

10

UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA
DE MEXICO



FACULTAD DE ESTUDIOS SUPERIORES
ZARAGOZA

ESTUDIO DE SISTEMAS DE EVALUACION A NIVEL
MICRORREACCION Y PLANTA PILOTO DE
CATALIZADORES DE HIDRODESINTEGRACION
DE RESIDUALES EMPLEANDO CARGAS REALES

294584

T E S I S
QUE PARA OBTENER EL TITULO DE
INGENIERO QUIMICO
P R E S E N T A
CESAR FERNANDEZ VARGAS

U N A M
F E S
Z A R A G O Z A



LO NUMERO 138
DE NUESTRO CENSO

DIRECTOR DE TESIS: I.O. TOMAS ALBERTO BELTRAN OVIEDO

MEXICO, D.F.

2001



Universidad Nacional
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

Biblioteca Central



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

Todo el material contenido en esta tesis esta protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México).

El uso de imágenes, fragmentos de videos, y demás material que sea objeto de protección de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente donde la obtuvo mencionando el autor o autores. Cualquier uso distinto como el lucro, reproducción, edición o modificación, será perseguido y sancionado por el respectivo titular de los Derechos de Autor.



UNIVERSIDAD NACIONAL
AUTÓNOMA DE
MÉXICO

FACULTAD DE ESTUDIOS SUPERIORES
ZARAGOZA

JEFATURA DE LA CARRERA
DE INGENