,9	30,2	26,4	28,5
T430TR1BR3	23,7	29,1	24,9	22,3
T430TR2AR3	42,5	31,8	14,3	11,5
T430TR2BR3	38,0	33,3	15,9	12,9
T430TR3AR3	48,6	33,3	9,5	8,6
T430TR3BR3	22,9	40,3	28,3	8,5
T430TR1AR6	34,4	32,6	20,3	12,7
T430TR1BR6	20,4	26,9	24,2	28,5
T430TR2AR6	22,3	24,8	22,5	30,4
T430TR2BR6	24,3	28,8	23,9	23,0
T430TR3AR6	39,8	31,7	15,1	13,4
T430TR3BR6	38,0	30,3	13,9	17,9
T430TR3R6BLANCO	48,1	33,7	9,6	8,5
T420TR3AR6	43,9	29,7	13,4	16,0
T420TR3BR6	38,5	30,9	13,5	17,2

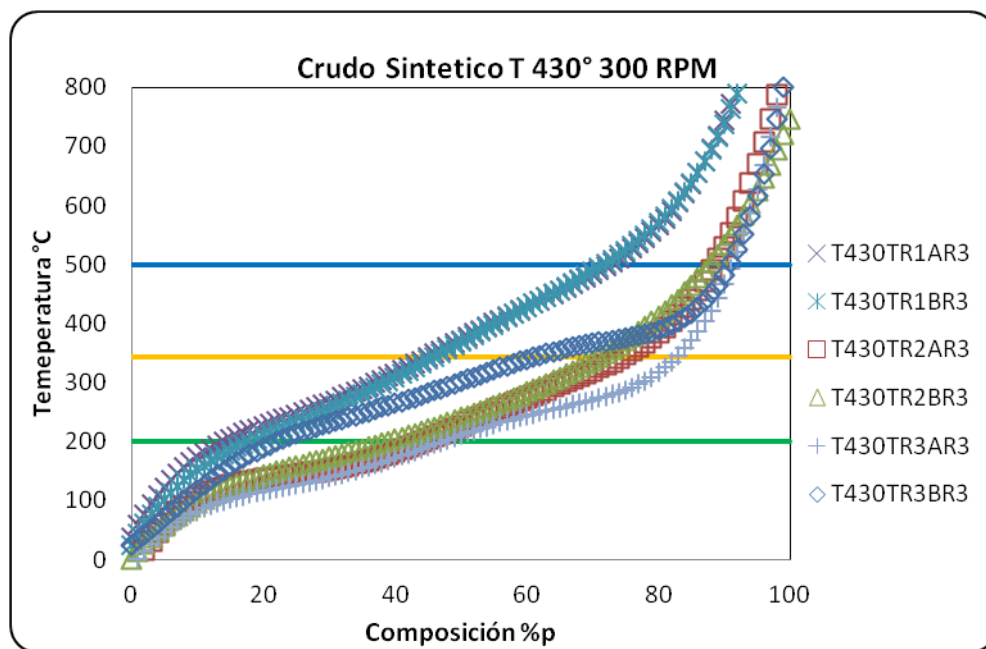


Figura N°. 16. Crudo sintético a las condiciones de operación de T 430°C y 300 rpm.

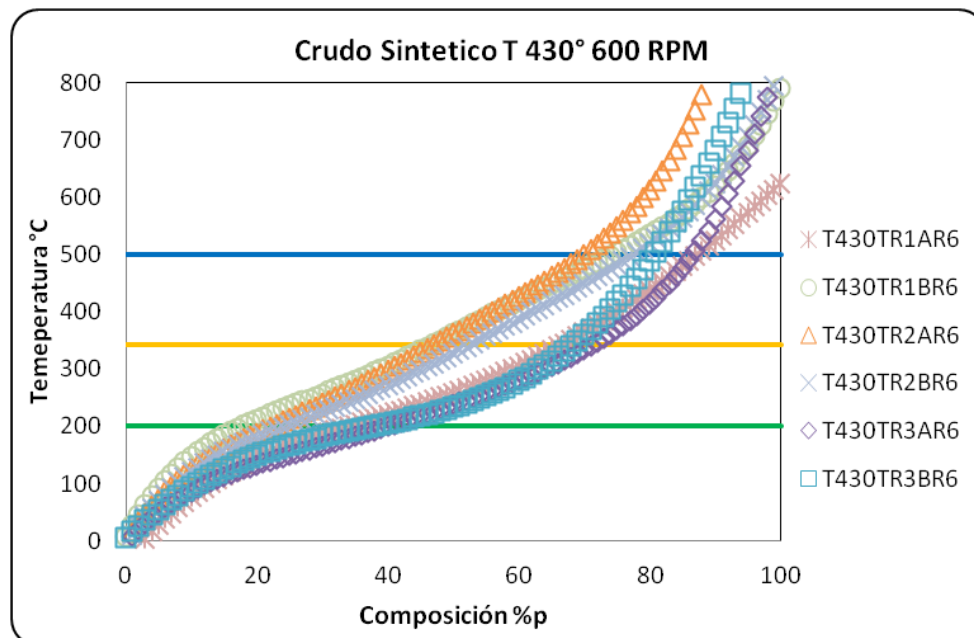


Figura N°. 17. Crudo sintético a las condiciones de operación de T 430°C y 600 rpm.

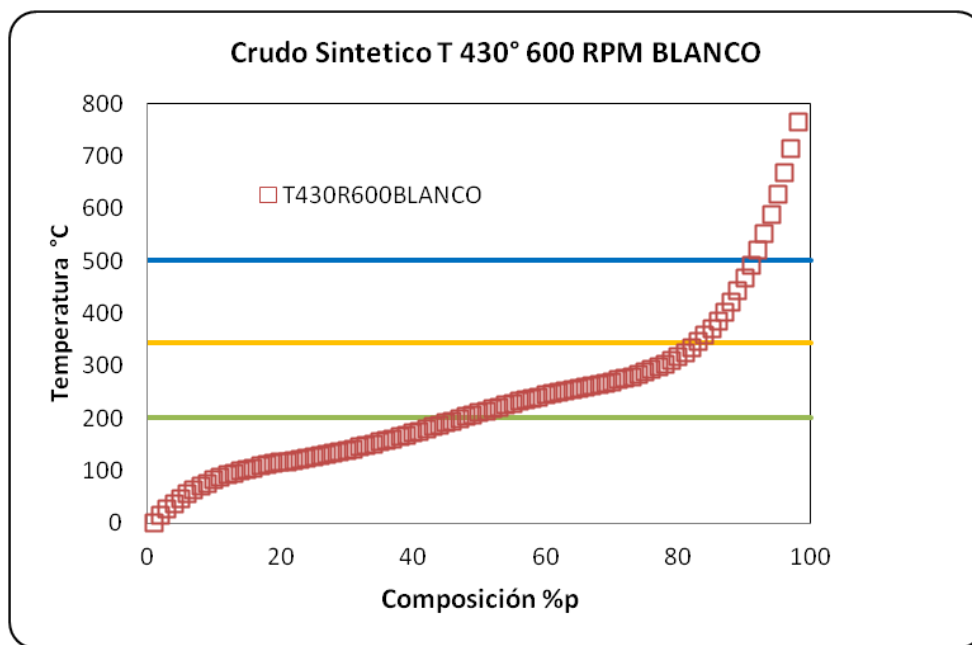


Figura N°. 18. Crudo sintético a las condiciones de operación de T 430°C y 600 rpm en ausencia de catalizador.

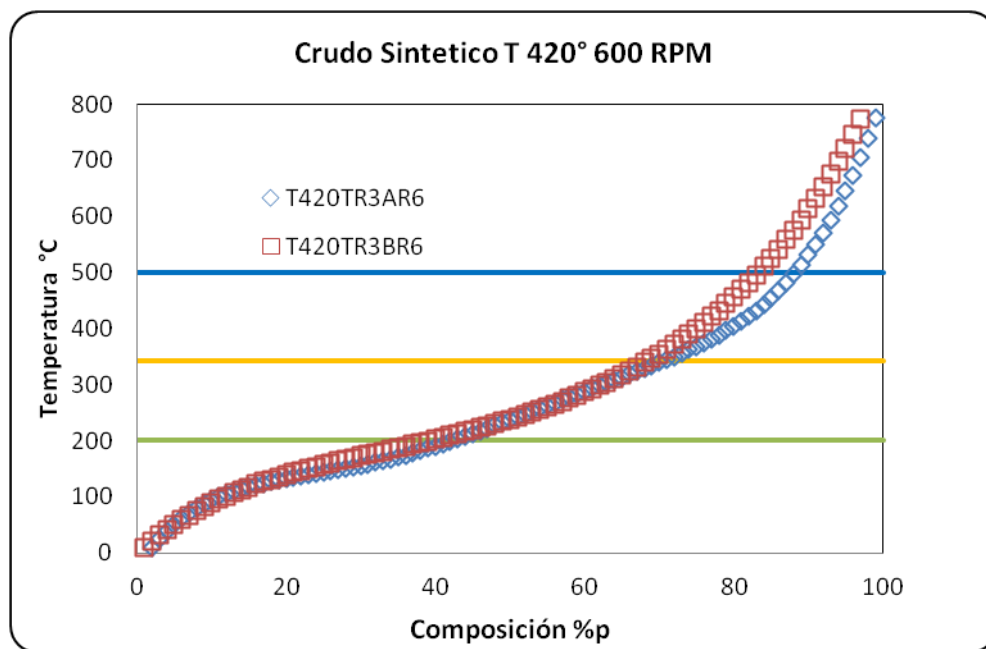


Figura N°. 19. Crudo sintético a las condiciones de operación de T 420°C y 600 rpm.

Tal como se aprecia en la Fig. N°20 y Tabla N°19, la fracción de nafta (N) tiende a incrementar con el aumento del tiempo de residencia, alcanzándose los mayores valores a la velocidad de agitación de 300 rpm, con un rendimiento de 48,6 %p en comparación a 38,9

%p obtenido a 600 rpm, siendo este comportamiento asociado a la conversión de las fracciones más pesadas VGO y RV500⁺, las cuales se presentan en menor proporción a 300 rpm.

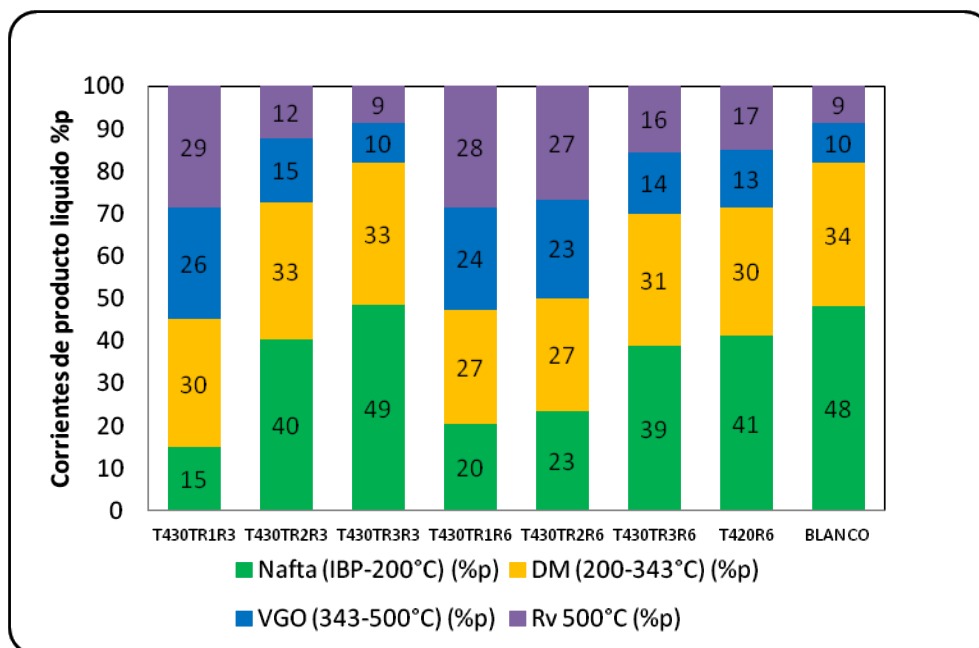


Figura N°. 20. Composición de la corriente líquida luego de la reacción de hidroconversión.

Tabla N° 19. Composiciones promedio de las corrientes líquidas a las diferentes condiciones de reacción

Prueba	Nafta (%p)	DM (%p)	VGO (%p)	RV 500°C+ (%p)
T430TR1R3	14,90	30,22	26,35	28,52
T430TR2R3	40,22 ± 3,17	32,53± 1,09	15,08 ± 1,10	12,17 ± 0,99
T430TR3R3	48,58	33,26	9,55	8,61
T430TR1R6	20,44	26,92	24,19	28,45
T430TR2R6	23,30 ± 1,37	26,81 ± 2,83	23,18 ± 0,99	26,70 ± 5,19
T430TR3R6	38,87 ± 1,27	31,01 ± 1,03	14,48 ± 0,83	15,64 ± 3,13
T420TR3R6	41,18 ± 3,82	30,3 ± 0,79	13,45 ± 0,03	16,59 ± 0,82
T430R6BLANCO	48,15	33,68	9,64	8,53

IV.3 Evaluación del efecto del tiempo de residencia y velocidad de agitación sobre la hidroconversión de RV de crudo pesado de la FPO a alta presión, en presencia del catalizador ET en un reactor por carga a 300-600 rpm y a 430°C.

IV.3.1 Conversión de la fracción RV500⁺.

Para el cálculo de la conversión de la fracción RV500⁺ se empleó la ecuación N° 4. Observándose en la Fig. N°21 la conversión de la fracción RV 500⁺ ante la variación del tiempo de residencia y a las condiciones de operación utilizadas, resultando en un incremento de la conversión para un respectivo incremento del tiempo de residencia, alcanzando conversiones de entre 73,9 a 94,9 %p a 300 rpm, y entre 74,3 a 88,9 %p a 600 rpm respectivamente, para los tiempos entre 12 y 72 min de residencia.

$$XRV500^+ = \frac{mRV500^+_{Alimentado} - mRV500^+_{no\ convertido}}{mRV500^+_{Alimentado}} \quad (Ec.4)$$

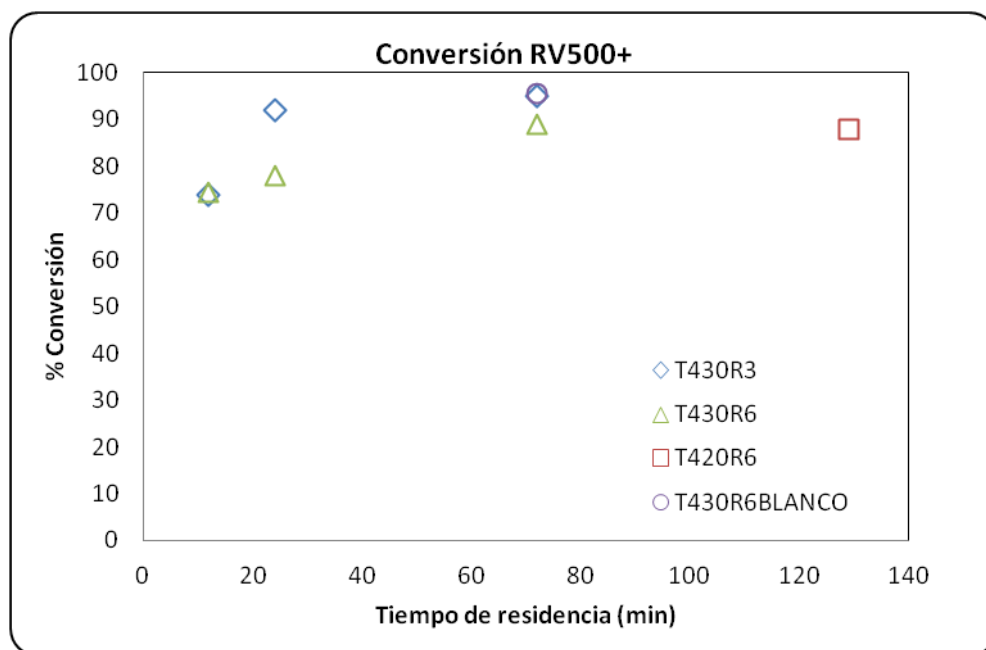


Figura N°. 21. Conversión de la fracción RV500⁺a

Por otro lado, se observó una conversión de 95,5 %p en la prueba T430R6BLANCO, mientras que la prueba realizada a 420°C se presenta una conversión de hasta 87,9 %p. La conversión del RV es resultado de las condiciones de operación, pudiendo catalogarlas

como de moderadamente severas, y que permiten alcanzar altas conversiones del residuo alimentado al proceso de hidroconversión. Las conversiones obtenidas reflejan una disminución con el incremento de la velocidad de agitación de 300 a 600 rpm.

Tabla N° 20. Conversión de la fracción RV 500⁺

Prueba	Conversión RV 500 ⁺
T430TR1R3	73,99
T430TR2R3	92,06 ± 0,80
T430TR3R3	94,89
T430TR1R6	74,31
T430TR2R6	77,90 ± 5,46
T430TR3R6	88,90 ± 2,47
T420TR3R6	87,88 ± 0,64
T430R6BLANCO	95,54

IV.3.2 Conversión de la fracción asfálténica

El contenido de asfáltenos juega un rol muy importante en la hidroconversión de los residuales, los mismos presentan una solubilidad limitada en el residuo, ocasionando la formación de una nueva fase, denominada mesofase, la cual se separa de la fase oleosa, siendo eventualmente la encargada de la formación de coque (Deng y otros, 2011).

Los asfáltenos actúan como precursores de la formación de coque, siendo reportado por Sun y otros, 2010 la influencia del contenido de asfáltenos en la alimentación de procesos de hidrotamamiento, donde el incremento del contenido la fracción asfálténica ocasiona un incremento consecuente en la producción de coque. El contenido de asfáltenos de la carga procesada en nuestro estudio presentado en la tabla N°14, siendo de 20,6 %p.

$$X_{Asf} = \frac{m_{Asf_{Alimentado}} - m_{Asf_{no\ convertido}}}{m_{Asf_{Alimentado}}} \quad (Ec.5)$$

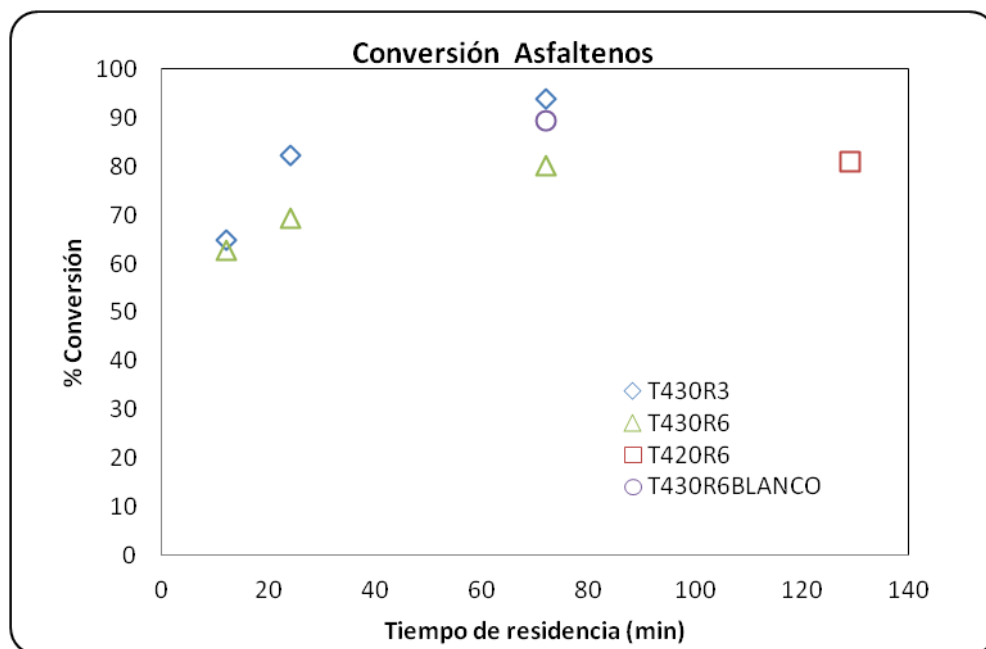


Figura N°. 22. Conversión de la fracción asfáltica

Tabla N° 21. Conversiones de la fracción asfáltica

Prueba	Conversión Asfaltenos
T430TR1R3	64,92
T430TR2R3	82,39 ± 1,50
T430TR3R3	93,76
T430TR1R6	62,70
T430TR2R6	69,33 ± 0,52
T430TR3R6	80,19 ± 3,39
T420TR3R6	80,91 ± 0,26
T430R6BLANCO	89,41

Los productos obtenidos en el proceso de hidroconversión, analizados con la técnica correspondiente ASTM-6530, permiten calcular la conversión de la fracción asfáltica (Ecuación N°5), presentados los resultados en la Tabla N°21. Se observa un incremento de la conversión de la fracción asfáltica, para el respectivo aumento del tiempo de residencia (Fig. N°22), permitiendo así alcanzar conversiones de entre 64,9 a 93,8 %p a la velocidad de agitación de 300 rpm (T430R3). A las condiciones de 600 rpm se obtiene un incremento

en la conversión desde 62,7 %p a 80,1 %p al máximo tiempo de residencia (T430TR3R6). Por tanto, se evidencia una disminución de la conversión de asfáltenos a 600 rpm al comparar con la conversión obtenida a 300 rpm y el mismo tiempo de residencia (T430TR3R3).

IV.3.3 Conversión de la fracción microcarbón.

La alimentación de RV de la FP0 posee un contenido de microcarbón de 23,3 %p (Tabla N°14). Posterior al proceso de hidroconversión y recuperación de los productos líquidos, se determinó la fracción microcarbón empleando la metodología descrita en la ASTM-4530. Aplicando la ecuación N°6 se obtiene la conversión de la fracción microcarbón, presentando los resultados en la Figura N°23.

$$X_{Mic} = \frac{m_{Mic_{Alimentado}} - m_{Mic_{no\ convertido}}}{m_{Mic_{Alimentado}}} \quad (Ec.6)$$

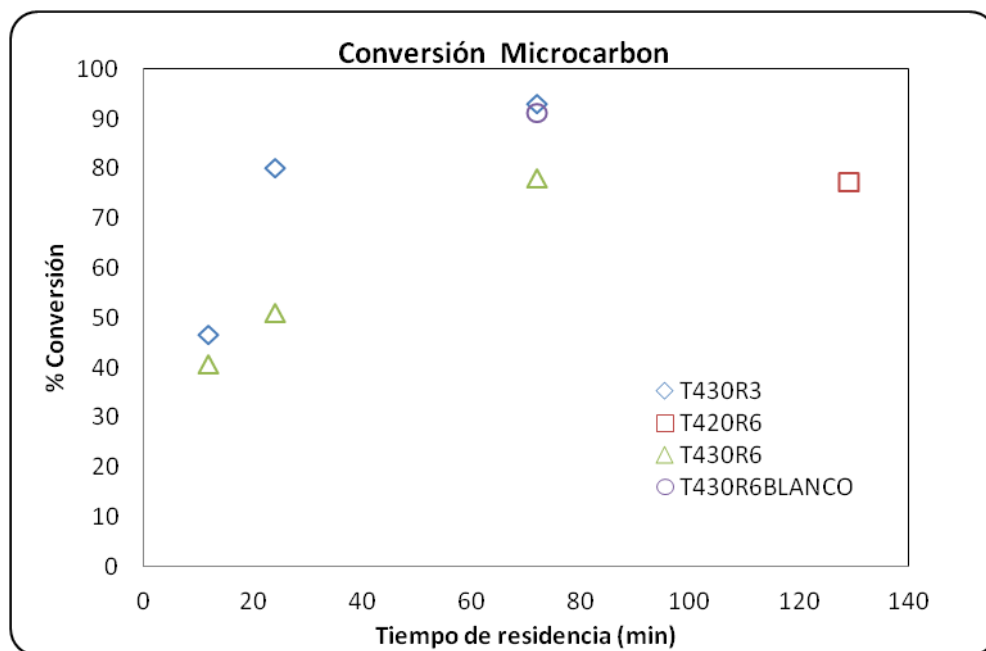


Figura N°. 23. Conversión de la fracción microcarbón.

Se observa que es mayor la conversión con el incremento del tiempo de residencia, alcanzándose al mayor tiempo de residencia conversiones de 93,0 y 78,0 %p a 300 y

600 rpm respetivamente, así como la disminución de la conversión con el incremento de la velocidad de agitación. (Tabla N°22).

Tabla N° 22. Conversiones de la fracción microcarbón

Prueba	Conversión microcarbón
T430TR1R3	46,69
T430TR2R3	80,19 ± 3,27
T430TR3R3	93,03
T430TR1R6	40,62
T430TR2R6	50,94 ± 0,67
T430TR3R6	78,01 ± 1,42
T420TR3R6	77,36 ± 2,60
T430R6BLANCO	91,25

Durante el proceso de conversión de la fracción microcarbón es considerado en paralelo la presencia de la reacción térmica y la catalítica (Menegassi y Guirardello, 2005), estando favorecida la conversión térmica a las condiciones de trabajo empleadas en este estudio. Por otro lado, Kim y otros (1998) reportan que la conversión de microcarbón puede seguir la ruta de craqueo de las cadenas alifáticas seguido de la saturación de los anillos aromáticos y la apertura de los anillos hidrogenados (naftenos). Pareciese entonces que la conversión de microcarbón está ligada a la actividad de craqueo del catalizador que conduce a una reducción del tamaño de las moléculas hidrocarbonadas, en efecto, en este estudio, como se presenta en la sección 3.4, con el aumento de la velocidad de agitación se observó una disminución de la producción de gases, lo que puede asociarse a una reducción de la actividad craqueante y en contra parte a un aumento de la actividad hidrogenante evidenciada por la reducción del rendimiento a sólidos.

IV.3.4 Distribución de productos como función del tiempo de residencia

Los productos de reacción de cada una de las experiencias fueron separados en sus diferentes fracciones y en la Tabla N°23 aparece totalizada la composición de cada una de ellas, incluyendo lo obtenido en la fracción liviana (Producto de Tope) y la fracción pesada.

Es posible observar que la corriente de gas (G) pasa de 8,5 a 17,4 %p y 9,9 a 15,9 %p para las dos velocidades de reacción respectivamente. Al mismo tiempo se presenta una tendencia de incremento para la corriente nafta (N) desde 11,3 hasta 23,6 %p (300 rpm) y 15,5 a 22,5 %p (600 rpm), con la variación del tiempo de residencia de 12 a 72 min. La corriente destilado medio (DM) presenta una tendencia decreciente con el aumento del tiempo de residencia desde 23,1 %p para el TR1R3 hasta 16,2 %p en TR3R3 y 20,4 a 17,9 %p utilizando 600 rpm como velocidad de agitación. El corte VGO, por su parte, presenta su máximo de rendimiento de 18,8 %p y 18,3 %p para la TR1R3 y TR1R6 respectivamente, seguido de una disminución al aumentar el tiempo de residencia. El corte VGO es un producto intermedio que se obtiene por el craqueo de residuos, pero a su vez esta fracción puede transformarse en productos más livianos, esto se presenta cuando aumenta la severidad en la operación. La disminución del rendimiento de VGO sugiere una velocidad de conversión mayor que la de formación del mismo, resultante del craqueo de residuos (Danial-Fortain y otros, 2010). La corriente RV500⁺ disminuye como una función del aumento del tiempo de residencia, motivado a un aumento de la conversión como se observa en la Fig. N°21. Por lo tanto, puede concebirse un esquema de reacción de hidroconversión de residuo como sigue: conversión de Residuo de vacío (RV) primero en VGO y destilado medio seguido de la producción de los cortes más ligeros como el gas, nafta.

Tabla N° 23. Composiciones de las corrientes producidas

Prueba	Gas (%p)	Nafta (%p)	DM (%p)	VGO (%p)	RV 500°C ⁺ (%p)	Sólidos (%p)
T430TR1R3	8,53	11,37	23,07	20,11	21,77	15,15
T430TR2R3	14,95	21,82	17,67	8,19	6,61	30,76
T430TR3R3	17,48	23,59	16,15	4,64	4,18	33,97
T430TR1R6	9,92	15,45	20,35	18,29	21,51	14,48
T430TR2R6	11,01	15,96	18,34	15,89	18,41	20,38
T430TR3R6	15,98	22,47	17,93	8,37	9,07	26,19
T420TR3R6	15,19	23,13	17,68	7,85	9,68	23,10
T430R6 BLANCO	12,64	22,23	15,55	4,45	3,94	35,05

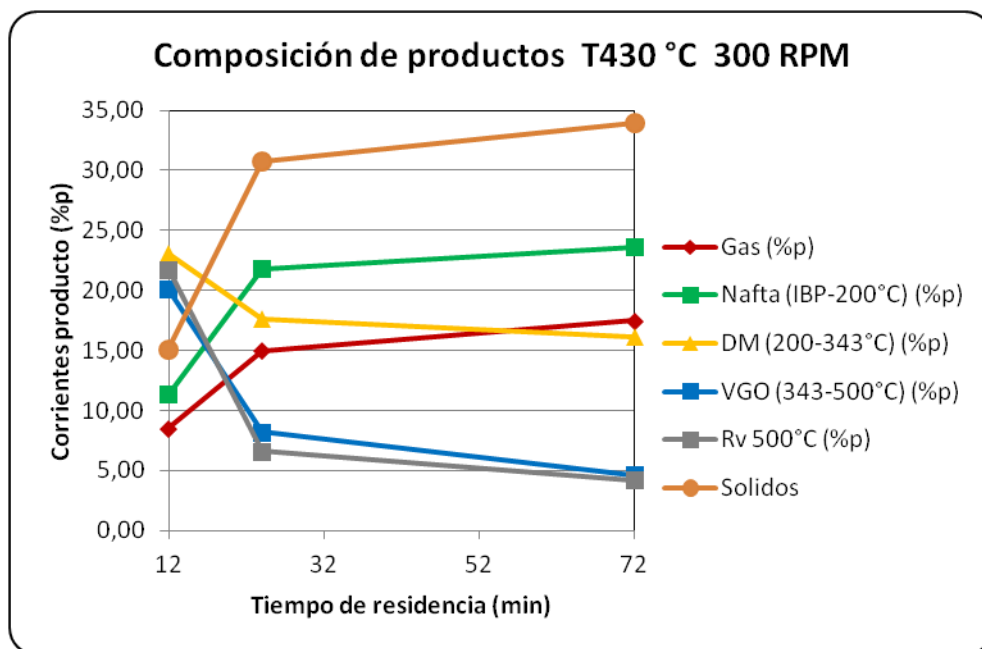


Figura N°. 24. Composición de corrientes de productos a T430 °C y 300 rpm.

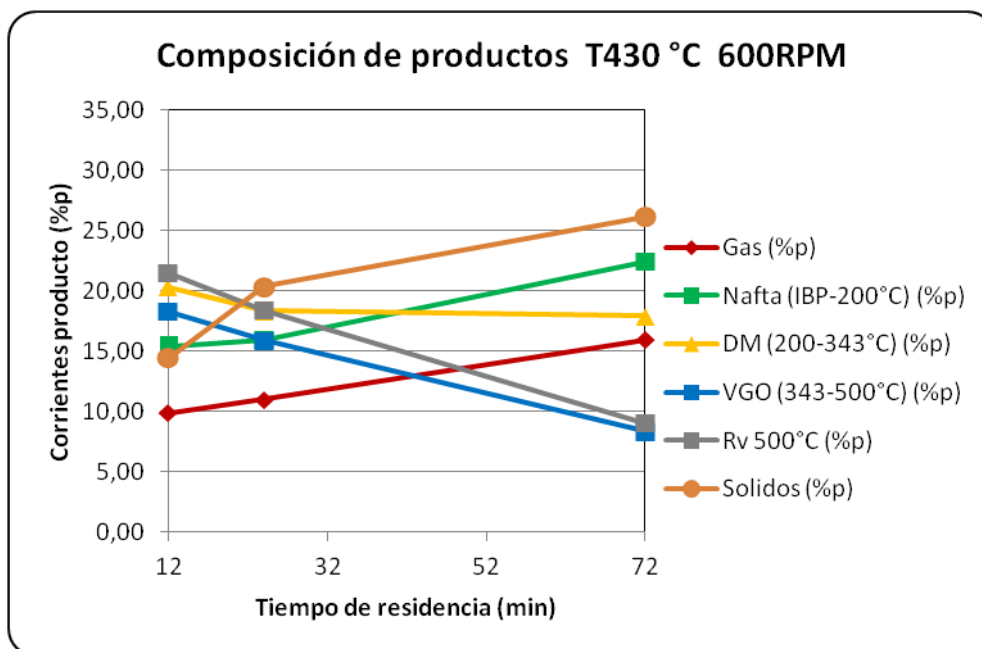


Figura N°. 25. Composición de corrientes de productos a T430 °C y 600 rpm.

Del total de gases generados, se estimó la fracción C1-C6, y su distribución en función de las condiciones de operación se presentan en la Tabla 24. La formación de los mismos sigue una tendencia lineal según el ajuste reportado en la Tabla N°25, para una función de la forma $ax+b$, incrementando su formación con el aumento del tiempo de residencia.

Zhang y otros, (2007); reportan que la selectividad a la formación de gases C1-C6 es no catalítico, por lo que son producidos por el craqueo del RV, siendo función de la temperatura de reacción y del tiempo de residencia.

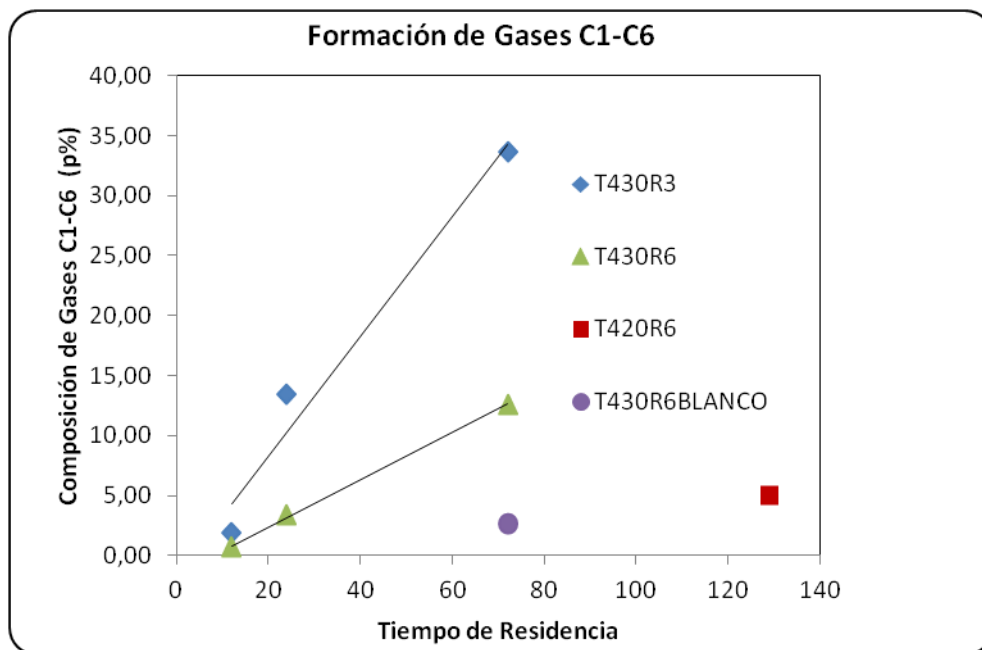


Figura N°. 26. Composición de gases C1-C6 en los gases producidos.

Tabla N° 24. Fracción promedio de los gases C1-C6 dentro del total de gases producidos.

Prueba	Gases C1-C6 (%p)
T430TR1R3	1,86
T430TR2R3	13,47
T430TR3R3	33,65
T430TR1R6	0,70
T430TR2R6	3,36
T430TR3R6	12,58
T420R6	5,03
T430R6BLANCO	2,59

Tabla N° 25. Coeficientes de ajuste lineal Gases C1-C6.

Coeficientes de ajuste	T430R3	T430R6
a	0,49	0,19
b	-1,62	-1,51
R ²	0,97	0,99

IV.3.5 Rendimientos de los productos de reacción como función del tiempo de residencia y velocidad de agitación

Para el cálculo de rendimiento de cada una de las fracciones en función de las condiciones de reacción fue calculado empleando las ecuaciones 7-11. Tal como se aprecia en la Tabla N°26, el incremento del tiempo de residencia conlleva a la variación en los rendimientos a productos, las fracciones de gas (G), nafta (N) y sólidos (S), se ven favorecidos por un aumento del tiempo de residencia, alcanzando rendimientos de hasta 14,0, 24,6 y 35,4 %p (Fig. N°27) y 12,5, 23,4 y 27,3 %p (Fig. N°28) a 300 y 600 rpm respectivamente para el mayor tiempo de residencia (TR3).

$$Rendimiento_G = \frac{m_{G\text{producido}}}{m_{RV500^+_{\text{Alimentado}}}} \quad (\text{Ec. 7})$$

$$Rendimiento_N = \frac{m_{N\text{producido}}}{m_{RV500^+_{\text{Alimentado}}}} \quad (\text{Ec. 8})$$

$$Rendimiento_{DM} = \frac{m_{DM\text{producido}}}{m_{RV500^+_{\text{Alimentado}}}} \quad (\text{Ec. 9})$$

$$Rendimiento_{VGO} = \frac{m_{VGO\text{producido}} - m_{VGO\text{alimentado}}}{m_{RV500^+_{\text{Alimentado}}}} \quad (\text{Ec. 10})$$

$$Rendimiento_S = \frac{m_{S\text{producido}}}{m_{RV500^+_{\text{Alimentado}}}} \quad (\text{Ec. 11})$$

Estos resultados evidencian que el aumento de la velocidad de agitación disminuye el rendimiento a sólidos. El aumento de rendimiento de las fracciones mas livianas es producto de la conversión de RV500+ y VGO (Ortiz y otros, 2012). Se observó además que la fracción de VGO disminuye con el aumento del tiempo de residencia hasta alcanzar rendimientos negativos: -10,03 %p en TR3R3 y -6,17 %p en TR3R6, respectivamente.

La tendencia aquí descrita confirma que el aumento del tiempo de residencia permite alcanzar conversiones de las fracciones pesadas mayores a las producidas (Danial-Fortain y otros, 2010).

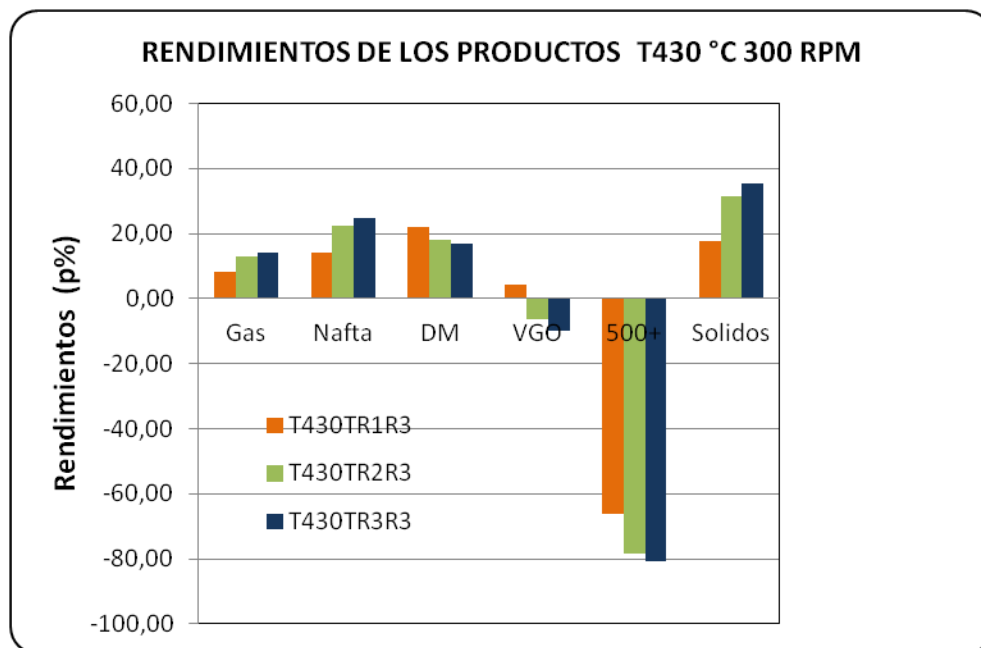


Figura N°. 27. Rendimientos de los productos a T430°C y 300 rpm.

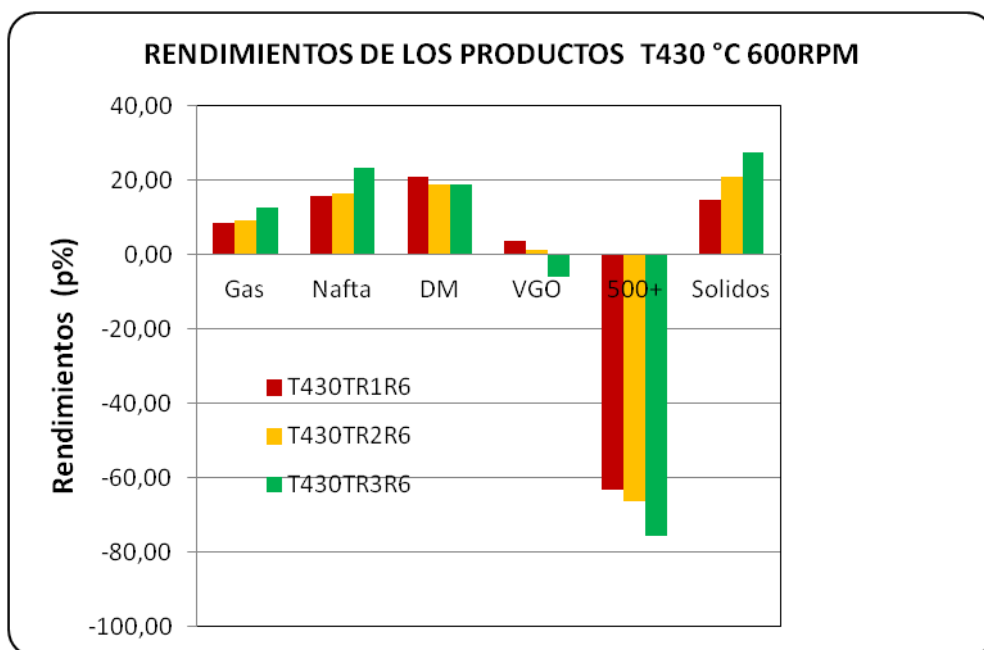


Figura N°. 28. Rendimientos de los productos a T430°C y 600 rpm.

Tabla N° 26. Rendimientos de los productos de reacción.

Prueba	Gas (%p)	Nafta (%p)	DM (%p)	VGO (%p)	Sólidos (%p)
T430TR1R3	7,03	11,56	23,45	5,54	15,40
T430TR2R3	13,08	22,30	18,06	-6,49	31,43
T430TR3R3	14,04	24,57	16,82	-10,03	35,39
T430TR1R6	8,44	15,71	20,68	3,69	14,72
T430TR2R6	9,06	16,31	16,32	-0,63	20,83
T430TR3R6	12,47	23,41	18,68	-6,17	27,28
T420TR3R6	13,22	24,64	18,84	-6,52	24,62
T430R6 BLANCO	16,20	22,94	16,04	-4,31	36,16

La tendencia a formación de productos sólidos con la variación del tiempo de residencia es presentada en las Figs. N°27-28. Se observa un incremento de la formación de sólidos con el tiempo de residencia alcanzando rendimientos de hasta 35,4 %p para R3 y 27,3 %p para R6 (Tabla N°26). Seki y Kumata, (2000); reportan que la tendencia a la formación de sólidos es atribuida a la conversión de las fracciones asfálticas. En el presente estudio conversiones de la fracción asfáltica menores al utilizar 600 rpm como velocidad de agitación, lo que podría explicar la disminución de la formación de sólidos con el incremento de la velocidad de agitación observada.

IV.4 Evaluación del efecto de la temperatura de reacción sobre la hidroconversión de RV a iso-conversión de XRV.

Realizando las pruebas catalíticas a temperaturas de 430 y 420 °C, a 600 rpm, y a los tiempos de residencia reportados por Araujo (2012) para cada temperatura de reacción se obtuvo 88,9 %p y 87,9 %p de conversión promedio de la fracción RV500⁺, lo cual corresponde a una desviación del 0,72 %p, por lo que se permite establecer la condición de iso-conversión de la fracción respectiva.

La Figura N°29, muestra los rendimientos de los productos con la variación de la temperatura. Se obtuvieron rendimientos similares en las fracciones gas (G), destilado medio (DM), gasóleo de vacío (VGO) (Tabla N°27).

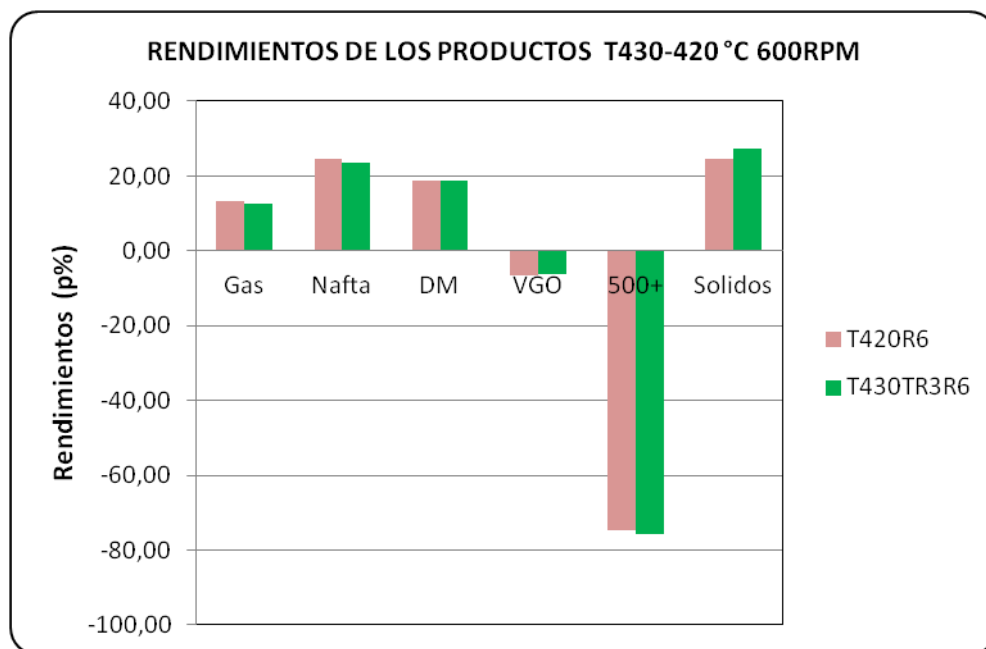


Figura N°. 29. Rendimientos de los productos a T420-430 °C y 600 rpm.

Tabla N° 27. Rendimientos de las corrientes producto a las condiciones de operación de 420 y 430°C.

Temperatura de reacción (°C)	420	430
Gas (%p)	13,22	12,47
Nafta (IBP-200°C) (%p)	24,64	23,41
DM (200-343°C) (%p)	18,64	18,68
VGO (343-500°C) (%p)	-6,52	-6,17
Sólidos (%p)	24,62	27,28

En general la distribución de productos es muy similar para las dos temperaturas estudiadas. Pequeñas diferencias son observadas en los rendimientos en las fracciones de de nafta (N) y sólidos. Ortiz y otros (2012) reportan que el incremento del tiempo de residencia a menor temperatura podría rendir mayores beneficios en términos de líquidos valiosos, comportamiento observado en la fracción de nafta (N).

Los resultados muestran que el rendimiento a la formación de sólidos incrementa con la temperatura desde 24,6 a 27,3 %p. Dada la severidad de las condiciones de reacción, el aporte de la conversión térmica es elevado. Por tanto, el incremento de la formación de

sólidos con el respectivo incremento de la temperatura puede atribuirse a un aumento de la velocidad de transformación del RV vía craqueo térmico, mientras que a temperaturas más bajas el efecto la conversión catalítica es beneficiada, conduciendo a la producción de productos livianos gracias a la actividad hidrogenante del catalizador. Marchal y otros, (2012) reportan que la conversión a fracciones pesadas a condiciones de alta severidad puede ser explicado por consideraciones cinéticas y termodinámicas: las reacciones de condensación y deshidrogenación responsables de la formación de sólidos son favorecidas con el incremento de la temperatura de reacción; así como se desfavorece la reacción de hidrogenación especialmente en las estructuras aromáticas.

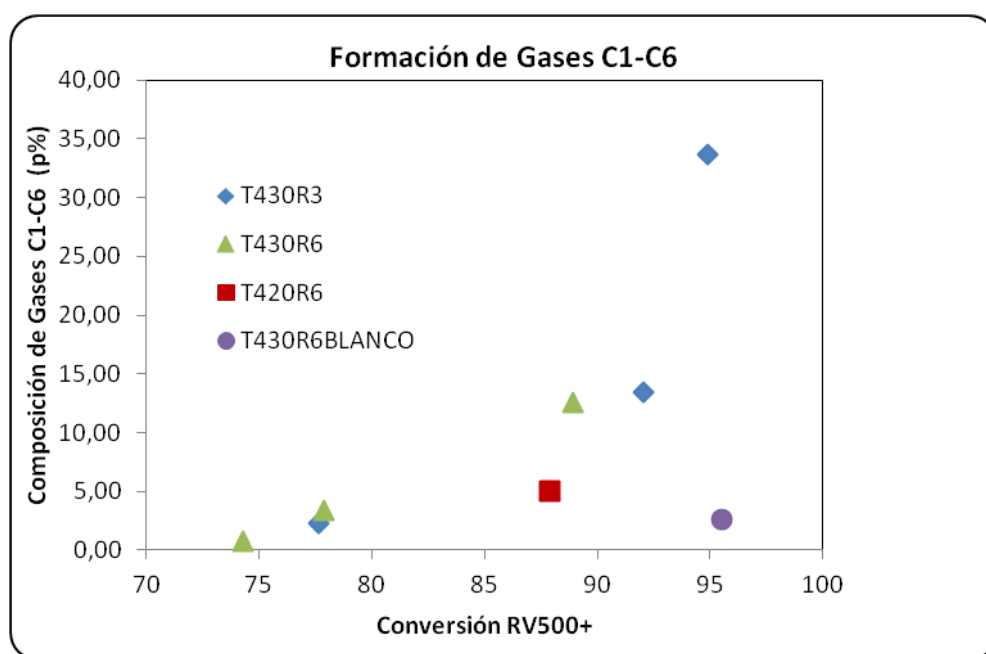


Figura N°. 30. Rendimiento a Formación de de gases C1-C6 en función de la conversión RV500⁺.

Los gases de reacción C1-C6 obtenidos se ven favorecidos por la temperatura de reacción, observado en la Fig. N°30 donde a la condición de Iso-Conversión de la fracción RV 500⁺, se obtiene 5,0 %p a 420 °C menor al 12,6 %p a 430°C. Comportamiento esperado de la formación de gases C1-C6 a partir del proceso del hidro craqueo de residuales.

IV.5 Evaluación del efecto térmico contra el efecto catalítico sobre la conversión de RV a 430°C y 600 rpm.

El proceso de conversión de residuales a las condiciones del tiempo de residencia TR3 y velocidad de agitación 600 rpm, resultan en la conversión de la fracción RV500⁺ de

88,9 %p para la prueba T430TR3R6 y de 95,5 %p en la prueba T430R6BLANCO, presentándose un nivel de conversión más alto sin el uso del catalizador UD. La diferencia se encuentra cercana al intervalo del 5 %p, siendo esta diferencia reportada por Zhang y otros (2008) a 425°C y 6 MPa de hidrogeno. Según los autores, las reacciones de craqueo térmico se minimizan en presencia de catalizador, y que el agente catalítico estabiliza los radicales por hidrogenación. Del Bianco y otros (1994) reportan que el catalizador UD no tiene efecto sobre el craqueo del enlace C-C; por lo tanto los radicales libres obtenidos son determinados por la severidad de la reacción.

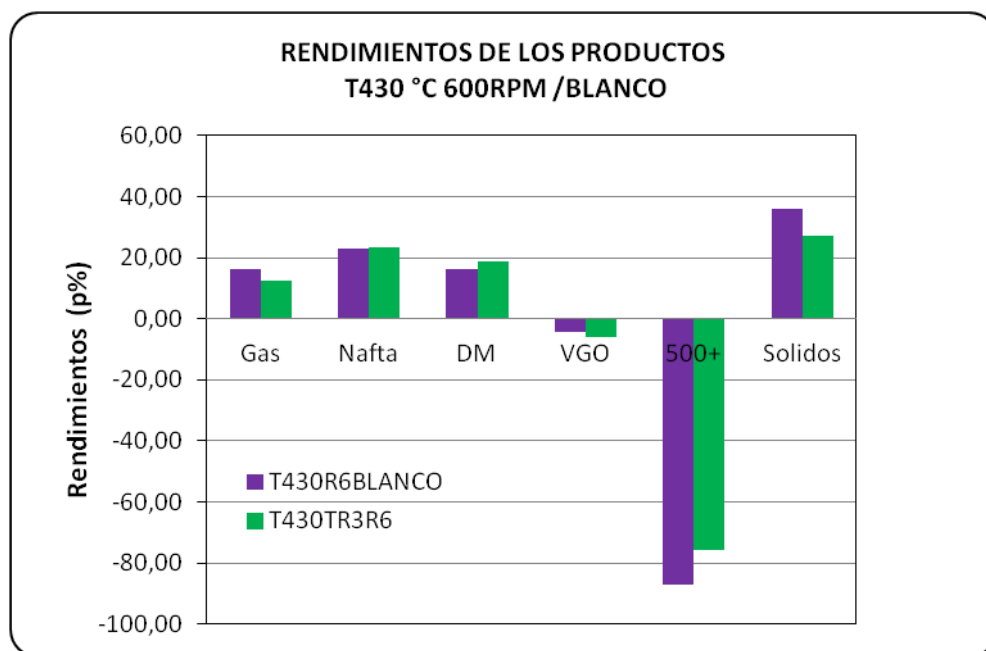


Figura N°. 31. Rendimientos de los productos a T430 °C y 600 rpm catalítico y no catalítico.

La Figura N°31, muestran los rendimientos de los productos de reacción a las dos condiciones mencionadas. Se observa un aumento de la fracción de destilados medios (DM) y reducción de la cantidad de sólidos debido a la presencia del catalizador (Tabla N°28). La mayor formación de sólidos obtenida en ausencia de catalizador UD pareciera estar asociada a una más alta conversión de la fracción asfáltica, alcanzando 89,4 %p en la prueba T430R6BLANCO, superior a la obtenida con el uso del catalizador UD. Además se presenta una mayor conversión de la fracción microcarbón, siendo de 91,3 %p sin catalizador, en comparación a la obtenida con el uso del catalizador UD de 78,0 %p. Por lo cual pudiese considerarse que en ausencia de catalizador la tasa de

formación de sólidos a partir de los asfáltenos es mucho mayor que la conversión de estos a productos livianos.

Tabla N° 28. Rendimientos de las corrientes producto en sistema catalítico y no catalítico a 600 rpm.

Condición de reacción	No catalítica	Catalítica
Gas (%p)	19,37	17,90
Nafta (IBP-200°C) (%p)	22,93	23,41
DM (200-343°C) (%p)	16,04	18,68
VGO (343-500°C) (%p)	-4,30	-6,17
Sólidos (%p)	36,16	27,28

IV.6 Correlaciones entre el tiempo de residencia y la velocidad de agitación sobre la conversión de la fracción asfáltenos, microcarbón y RV500⁺

Para la obtención de las correlaciones que permiten conocer las conversiones de las fracciones de estudio, se basará en la asunción de la ecuación de velocidad de reacción que sigue la expresión de la forma:

$$-\frac{dy_A}{dt} = ky_A^n \quad (\text{Ec.12})$$

A partir de la ecuación N°4 evaluada para una cinética de reacción de primer orden $n=1$, la forma integrada de la ecuación N°12, se presenta como sigue:

$$\ln\left(\frac{1}{1-X_A}\right) = tk \quad (\text{Ec.13})$$

$$X_A = 1 - \frac{1}{e^{tk}} \quad (\text{Ec.13.1})$$

Así mismo al evaluar la ecuación N°12 para una cinética de orden $n=2$, la forma integrada de la ecuación N°12, se presenta a continuación:

$$\frac{1}{C_a} - \frac{1}{C_{a0}} = tk \quad (\text{Ec.14})$$

$$X_A = \frac{tkC_{A0}}{1 + tkC_{A0}} \quad (\text{Ec.14.1})$$

Basado en la evaluación de la cinética de orden $n=1$ y $n=2$ para la conversión de las fracciones de interés es posible la obtención de las correlaciones respectivas a la conversión de cada fracción (Martínez y otros, 1997, Zhao y Yu, 2011).

En cada caso es necesario obtener la ecuación lineal y a partir de la pendiente de la recta se determina la constante de velocidad de la reacción, tal como se muestra en la Figura N°32. En el caso aquí estudiado se puede asumir como ecuación general de la reacción de hidroconversión del RV la siguiente:



con el H_2 en una concentración muy superior con respecto al RV500^+ , por lo cual la constante de reacción a calcular será una constante aparente (k_{app}), que por simplicidad se denominará k .

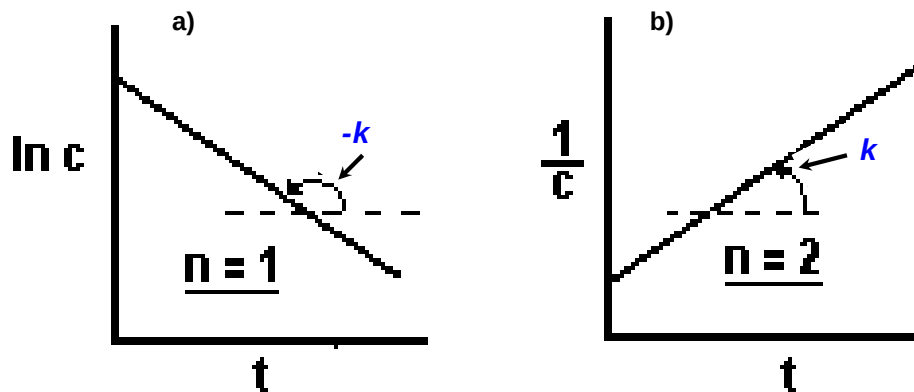


Figura N°. 32. Variación de la concentración del reactivo (C) en función del tiempo (t) para orden de reacción a) $n=1$ y b) $n=2$ (Avery, 1982)

IV.6.1 Correlación conversión fracción asfáltica

La aplicación de la ecuación 13.1 y 14.1 para la conversión de las fracción asfáltica, son presentadas en las Figuras N°33 a/b y N°34 a/b para las pruebas a T430R3 y T430R6 respectivamente.

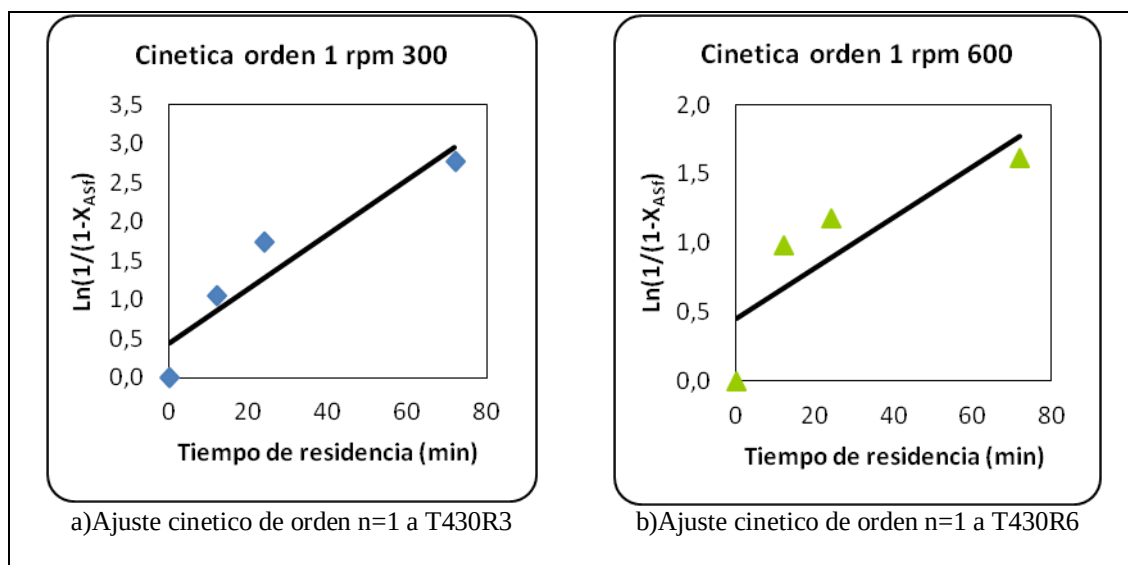


Figura N°. 33. Cinética de reacción orden $n=1$ para la conversión de Asfáltenos a) 300 rpm b) 600 rpm.

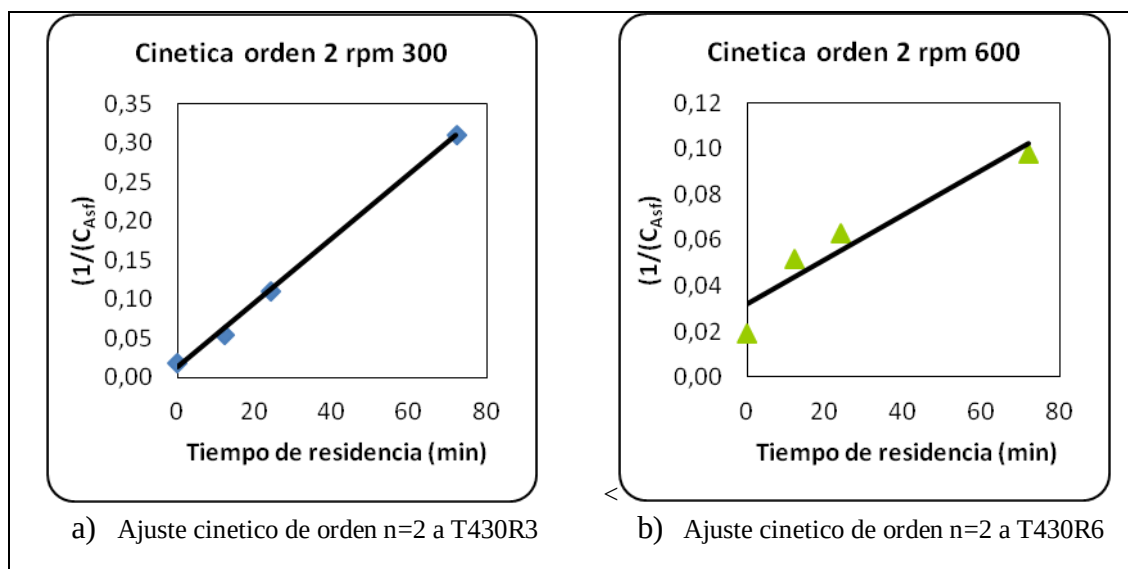


Figura N°. 34. Cinética de reacción orden $n=2$ para la conversión de Asfáltenos a) 300 rpm b) 600 rpm.

La aplicación del orden $n=1$ no permite ajustar el comportamiento de las conversiones obtenidas para los menores tiempos de residencia, a diferencia como se observa en la Figura N°34 para el orden $n=2$, donde el ajuste es más favorable. Tal caso se constata con los resultados reportados en la Tabla N°29, siendo el coeficiente de determinación múltiple (R^2) de 0,99 y 0,90 para las experiencias a 300 y 600 rpm respectivamente. El ajuste para $n=2$ es evidentemente mejor, permitiendo predecir el valor de la constante cinética de orden 2 para la conversión de la fracción asfálténica en el proceso de hidroconversión

siendo determinada para valores de $4,12 \times 10^{-3} \text{ g}^{-1} \text{ min}^{-1}$ y $9,75 \times 10^{-4} \text{ g}^{-1} \text{ min}^{-1}$, respectivamente para cada velocidad de agitación.

A partir de la obtención de los coeficientes de la correlación de la conversión asfáltica, es posible simular la conversión de la fracción asfáltica obtenida de forma experimental y siguiendo la cinética para orden $n=2$ (Fig. N°35). Estos resultados están de acuerdo con lo reportado por Martínez y otros (1997). Los autores indican que la conversión de la fracción asfáltica en un proceso de hidrocrackeo sigue un orden $n=2$, motivado a las condiciones severas de temperatura (425-475 °C) a las que se desarrolla la conversión, a diferencia de lo reportado por Wiehe (1993), donde al trabajar a condiciones de menor severidad (400 °C) en un proceso de hidrocrackeo, se sigue una cinética ajustada a un orden $n=1$.

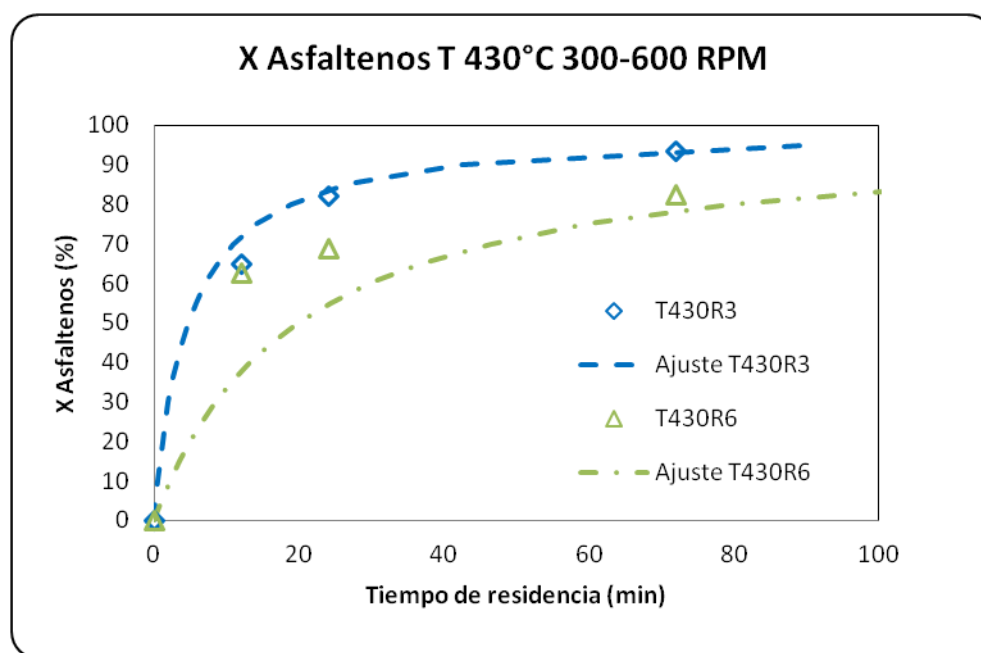


Figura N°. 35. Ajuste de los valores experimentales para la conversión de la fracción asfáltica a T430R3 y T430R6

Tabla N° 29 Coeficientes de ajuste de la correlación para la conversión de la fracción Asfáltica utilizando cinética de orden $n=1$ y $n=2$.

	T430R3	T430R6
R^2 $n=1$	0,88	0,71
R^2 $n=2$	0,99	0,90
K ($\text{g}^{-1} \text{ min}^{-1}$) $n=2$	$4,12 \times 10^{-3}$	$9,75 \times 10^{-4}$

IV.6.2 Correlación conversión fracción microcarbón

El estudio de la conversión de la fracción microcarbón se realizó con la aplicación de la misma metodología aplicada a la fracción asfáltica. En este caso la cinética para ambos casos, de orden $n=1$ y $n=2$, arrojó los resultados presentados en la Tabla N°30, siendo el ajuste más favorable para la cinética de orden $n=2$. Se obtuvo un coeficiente R^2 de 0,991 y 0,996 en las experiencias a 300 y 600 rpm respectivamente, para valores de constante cinética, para a cada velocidad de agitación, de $3,31 \times 10^{-3} \text{ g}^{-1} \text{ min}^{-1}$ y $8,40 \times 10^{-4} \text{ g}^{-1} \text{ min}^{-1}$ respectivamente.

Tabla N° 30 Coeficientes de ajuste de la correlación para la conversión de la fracción Microcarbón utilizando cinética de orden $n=1$ y $n=2$.

	T430R3	T430R6
$R^2 \text{ } n=1$	0,91	0,95
$R^2 \text{ } n=2$	0,99	0,99
$K(\text{g}^{-1} \text{ min}^{-1}) \text{ } n=2$	$3,31 \times 10^{-3}$	$8,40 \times 10^{-4}$

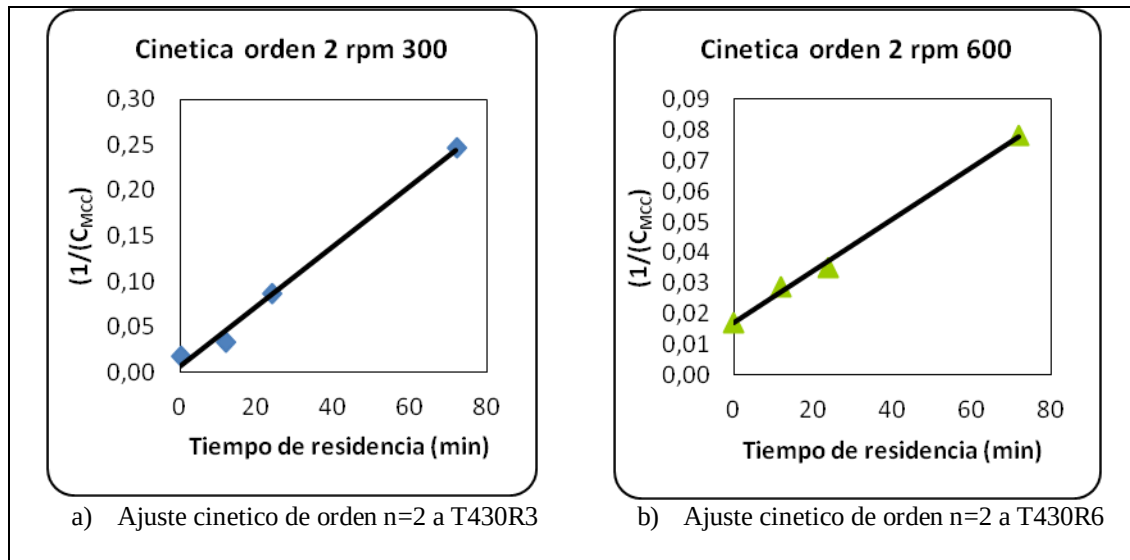


Figura N°. 36 Cinética de reacción orden $n=2$ para la conversión de Microcarbón
a) 300 rpm b) 600 rpm.

Considerando entonces los valores obtenidos de las correlaciones para la conversión de la fracción de microcarbón, para una cinética de orden $n=2$, es posible realizar un ajuste que

simula con bastante precisión los valores obtenidos experimentalmente, tal como se observa en la Fig. N°37.

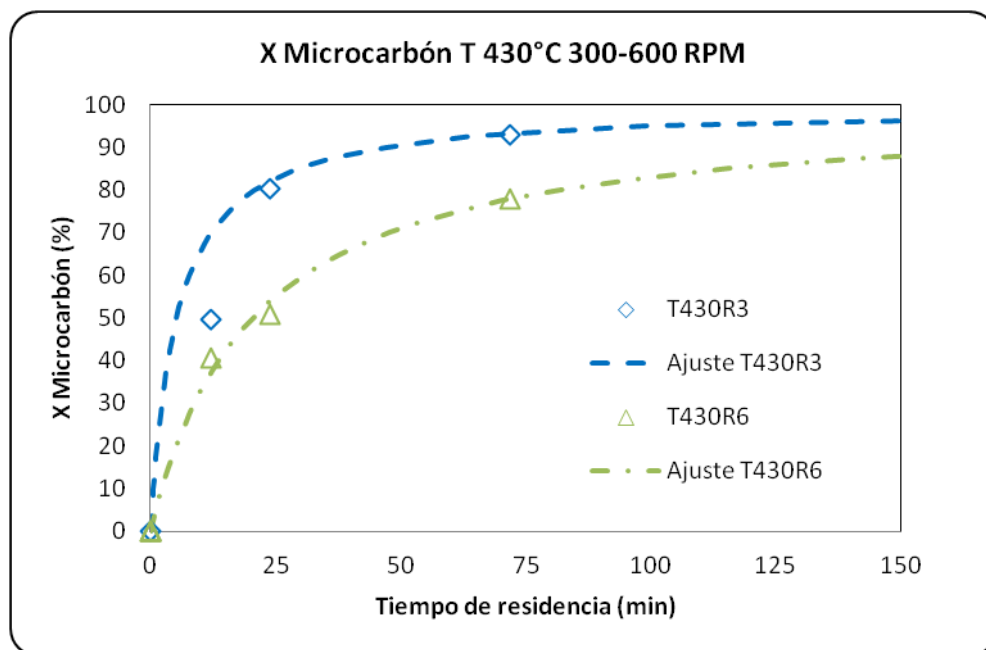


Figura N°. 37. Ajuste de los valores experimentales para la conversión de la fracción Microcarbón a T430R3 y T430R6.

IV.6.3 Correlación de la conversión fracción RV500⁺

Para la conversión del RV 500⁺ se aplicó el mismo procedimiento descrito arriba, y los resultados obtenidos para la cinética de orden $n=1$ y $n=2$ se presentan en las Figs. N°38 a/b para 300 rpm y Figs. N°39 a/b para 600 rpm respectivamente. Los valores obtenidos de estos ajustes arrojaron los valores de R^2 que se presentan en la Tabla N°31. De acuerdo a dichos resultados se observa que la condición a 600 rpm predice mejor la conversión de dicha fracción, posiblemente debido a la menor cantidad de sólido generado, o lo que es lo mismo, debido al mayor aporte de la ruta catalítica en la conversión del RV 500⁺.

Tabla N° 31 Coeficientes R^2 de la correlación para la conversión de la fracción RV500⁺ utilizando cinética de orden $n=1$ y $n=2$.

	T430R3	T430R6
R^2 n=1	0,70	0,72
R^2 n=2	0,89	0,95

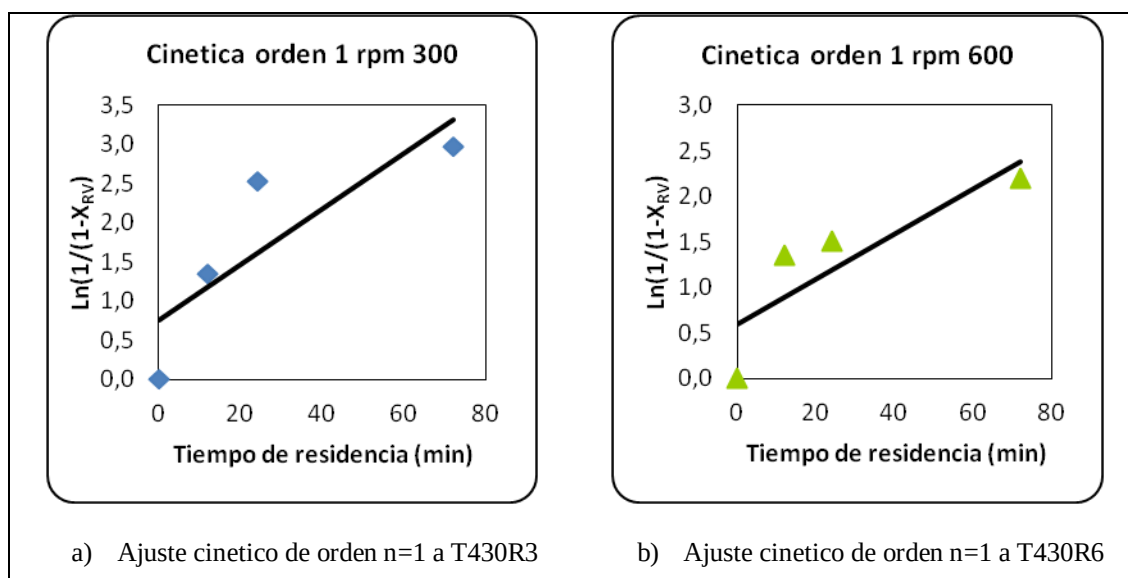


Figura N°. 38. Cinética de reacción orden $n=1$ para la conversión de RV500⁺ a) 300 rpm b) 600 rpm.

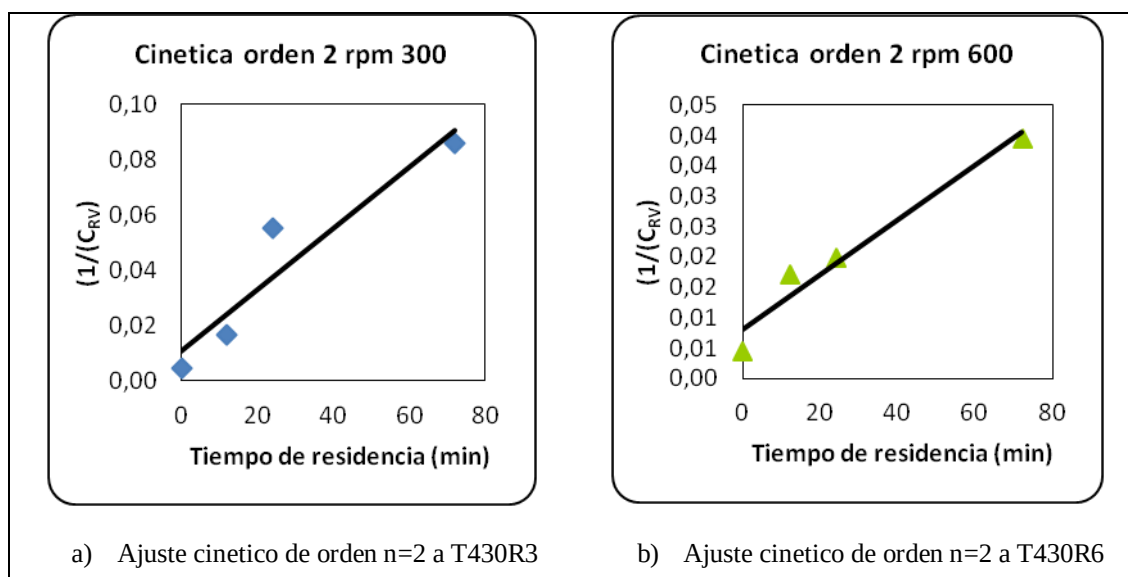


Figura N°. 39. Cinética de reacción orden $n=2$ para la conversión de RV500⁺ a) 300 rpm b) 600 rpm.

Con el propósito de obtener una correlación que permita ajustar la conversión de la fracción RV 500⁺, se aplicó un enfoque basado en un modelo de agrupamiento discreto. Tomando como base el trabajo reportado por Galarraga y otros (2012), donde se empleó como carga para la hidroconversión bitumen Athabasca y un catalizador UD a base de Ni-Mo en un reactor por carga. El primer paso fue aplicar un tratamiento matemático a los datos reportados por estos autores a fin de lograr modelar sus resultados. A partir del uso de la

herramienta DataFit, presentada en la ecuación N°15, se obtuvieron los coeficientes de ajuste los indicados en la Tabla N°32 para los resultados reportados por Galarraga y otros (2012).

$$XRV_{500+} = a * (1 - \exp(b * t)) \quad (\text{Ec.15})$$

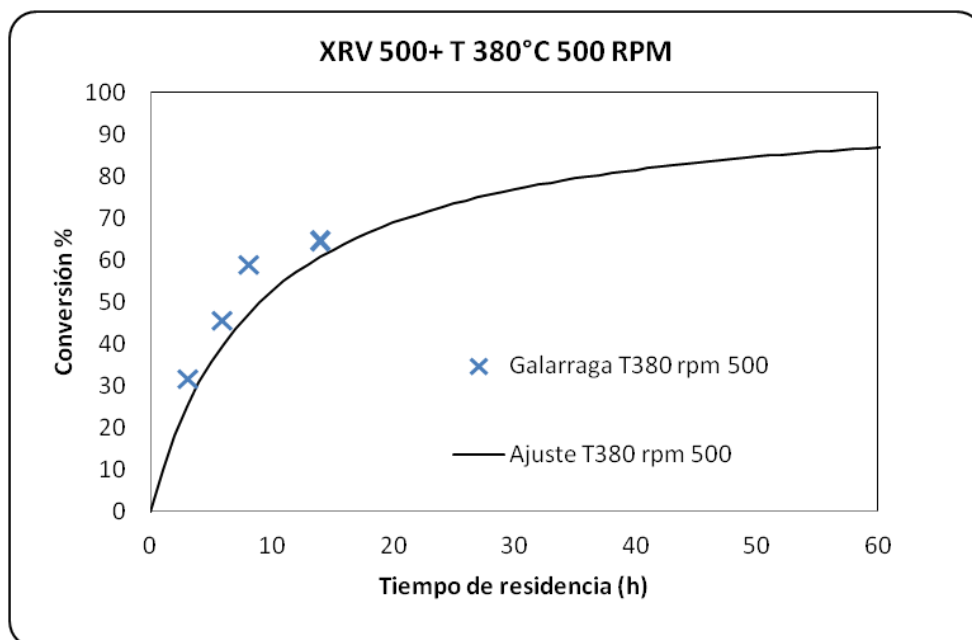


Figura N°. 40. Conversión de la fracción RV500⁺ a 380 °C y 500 rpm. (Galarraga y otros, 2012).

Tabla N° 32 Coeficientes de ajuste de la correlación para la conversión de la fracción RV500⁺ (Galarraga y otros, 2012).

Coeficientes de ajuste	
a	0,701
b	-0,19
R ²	0,97

Al aplicar la ecuación N°15 los resultados de conversión de la fracción RV500⁺ del presente estudio, para las experiencias realizadas a 430 °C, 300 y 600 rpm, se obtuvo un ajuste satisfactorio para un coeficiente R² de 0,99 para ambas velocidades. Los coeficientes de ajuste son presentados en la Tabla N°33. Igualmente, se puede observar un ajuste

satisfactorio para, la conversión de la fracción RV 500⁺ obtenida experimentalmente luego de aplicar la ecuación N°15 (Fig. N°41).

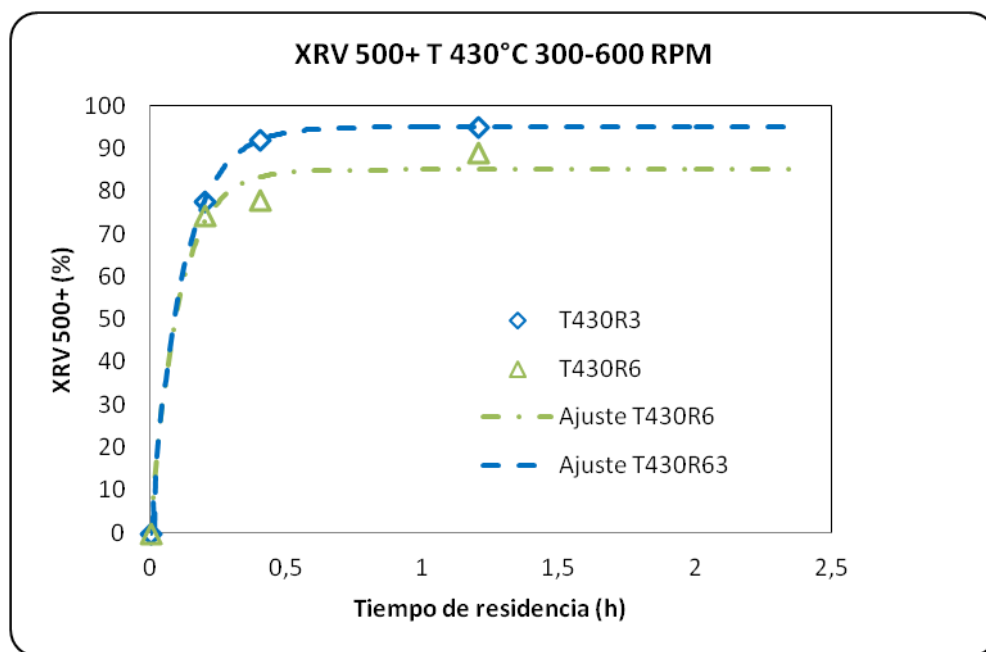


Figura N°. 41. Comparación entre experimental y ajuste sobre la conversión de la fracción RV500⁺ a T430R3 y T430R6.

Tabla N° 33 Coeficientes de ajuste de la correlación para la conversión de la fracción RV500⁺ a 430 °C y 300-600 rpm.

Coeficientes	T430R3	T430R6
a	95,01	84,98
b	-8,52	-9,70
R²	0,99	0,99

IV.7 Correlaciones entre el tiempo de residencia y la velocidad de agitación sobre el rendimiento de las fracciones de interés para la producción de combustible proveniente de la hidroconversión de RV de crudo pesado de la FPO en presencia del catalizador ET.

Para la obtención de estas correlaciones se empleará una adaptación del ajuste basado en el modelo cinético de agrupamiento discreto propuesto por Galarraga y otros, 2012.

La aplicación de dicho ajuste resulta en sistema de ecuaciones (Ecs. N°16-20), teniendo como variables las constantes cinéticas de velocidad. Con el fin de resolver este sistema se hace uso de la herramienta SOLVER de Microsoft EXCEL, cuyo el objetivo es el de

obtener el conjunto de constantes (k_n) que representen el menor error entre las composiciones obtenidas experimentalmente y el estimado mediante el ajuste.

Galarraga y otros, 2012 proponen el esquema de reacción presentado en la Fig. N°42 como el que mejor describe el fenómeno de hidroconversión del RV y la producción de las diferentes fracciones. De dicho esquema se obtienen las ecuaciones N°16-20 relativas a las velocidades de transformación del residuo y a la formación de las fracciones livianas.

$$\text{Residuo: } r_R = -(k_1 + k_2 + k_3 + k_4)y_R \quad (\text{Ec. 16})$$

$$\text{VGO: } r_{VGO} = k_1y_R - (k_5 + k_6 + k_7)y_{VGO} \quad (\text{Ec. 17})$$

$$\text{Destilados: } r_{DM} = k_2y_R + k_5y_{VGO} - (k_8 + k_9)y_{DM} \quad (\text{Ec. 18})$$

$$\text{Nafta: } r_N = k_3y_R + k_6y_{VGO} + k_8y_{DM} - k_{10}y_N \quad (\text{Ec. 19})$$

$$\text{Gases: } r_G = k_4y_R + k_7y_{VGO} + k_9y_{DM} + k_{10}y_N \quad (\text{Ec. 20})$$

Donde:

r_i : Velocidad de reacción para cada corte..

k_i : Constante de la reacción.

y_i : Fracción másica.

Se empleó como criterio de ajuste, la minimización de la suma de los cuadrados de los errores entre la composiciones experimentales del producto y estimadas mediante el modelo cinético (Ecuación N°21).

$$PI = \sum_i^m \sum_{j=i}^m |y_i^{exp} - y_i^{aju}|^2 \quad (\text{Ec. 21})$$

Sin embargo, a diferencia del trabajo presentado por Galarraga y otros (2012), donde el ajuste propuesto presenta como condición la baja formación de sólidos, en este estudio el rendimiento a sólidos fue considerable, no despreciable, por lo cual se hace necesario añadir la ecuación N°22 que representa la velocidad de producción del material sólido, por lo que la ecuación N°16, relativa a la velocidad de transformación del RV se transforma en la ecuación N°23 (PDVSA, 2013), que considera todos los productos generados y de esta manera representa mejor el fenómeno en estudio.

$$\text{Sólidos: } r_s = (k_{11})y_R \quad (\text{Ec. 22})$$

$$\text{Residuo: } r_R = -(k_1 + k_2 + k_3 + k_4 + k_{11})y_R \quad (\text{Ec. 23})$$

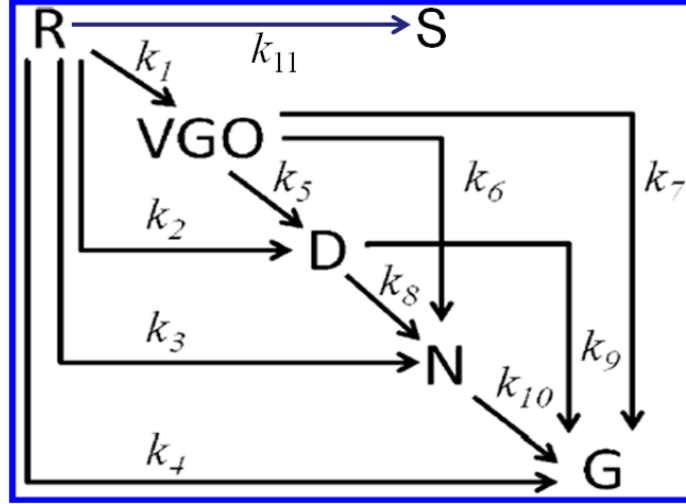


Figura N°. 42. Esquema de reacción para el ajuste basado en el modelo de agrupamiento discreto. (Galarraga y otros, 2012).

El ajuste propuesto es aplicado a los resultados presentados en la Tabla N°23 a las condiciones de 430 °C, velocidades de agitación de 300 y 600 rpm y tiempo de residencia 12-72 min.

Las Figuras N°43-44 muestran la relación entre la composición calculada y experimental a las condiciones de T430R3 y T430R6, obteniéndose como coeficiente de determinación múltiple (R^2) 0,79 y 0,84 respectivo a cada condición velocidad de agitación, presentándose los coeficientes de ajuste en la Tabla N°34. El cálculo de las diferentes fracciones se realizó empleando la minimización planteada en la ecuación N°21 y siguiendo las ecuaciones N°24-29.

$$y_G = (k_4 y_R + k_7 y_{VGO} + k_9 y_{DM} + k_{10} y_N) t + y_{G0} \quad (\text{Ec. 24})$$

$$y_N = \frac{(k_3 y_R + k_6 y_{VGO} + k_8 y_D - k_{10} y_N) t + y_{N0}}{1 + k_{10} t} \quad (\text{Ec. 25})$$

$$y_{DM} = \frac{(k_2 y_R + k_5 y_{VGO}) t + y_{DM0}}{1 + (k_8 + k_9) t} \quad (\text{Ec. 26})$$

$$y_{VGO} = \frac{k_1 y_R t + y_{VGO0}}{1 + (k_5 + k_6 + k_7)t} \quad (\text{Ec. 27})$$

$$y_R = \frac{y_{R0}}{1 + (k_1 + k_2 + k_3 + k_4 + k_{11})t} \quad (\text{Ec. 28})$$

$$y_S = (k_{11} y_R)t + y_{S0} \quad (\text{Ec. 29})$$

El ajuste aplicado a la condición de 300 rpm muestra una desviación importante de los valores experimentales, sin embargo para los resultados de las pruebas a T430R6 se obtienen valores favorables, posiblemente debido a la disminución de la formación de sólidos.

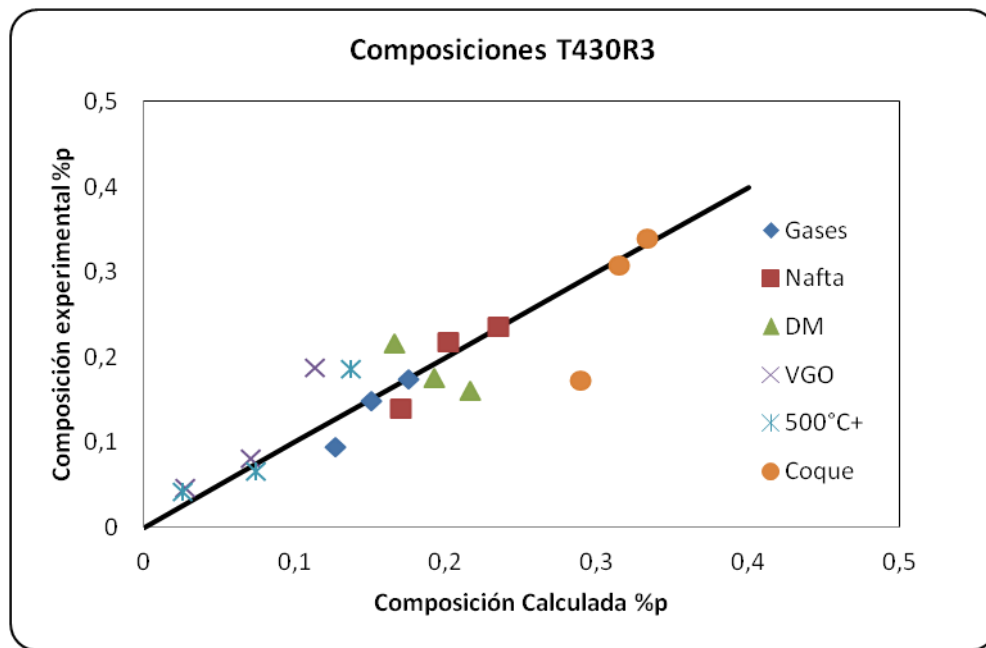


Figura N°. 43. Comparación entre la composición experimental y calculada para cada componente producido en la hidroconversión a condiciones de T430R3.

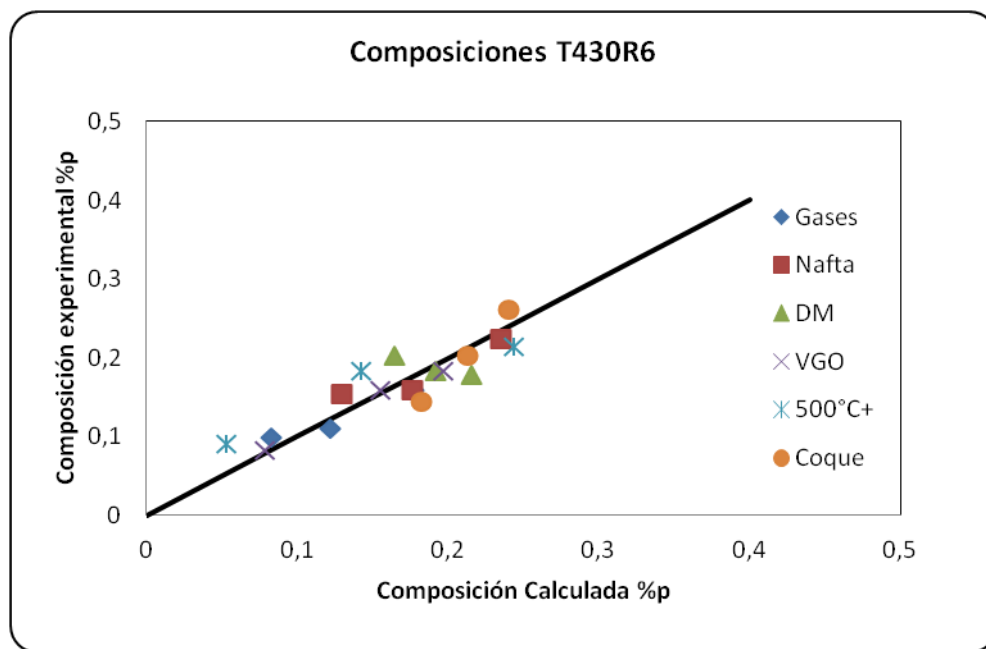


Figura N°. 44. Comparación entre la composición experimental y calculada para cada componente producido en la hidroconversión a condiciones de T430R6.

Tabla N° 34 Coeficientes de ajuste de la correlación para las composiciones de los productos a 430 °C y 300-600 rpm.

Coeficiente de ajuste (min^{-1})	T430R3	T430R6
k1	1,23E-01	5,85E-02
k2	5,57E-02	5,62E-02
k3	4,76E-02	2,32E-02
k4	3,26E-02	7,56E-03
k5	5,50E-02	0
k6	6,69E-02	2,64E-02
k7	5,34E-02	2,56E-02
k8	1,01E-03	0
k9	0	0
k10	3,70E-04	1,95E-04
k11	1,76E-01	6,26E-02

Las diferentes fracciones generadas a partir del proceso de hidroconversión son calculadas con el uso de los coeficientes de ajuste (Tabla N°34), y los resultados obtenidos, junto con

su error son presentados en las Tablas N°35-36. Es de destacar la capacidad del ajuste de predecir las fracciones gas (G), nafta (N), destilado medio (DM) con un error menor al 15% a 600 rpm. El error o desviación entre los resultados experimentales y calculados fue determinado a partir de la ecuación N°30. La menor desviación observada para los resultados obtenidos a 600 rpm al compararse al error obtenido a 300 rpm podría explicarse por la disminución del rendimiento a sólidos y por consiguiente un valor pequeño de k_{11} .

$$Error\% = \frac{\sum_{i=1}^n \left(\frac{y_i \text{ exp} - y_i \text{ cal}}{y_i \text{ exp}} \times 100 \right)}{n} \quad (\text{Ec. 30})$$

Tabla N° 35 Comparación entre las composiciones experimentales y calculadas a 430 °C y 300 rpm.

	EXPERIMENTAL			CALCULADO			Error (%)
Tiempo residencia (min)	12	24	72	12	24	72	
Gases (p/p)	0,09	0,15	0,17	0,13	0,15	0,18	16,61
Nafta (p/p)	0,11	0,22	0,24	0,17	0,20	0,23	19,22
DM (p/p)	0,23	0,18	0,16	0,17	0,19	0,22	23,75
VGO (p/p)	0,20	0,08	0,05	0,11	0,07	0,03	32,28
RV 500°C+ (p/p)	0,22	0,07	0,04	0,14	0,07	0,03	28,88
Sólidos (p/p)	0,15	0,31	0,34	0,29	0,31	0,33	31,59

Tabla N° 36 Comparación entre las composiciones experimentales y calculadas a 430 °C y 600 rpm.

	EXPERIMENTAL			CALCULADO			Error (%)
Tiempo residencia (min)	12	24	72	12	24	72	
Gases (p/p)	0,10	0,11	0,16	0,08	0,12	0,18	12,66
Nafta (p/p)	0,15	0,16	0,22	0,13	0,18	0,24	10,36
DM (p/p)	0,20	0,18	0,18	0,16	0,19	0,22	14,69
VGO (p/p)	0,18	0,16	0,08	0,20	0,15	0,08	5,41
RV 500°C+ (p/p)	0,22	0,18	0,09	0,24	0,14	0,05	25,77
Sólidos (p/p)	0,14	0,20	0,26	0,18	0,21	0,24	13,08

IV.8 Caracterización del mezclado del R-01

Para determinar las características del mezclado del sistema de reacción se emplearon las ecuaciones N°1-2, incluyendo las propiedades del residuo de vacío (Tabla N°14) y las dimensiones del R-01(Tabla N°7), obteniéndose los resultados presentados en la Tabla N°37. Las características actuales del mezclado permiten definir la potencia por unidad de masa, la cual, como se observa en la Tabla N°37, incrementa con la velocidad de agitación. Las condiciones de mezclado utilizadas para la reacción de hidroconversión, entre 300 y 600 rpm son representativas de un mezclado intensivo, lo cual favorece al proceso de dispersión (Tabla N°4). Sin embargo, a partir de estos resultados es necesario continuar un estudio sistemático que permita completar la caracterización del sistema de mezclado, lo cual es un factor clave para aumentar la eficiencia del catalizador UD y sienta las bases para un estudio de la distribución del tiempo de residencia en el fluido.

Tabla N° 37 Caracterización del mezclado del R-01.

Velocidad de agitación (rpm)	Potencia (W)	Potencia por unidad de masa (Kg/W)
100	0,46	1,83
200	2,19	8,77
300	5,48	21,92
400	10,50	42,00
500	17,39	69,54
600	26,25	105,00
700	37,19	148,77
800	50,29	201,17
900	65,63	262,53
1000	83,28	333,11

IV.9 Manual de operación y procedimientos de seguridad del montaje experimental.

IV.9.1 Objetivo

Describir el procedimiento que permite guiar la operación de la PLANTA DE REACCIÓN 02-SUR 2 PB LABORATORIO 13, paso a paso, permitiendo a personal la manipulación de la misma.

IV.9.2 Alcance

Este instructivo tiene como finalidad dar una guía secuencial de las especificaciones técnicas necesarias para la operación y mantenimiento de la PLANTA DE REACCIÓN 02 - SUR 2 PB LABORATORIO 13, Ubicada en PDVSA-Intevep, Los Teques.

IV.9.3 Descripción de la PLANTA DE REACCIÓN 02, SUR 2, PB LABORATORIO-13.

IV.9.3.1 Descripción General

Planta a escala laboratorio, que se encuentra dispuesta para la realización de pruebas de hidroconversión de residuales, la misma se encuentra equipada con un reactor de volumen 500 mL, el cual funciona como Batch (por carga) en la fase líquida, y continuo en la fase gas, el mismo posee una manta de calentamiento acoplada al reactor. Además, se encuentra dotado de un sistema de alimentación de hidrógeno que permite alcanzar condiciones altas de presión, y además el calentamiento del gas antes de ser alimentado al reactor. La planta cuenta con un separador-condensador que opera a altas presiones. Adicionalmente se dispone de sistemas de control de presión, temperatura y flujo.

IV.9.3.2 Rangos de operación de la planta

Las pruebas de hidroconversión se realizan para las condiciones de operación:

- (a) Temperaturas de la manta de calentamiento: max. 600 °C;
- (b) Presión de operación: max. 1200 psig;
- (c) Velocidad de agitación: max. 800 rpm

IV.9.3.3 Partes de la planta

El montaje experimental cuenta con equipos que permiten llevar a cabo las pruebas de hidroconversión con el adecuado control de las variables operacionales, así como la recuperación de productos y mantenimiento de todo el sistema. Los mismos son enumerados a continuación:

IV.9.3.3.1 Equipos utilizados

(a)Reactor Parr 500 mL.	(b) Controlador de flujo.
(c)Sistema de agitación.	(d) Indicador de flujo
(e)Controlador de temperatura del horno.	(f) Válvula Controladora de presión.
(g)Mantas de calentamiento de la alimentación de hidrógeno.	(h)Conexiones, codos y tuberías ¼.
(i) Controlador de temperatura de la alimentación de hidrógeno.	(j) Manómetros.
(k)Condensador-Separador.	(l) Sistema de lavado de gases (H ₂ S).
(m)Reguladora de flujo.	(n)Válvulas de paso rápido, aguja, check, micrométricas.

IV.9.3.3.2 Materiales requeridos para las pruebas de hidroconversión

- (a) Residuo de vacío;
- (b) Catalizador Ultradisperso;
- (c) Hidrogeno;
- (d) Nitrógeno;
- (e) Tolueno;
- (f) Solución de KOH.

IV.9.3.4 Montaje experimental

A continuación se presenta el Diagrama de procesos de **LA PLANTADE REACCIÓN 02 - SUR 2 PB LABORATORIO 13**, en la Figura N°45.

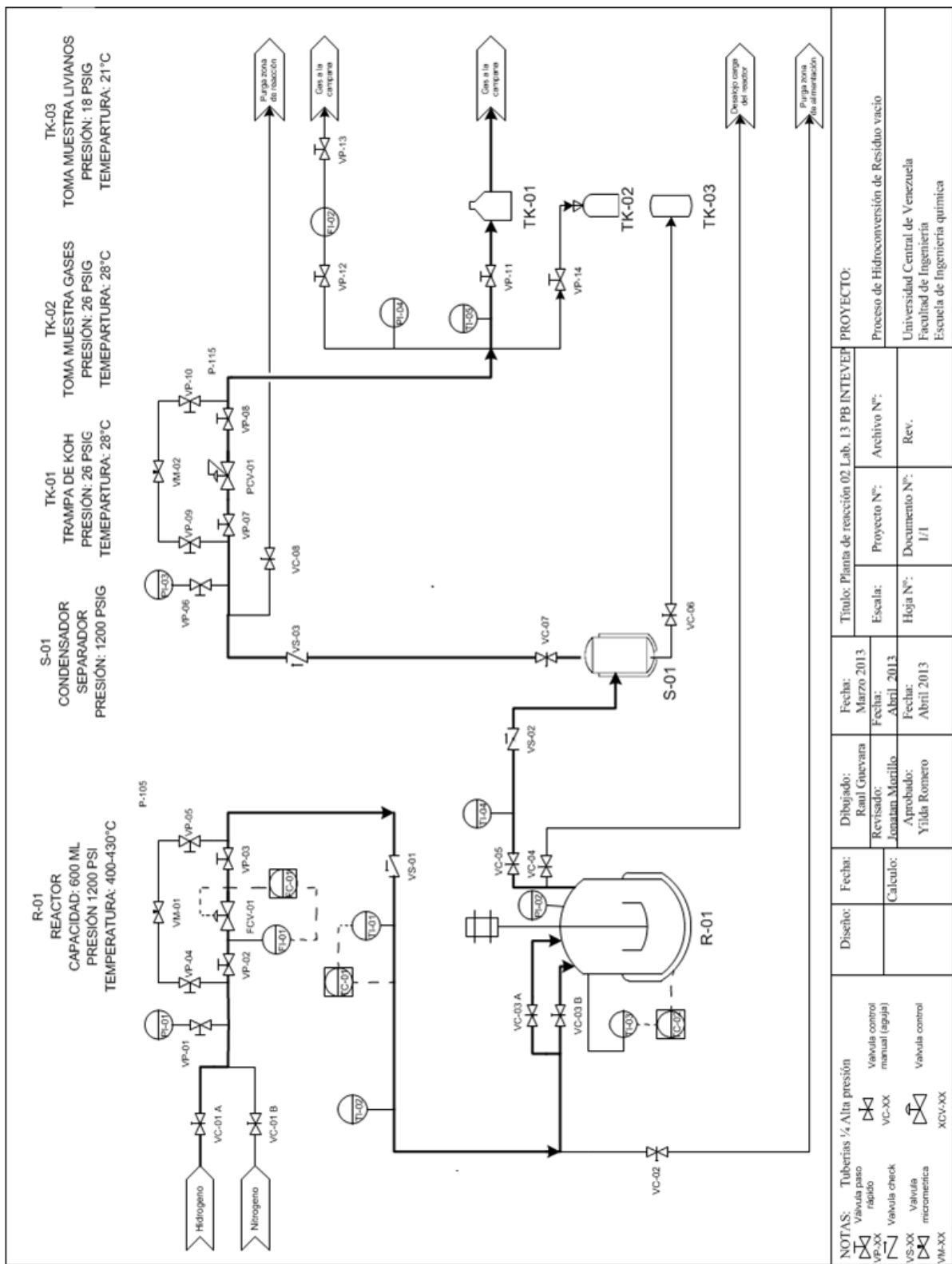


Figura N°45 Diagrama de procesos de la PLANTA DE REACCIÓN 02 - SUR 2 PB LABORATORIO 13

IV.9.4 Procedimiento para la operación y mantenimiento de la PLANTA DE REACCIÓN 02 - SUR 2 PB LAB. 13

IV.9.4.1 Procedimiento de arranque.

IV.9.4.1.1 Procedimiento Carga reactor

- 1) Pesar el vaso del reactor vacío en la balanza (Fig. N°46);
- 2) Agitar el catalizador por 10 min, a 600 rpm;
- 3) Adicionar en el vaso del R-01, la carga de residuo de vacío, previamente calentado a 120°C, en la estufa, a las proporciones necesarias para la prueba;



Figura N°46 Balanza.

- 4) Adicionar el catalizador en el vaso, a las proporciones necesarias para la prueba;
- 5) Colocar el sello de grafito, en el tope del vaso del reactor;
- 6) Colocar el cabezal del reactor, en el vaso del reactor (Fig. N°47 a).



Figura N°47 a) Vaso y cabezal del reactor / b) Bridas del reactor.

- 7) Pesar el R-01, cargado y con el cabezal;
- 8) Colocar el R-01, en la prensa y fijar el mismo;

- 9) Colocar las bridas al reactor (Fig. N°47 b);
- 10) Sellar el reactor, con el uso de un torquimetro, siguiendo un sentido de cruz.
- 11) Conexión de las cadenas provistas por el sistema de movilización del reactor R-01 (señorita) ;
- 12) Movilización del R-01, hasta la manta de calentamiento del R-01, donde posiciona el R-01;
- 13) Colocar TI-03 del R-01;
- 14) Desconexión de las cadenas provistas el sistema de movilización del R-01;
- 15) Conexión de uniones conectadas a las válvulas VC-05, VC-03 A/B, en el orden respectivo.

IV.9.4.1.2 Procedimiento Presurizado del sistema

- 1) Asegurar el bloqueo de la totalidad de válvulas del sistema;
- 2) Apertura válvula VC-01 A;
- 3) Observar medición del PI-01, la cual debe ser 150 psig, mayor a la presión de operación, de ser factible la diferencia de presión, se continua con el proceso, de lo contrario se debe verificar, la alimentación de hidrogeno;
- 4) Apertura válvulas VP-04, VP-05, VC-03 A/B;
- 5) Apertura gradual de la VM-01 permitiendo la alimentación de hidrogeno, a la sección de alimentación y de reacción;
- 6) Apertura Válvulas VC-05, VC-07, VP-07, VP-08, VP-14;
- 7) Graduar PCV-01 hasta fijar 1200 psig aguas arriba, observando esta medición en el panel del indicador PI-02, se presenta en la Figura N°48 la PCV-01;



Figura N°48 Válvula controladora de presión PCV-01.

- 8) Esperar se estabilice la presión del sistema indicada por el PI-02;

- 9) Se revisa, con agua jabonosa las uniones de las válvulas VP-04, VP-05, VC-03 A/B, de observarse fuga, se debe ajustar las uniones;
 - 10) Colocar a mangueras de alimentación de aire fresco a las rolineras;
 - 11) Se procede a la realización del test de Fuga. **Ver procedimiento Test de Fuga.**
- A continuación, en la Figura N°49, se muestra el reactor cargado.



Figura N°49 Reactor R-01 cargado y presurizado.

IV.9.4.1.3 Procedimiento Test de Fuga

En la realización del test de fuga se subdivide el sistema en tres secciones, para observar el comportamiento, para esto se presenta el siguiente procedimiento.

- 1) Bloquear Válvulas VC-03 A/B y VC-05;
- 2) Bloquear VC-01 A, VP-14;
- 3) Registrar presión de operación;
- 4) Validar el test de fuga, luego de 8 horas, la validación se cumple cuando se cumple una caída de presión menor al 5%.

IV.9.4.2 Procedimiento Experimental en Operación

- 1) Validado el test de fuga, se procede al arranque de operación;
- 2) Se realizará registro de las condiciones de operación de la planta: temperatura, presión, agitación y flujo cada 10 min durante el proceso, hasta alcanzar la temperatura de reacción, **Ver procedimiento registro condiciones de operación.**
- 3) Apertura de las válvulas VC-01 A, VP-02;
- 4) Fijar apertura de la electroválvula en 25%, en el panel del controlador FC-01;

- 5) Apertura de las válvulas VP-03, VC-03 A/B, VC-04, VC-07, VP-07, VP-08, VP-11;
- 6) Ajuste de PCV-01, hasta alcanzar los 1200 psig aguas arriba;
- 7) Iniciar funcionamiento del sistema de enfriamiento. Presentado a continuación en la Figura N°50 el sistema de enfriamiento;



Figura N°50 Sistema de enfriamiento del condensador

- 8) Iniciar calentamiento de línea de hidrógeno, ajustar sp (Set Point) en 80 °C, en el panel del controlador TC-01;
- 9) Esperar el tiempo necesario hasta que se alcance la temperatura de la manta de la línea de hidrógeno, y aumentar el sp (Set Point) 80 °C, en el panel del controlador TC-01;
- 10) Repetir el paso 9 hasta alcanzar los 320 °C y luego aumentar 30 °C que permiten alcanzar los 350 °C en la manta de la línea de hidrogeno;
- 11) Iniciar calentamiento del reactor, ajustar sp (Set Point) en 50 °C, en el panel del controlador TC-02, para la opción de calentamiento rápido;
- 12) Esperar el tiempo necesario hasta que se alcance la temperatura interna del reactor, fijada para el TC-02 y luego aumentar el sp (Set Point) en 50 °C, en el panel del controlador TC-02;
- 13) Al alcanzar los 120 °C, iniciar agitación a 300 o 600 rpm, realizando un incremento gradual;
- 14) Repetir el paso 12 hasta alcanzar los 400 °C;
- 15) Al alcanzar los 400 °C, aumentar el sp (Set Point) a la temperatura necesaria de reacción, utilizando la opción de calentamiento rápido;
- 16) Alcanzada la temperatura de reacción, inicia el tiempo de reacción;

- 17) Se realizará registro de las condiciones de operación de la planta: temperatura, presión, agitación y flujo, permitiendo alcanzar 10 mediciones durante el tiempo de reacción, **Ver procedimiento registró condiciones de operación.**
- 18) Se realizará toma de muestra de gases, al alcanzar 380 °C; al comienzo de la reacción, tiempo intermedio y final de la reacción, **Ver procedimiento toma muestra de gases.**
- 19) Cumplido el tiempo de reacción, se finaliza la operación y por ende se realiza la parada de planta, **Ver procedimiento Parada de Planta.**

IV.9.4.3 Procedimiento registró condiciones de operación

IV.9.4.3.1 Procedimiento registro temperaturas y presiones.

- 1) Se tomará registro de las mediciones de temperatura, a partir de las indicaciones de los TI-01, TI-02, TI-03, TI-04, TI-05, observadas en el panel del controlador de temperatura del reactor, y panel de indicación de temperaturas presentado en la Figura N°51;
- 2) Se tomará registro de las mediciones de presión, a partir de las indicaciones de los PI-01, PI-02, PI-03, PI-04, observadas en el panel del controlador de de temperatura del reactor, y en los manómetros colocados en línea;
- 3) Se tomará registro de la indicación del tacómetro, en el panel del controlador de temperatura del reactor (TC-02) ;



Figura N°51 Indicador de temperaturas del sistema.

El panel del controlador de temperatura del reactor muestra las variables de temperatura de Pared interna y sp (Set Point) del reactor, la velocidad de agitación (tacómetro), presión de operación y temperatura de la manta. Cada una de estas variables se visualiza como se muestra en la Figura N°52.

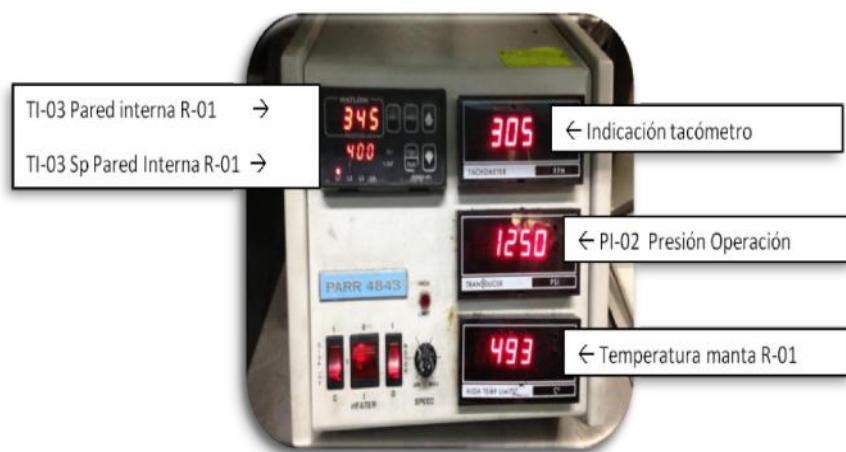


Figura N°52 Panel del controlador del TC-02.

IV.9.4.3.2 Procedimiento registro de flujo

- 1) Abertura de las válvulas VP-13;
- 2) Bloquear y abrir las válvulas VP-11 y VP-14, respectivamente;
- 3) Abrir y bloquear las válvulas VP-12 Y VP-14, respectivamente;
- 4) Esperar hasta se estabilice el flujo, observando la medida en el indicador de flujo FI-01 (Fig. N°53);
- 5) Bloquear y Abrir las válvulas VP-12 y VP-14, respectivamente;
- 6) Bloquear válvula VP-13;
- 7) Bloquear y abrir las válvulas VP-14 Y VP-11, respectivamente.



Figura N°53. Indicadora de flujo FI-01.

IV.9.4.3.3 Procedimiento toma de muestra de gases

- 1) Asegurarse del paso de gas hacia el TK-01;
- 2) Bloquear y abrir las válvulas VP-11 y VP-14, respectivamente;
- 3) Tomar muestra de gases, en bolsa capacitada para este proceso y debidamente identificada;
- 4) Culminada la toma de muestra de gases, se procede a alinear el paso de gas hacia TK-01, para esto se procede a bloquear y abrir las válvulas VP-14 y VP-11, respectivamente.

IV.9.4.4 Procedimiento Parada de planta

Culminado el tiempo de reacción el procedimiento para detener la operación se presenta a continuación.

- 1) Ajustar sp (Set Point) de la manta de la línea de calentamiento de hidrógeno en 25 °C, en el panel del controlador TC-01;
- 2) Ajustar sp (Set Point) del calentamiento del reactor en 25 °C, en el panel del controlador TC-02;
- 3) Bloquear válvulas VP-12, VP-13, VP-14, VP-02, VP-03, VC-01 A, VC-03 A/B, VP-07, VP-08;
- 4) Fijar apertura de la electroválvula en 25%, en el panel del controlador FC-01;
- 5) Apertura VP-09, VP-10;
- 6) Apertura VM-02, gradualmente, hasta alcanzar la despresurización del sistema;
- 7) Colocar enfriamiento al reactor con aplicación de aire fresco;

- 8) Se tomará registro del comportamiento de enfriamiento del reactor cada 5 min, hasta alcanzar los 300 °C;
- 9) Al alcanzar los 120 °C, se detiene la agitación;
- 10) Al alcanzar la temperatura ambiental, y el sistema se encuentre despresurizado, se procede a bloquear las válvulas VP-09, VP-10, VM-02;
- 11) Se procede a la toma la medición de los rendimientos de productos de la reacción,
Ver procedimiento registro de productos.
- 12) En caso de emergencia realizar parada de emergencia, **Ver procedimiento Parada de Emergencia.**

IV.9.4.5 Procedimiento Parada de Emergencia.

- 1) Detener alimentación de hidrógeno, con el bloqueo de la válvula VC-01 A;
- 2) Detener el calentamiento de la manta del reactor y manta de calentamiento de la línea de hidrógeno, desactivando el calentamiento en el panel de control de la TIC-01 y TIC-02, respectivamente;
- 3) Motivada la emergencia por sobre presión en el R-01, se debe despresurizar el mismo, con la apertura gradual de la VC-08;
- 4) Cerrar la campana hasta que se normalicen las condiciones del sistema.

IV.9.4.6 Procedimiento de registro de productos

Culminado el enfriamiento y despresurizado de la planta el procedimiento para obtener el rendimiento de los productos de reacción se presenta a continuación.

IV.9.4.6.1 Obtención producto liviano

- 1) Utilización de recipiente de vidrio, debidamente identificado;
- 2) Pesado del recipiente identificado;
- 3) Ubicación del recipiente identificado, en el drenado de condensado;
- 4) Abertura gradual de la válvula VC-06, hasta alcanzar el drenado del condensado;
- 5) Bloquear la válvula VC-06;
- 6) Pesado del recipiente identificado con el producto liviano.

IV.9.4.6.2 Obtención producto contenido en el reactor.

- 1) Desmontaje del Reactor, **Ver procedimiento desmontaje del reactor.**
- 2) Pesado del R-01, con su cabezal, sin abrir;
- 3) Abertura del reactor;
- 4) Recuperación del contenido del vaso del reactor y la deposición de sólidos sobre el impulsor;
- 5) Utilización de recipiente de vidrio, debidamente identificado;
- 6) Pesado del recipiente identificado;
- 7) Agregar el contenido recuperado del vaso del reactor al recipiente identificado;
- 8) Pesado del recipiente identificado con el contenido recuperado del vaso del reactor;
- 9) Filtrado del contenido del reactor, para separar los sólidos de los líquidos presentes en el vaso del reactor;
- 10) Lavado del contenido sólido recuperado del vaso del reactor, con la utilización del sistema soxhlet, con el uso de tolueno como solvente, **Ver procedimiento lavado sistema soxhlet.**
- 11) Pesado del contenido sólido, posterior al lavado con tolueno;
- 12) Pesado del producto liviano recuperado del lavado con tolueno.

IV.9.4.7 Procedimiento Desmontaje del Reactor

- 1) Desconexión uniones que conectan a las válvulas VC-05, VC-03 A/B, en el orden respectivo;
- 2) Conexión de las cadenas provistas por el sistema de movilización del reactor R-01 (señorita) ;
- 3) Retirar TI-03 del R-01;
- 4) Levantamiento del reactor con el uso del sistema de movilización del R-01;
- 5) Movilización del R-01, hasta la prensa, donde se fija el R-01;
- 6) Desconexión de las cadenas provistas el sistema de movilización del R-01;
- 7) Retiro de bridas, con la utilización del torquimetro, siguiendo un sentido de cruz.

IV.9.4.8 Procedimiento lavado sistema soxhlet.

- 1) Contenido sólido recuperado del vaso del reactor, es trasvasado a un dedal;
- 2) El dedal con el contenido sólido, es introducido al sistema soxhlet, donde se realiza un lavado con tolueno, por al menos 3 días, para lograr recuperar todo el producto líquido adherido al sólido;
- 3) Pasado el tiempo de lavado, se realiza una revisión visual del contenido del sistema soxhlet, para determinar si se ha terminado el lavado;
- 4) Terminado el lavado se procede a secar el dedal en la estufa.

IV.9.4.9 Procedimiento uso de controladores.

En el presente procedimiento se presenta, la estrategia de control y la utilización de los controladores.

IV.9.4.9.1 Controladora de flujo (FC-01)

a) Estrategia de Control:

Este sistema de control tiene como objetivo, regular el flujo de alimentación de hidrógeno al sistema, para esto se encuentra provisto de una reguladora (FCV-01), la cual trabaja para un rango de 0-3 L/min.

b) Especificación del controlador FC-01

Se dispone de un controlador Brooks® Modelo 0152, el cual dispone de 4 (cuatro) canales, que poseen función tanto de indicación y control, por ende puede establecer control de 4 lazos simultáneamente.

La utilización del FC-01, se encuentra dispuesta de la siguiente forma:

Canal 1: Control de la FCV-01;

Canal 2: Sin uso;

Canal 3: Indicación Abertura FCV-01;

Canal 4: Sin uso.

- c) Procedimiento uso del controlador FC-01 (Figura N°54)
- 1) Encender el FC-01;
 - 2) Selección canal 1, en el panel del controlador;
 - 3) Cambiar abertura (%) hasta alcanzar, el valor deseado;
 - 4) Presionar botón Enter;
 - 5) Esperar estabilizar medición de la abertura, observada en el canal 3;
 - 6) Al finalizar su uso, fijar la abertura en 0%;
 - 7) Apagar el FC-01.

Nota: Realizar variaciones porcentuales de las de magnitudes de la abertura no mayores al 10%.



Figura N°54 Panel del controlador de flujo FI-01.

IV.9.4.9.2 Controladora de Temperatura de la manta de calentamiento de línea de hidrógeno (TC-01)

a) Estrategia de Control

Este sistema tiene como objetivo controlar la temperatura de la manta de la línea de alimentación de hidrógeno, usando para esto una estrategia de control por retroalimentación, realizando la medición con la indicadora TI-01, y fijando el valor deseado en el panel del TC-01.

b) Especificación del Controlador TC-01

Se dispone de un controlador, que es capaz de controlar un lazo de temperatura.

La utilización del TC-01 se encuentra dispuesta para controlar la temperatura de la manta de la línea de alimentación de hidrógeno, e indicar la temperatura a la cual está respondiendo al control de temperatura.

c) Procedimiento uso del controlador TC-01 (Figura N°55)

- 1) Encender el TC-01;
- 2) Modificar la temperatura del sp (Set Point), hasta alcanzar el valor deseado;
- 3) Esperar que la TI-01 indique la temperatura deseada;
- 4) Al finalizar el calentamiento, fijar el sp (Set Point) en 25 °C;
- 5) Apagar el TC-01.

Notas:

-Realizar variaciones de temperatura con un máximo de 100 °C.

-Temperatura máxima de la manta 400 °C.



Tabla N°55 Panel del controlador de temperatura TC-01

IV.9.4.9.3 Controladora de Temperatura R-01 (TC-02)

a) Estrategia de Control

El propósito de este sistema es controlar la temperatura de la pared del reactor, usando para esto una estrategia de control por retroalimentación, realizando la medición con la indicadora TI-03, la cual representa la temperatura de la pared del reactor y utilizando como elemento final de control la manta de calentamiento del reactor; para lo cual se fija la Temperatura sp (Set Point) de la pared interna del reactor en el panel del TC-02.

b) Especificación del Controlador TC-02

Se dispone de un controlador Parr® modelo 4843, que dispone de la capacidad de controlar un lazo de temperatura (TC-02), indicar la temperatura de control (TI-03), indicar presión (PI-02), indicar velocidad de agitación.

c) Procedimiento uso del controlador TC-02 (Figura N°56)

- 1) Encender el TC-02, en el interruptor de la manta R-01;
- 2) Modificar la temperatura en el sp (Set Point), hasta alcanzar el valor deseado;
- 3) Fijar Selector de intensidad de calentamiento (SIC), en calentamiento rápido (opción II)
- 4) Esperar que la TI-03 indique la temperatura deseada;
- 5) Realizar aumentos de deltas de temperatura no mayores a 50 °C;
- 6) Esperar que la temperatura de la manta R-01 disminuya a 50°C, para realizar un aumento de temperatura;
- 7) Encender tacómetro, en el interruptor del tacómetro;
- 8) Fijar la velocidad de agitación necesaria (rpm) ;
- 9) Al finalizar el calentamiento, fijar el sp (Set Point) en 25° C;
- 10) Apagar tacómetro, en el interruptor del tacómetro;
- 11) Apagar el TC-02. en el interruptor de la manta R-01.

Notas:

-Temperatura máxima de la manta 600 °C.

-El inicio de la agitación depende de la carga que se esté trabajando.

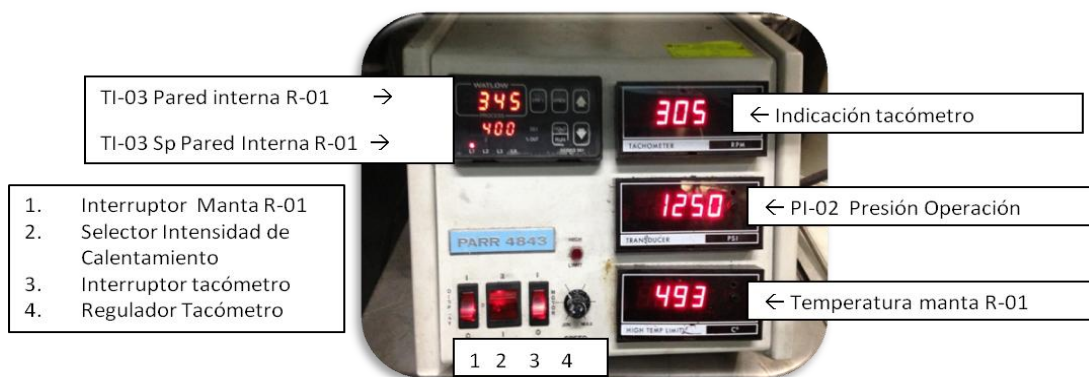


Figura N°56 Panel del controlador del TC-02.

CAPÍTULO V

CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES

En este capítulo se presentan las conclusiones y recomendaciones establecidas en función de los resultados obtenidos.

V.1 CONCLUSIONES

- El incremento del tiempo de residencia conduce a la obtención de productos líquidos de mayor valor.
- El incremento de la velocidad de agitación favorece el proceso de hidrogenación, disminuyendo la ocurrencia de las reacciones de condensación, responsables de la formación de sólidos.
- El incremento del tiempo de residencia a condiciones de menor temperatura (420 °C), presenta rendimientos a productos líquidos de mayor valor agregado.
- La conversión experimental obtenida para la fracción asfáltica se ajusta a una cinética de segundo orden, resultando en las constantes de velocidad de $4,12 \times 10^{-3} \text{ g}^{-1} \text{ min}^{-1}$ y $9,75 \times 10^{-4} \text{ g}^{-1} \text{ min}^{-1}$ para las velocidades de agitación de 300 y 600 rpm respectivamente.
- La conversión experimental obtenida para la fracción microcarbón se ajusta a una cinética de segundo orden, resultando en las constantes de velocidad de $3,31 \times 10^{-3} \text{ g}^{-1} \text{ min}^{-1}$ y $8,40 \times 10^{-4} \text{ g}^{-1} \text{ min}^{-1}$ para las velocidades de agitación de 300 y 600 rpm respectivamente.
- La alta formación de sólidos ocasiona desviaciones entre el 15-23% para las correlaciones de las fracciones de interés, siendo mayor la desviación a la menor velocidad de agitación.
-

V.2 RECOMENDACIONES

- Realizar un estudio sistemático que permita completar la caracterización del sistema de mezclado que permita establecer las bases para un estudio de la distribución del tiempo de residencia en el fluido y corroborar la tendencia observada entre la velocidad de agitación y rendimiento a sólidos.
- Adicionar baffles al vaso del reactor y así mejorar la turbulencia favoreciendo la dispersión del catalizador durante la reacción.
- Ajustar rampa de calentamiento automática para el R-01 para que exista mayor reproducibilidad en el tiempo de calentamiento.

BIBLIOGRAFÍA

- Ancheyta, J., Sánchez, S., Rodriguez, M. Kinetics modeling of hydrocracking of heavy oil fractions: a review. *Catal Today*, Vol. 109, (2005), 76–92.
- Araujo, S. Cinética de catalizadores ultra dispersos utilizados para el hidroprocesamiento de crudos pesados-Enfoque Inicial, PDVSA-Intevep, INT-13964, (2012).
- ASTM-D 4530 Standard Test Method for Determination of Carbon Residue (Micro Method), (2007).
- ASTM-D 6560 Standard Test Method for Determination of Asphaltenes (Heptane Insolubles) in Crude Petroleum and Petroleum Products, (2002).
- ASTM-D 7169 Standard Test Method for Boiling Point Distribution of Samples with Residues Such as Crude Oils and Atmospheric and Vacuum Residues by High Temperature Gas Chromatography, (2005).
- ASTM-D 2887 Standard Test Method for Boiling Range Distribution of Petroleum Fractions by Gas Chromatography, (2000).
- Avery H.E, Cinética química básica y mecanismos de reacción, Reverté S.A, España, (1982)
- Bearden R., Aldridge C. L., Hydroconversion of Heavy Hydrocarbons, USA. Patent, 4 066 530 (1997).
- Biasca, F., Dickenson, R., Chang, E., Johnson , H., Bailey, R., Simbeck, D. Upgrading heavy crude oils and residues to transportation fuels: technology, economics and outlook, (2003), 431-448.
- Danial-Fortain, P., Gauthier, T., Merdrignac, I. y Budzinski, H., Reactivity study of Athabasca vacuum residue in hydroconversion conditions. *Catalysis Today*, Vol. 150, (2010), 255-263.
- Del Bianco, A., Panariti, N., Di Carlo, S., Beltrame, P.L., Carniti, P. New developments in deep Hydroconversion of Heavy Oil residues with Dispersed Catalysts. 2. Kinetic Aspects of Reaction, *Energy Fuels*, Vol. 8, (1994), 593-597.
- Demirel, B., Givens, E. N. Hydroconversion of resids with dispersed molybdenum catalysts derived from phosphomolybdates. *Fuel*, Vol. 79, (2000), 1975–1980.
- Deng, W., Luo, H., Gao, J., Que, G. Stability Change of Asphaltene in the Residue during Slurry-Phase. *Energy & Fuels*, Vol. 25, (2011), 5360-5365.
- Galarraga, C., Scott, C., Loria, H., Pereira-Almao, P. Kinetic Models for Upgrading Athabasca Bitumen Using Unsupported NiWMo Catalysts at Low Severity Conditions. *Industrial & Engineering Chemistry Research*. Vol. 51, (2012), 140-146.
- Gary, J.H., Handwerk, G.E., Kaiser, M.J. *Petroleum Refining Technology and Economics*. Vol. 5, (2007), 183–190.

Hassanzadeh, H., Abedi, J., Modelling and parameter estimation of ultra-dispersed in situ catalytic upgrading experiments in a batch reactor. *Fuel*, Vol. 89, (2010), 2822–2828.

Kim, J., Longstaff, D., Hanson, F. Catalytic and thermal effects during hydrotreating of bitumen-derived heavy oils. *Fuel*, Vol. 77, (1998), 1815-1823.

Levenspiel, O., *Chemical Reactor Engineering*, Wiley, New York, Vol. 2, (2007).

Marchal C., Uzio, D., Merdrignac I., Barre L. y Geantet, C. Study of the role of the catalyst and operating conditions on the sediments formation during deep hydroconversion of vacuum residue. *Applied Catalysis A: General*, Vol. 411, (2012), 35-43.

Martínez, M., Benito, A., Callejas M. Kinetics of asphaltene hydroconversión 1 Thermal hydrocracking of a coal residue. *Fuel*, Vol. 76, (1997), 899-905.

McGrath, G. “Mezclado en la industria petrolera, la mecánica de éxito en la ingeniería de fluidos”. PDVSA Intevep, Los Teques, Venezuela, 1998.

Menegassi, R., Guirardello, R. Hydroconversion kinetics of Marlim vacuum residue. *Catalysis Today*, Vol. 109, (2005), 104-111.

Montanari R, Rosi S, Panariti N, Marchionna M, Delbianco A. Convert heaviest crude & bitumen extra-clean fuels via EST-Eni Slurry Technology in NPRA Annual meeting, San Antonio, (2003).

Morel F, Kressmann S, Harlé V, Kasztelan S. Processes and catalysts for hydrocracking of heavy oil and residues, Vol. 106, (1997), 1-16.

Noguera, Araujo, Hernández, Rivas, Mendoza, Castellano, A comparative activity study of a new ultra-dispersed catalyst system for a hydrocracking/hydrotreating technology using vacuum residue oil: Merey/Mesa, *Chemical Engineering Research and Design*, Vol.90, (2012), 1979-1988.

OPEC Share of World Crude Oil Reserves 2012. Consultado el 19 de septiembre de 2013, página web OPEC http://www.opec.org/opec_web/en/data_graphs/330.htm.

Ortiz-Moreno, O., Ramírez, J., Cuevas, R., Marroquín, G. y Ancheyta, J. Heavy oil upgrading at moderate pressure using dispersed catalysts: Effects of temperature, pressure and catalytic precursor. *Fuel*, Vol. 100, (2012), 186-192.

Panariti, Del Bianco, Del Piero, Marchionna, Petroleum residue upgrading with dispersed catalysts Part 2. Effect of operating conditions, *Applied Catalysis*, Vol. 204, (2000), 215-222.

PDVSA- Intevep Gerencia Técnica de Investigación Estratégica (RIIE) PDVSA-Intevep, (2013).

Seki, H., Kumata, F. Structural change of petroleum asphaltenes and resins by hydrodemetallization. *Energy Fuels* 14 (2000) 980–985.

- Son Nguyen, T., Tayakout-Fayolle, M., Ropars, M., Geantet, C. Hydroconversion of an atmospheric residue with a dispersed catalyst in a batch reactor: Kinetic modeling including vapor–liquid equilibrium. *Chemical Engineering Science*, Vol. 94, (2013), 214-223.
- Sun, Y., Yang, C., Zhao, H., Shan, H., Shen, B. Influence of Asphaltene on the Residue Hydrotreating Reaction. *Energy & Fuels*, Vol. 24, (2010), 5008-5011.
- Wiehe, I. A., *Process chemistry of petroleum macromolecules*, (2008), 377-386.
- Wiehe, I., A phase-separation kinetic model for coke formation, *Ind. Eng. Chem. Res.*, Vol. 32, (1993), 2447–2454.
- Yuandong Liu, Liang Gao, Langyou Wen and Baoning Zong, Recent Advances in Heavy Oil Hydroprocessing Technologies, *Recent Patents on Chemical Engineering*, Vol. 2, (2009), 22-36.
- Zhang S, Liu D, Deng W, Que G. A review of slurry-phase hydrocracking heavy oil technology. *Energy Fuels*, Vol. 21, (2007), 3057-3062.
- Zhang, S. Wenan, D., Hui, L., Dong, L. y Guohe, Q. Slurry-phase Residue Hydrocracking with Dispersed Nickel Catalyst. *Energy & Fuels*, Vol. 22, (2008), 3583-3586.
- Zhao, Y., Wei, F., Zhang, S., Yu, Y. Kinetics and selectivity of asphaltene hydrocracking. *Fuel*, Vol. 90, (2011), 1900-1906.
- Zhao, Y., Yu Y. Kinetics of asphaltene thermal cracking and catalytic hydrocracking. *Fuel Processing Technology*, Vol. 92, (2011), 977-982.

APÉNDICES

APÉNDICE A. Balances de Pruebas realizadas

Prueba	T430TR3AR3	T430TR3BR3	T430TR2AR3	T430TR2BR3	T430TR1AR3	T430TR1BR3	T430TR3AR6	T430TR3BR6
Residuo de vacío (g)	250,00	250,00	249,80	250,00	250,00	250,10	250,00	250,00
HVGO (g)	18,73	18,73	18,73	18,73	18,89	18,89	18,82	18,82
Catalizador (Mo/Ni) (g)	3,27	3,27	3,27	3,27	3,11	3,31	3,28	3,28
Hidrogeno (g)	7,93	7,93	2,64	2,64	1,32	1,32	7,93	7,93
Liviano (g)	108,00	105,00	94,00	84,00	32,00	33,00	104,00	95,80
Pesados (g)	27,90	33,80	52,92	67,21	176,60	158,37	55,34	68,78
Sólidos (g)	95,10	90,00	87,09	81,79	41,40	53,34	75,55	71,10
Gases (g)	48,93	51,13	40,44	41,64	23,32	28,91	45,14	44,35

APÉNDICE B. Balances de Pruebas realizadas

Balance de Masa							
Prueba	T420TR3AR6	T420TR3BR6	T430TR1AR6	T430TR2AR6	T430TR2BR6	T430TR3R6BLANCO	T430TR1BR6
Residuo de vacío (g)	250,00	250,20	250,20	250,80	250,10	250,00	250,10
HVGO (g)	18,82	18,82	18,89	18,73	18,73	0,00	18,89
Catalizador (Mo/Ni)(g)	3,18	3,68	3,21	3,27	3,27	0,00	3,11
Hidrogeno (g)	14,20	14,20	1,32	2,64	2,64	7,93	1,32
Liviano (g)	105,00	98,00	82,10	55,80	56,00	94,80	42,40
Pesados (g)	61,70	69,63	89,80	140,40	125,30	24,30	164,30
Sólidos (g)	62,20	70,21	68,40	49,50	62,60	90,40	39,60
Gases (g)	57,30	49,06	33,32	29,74	30,84	48,43	27,12

APÉNDICE C. Curva de potencia impulsores Rushton

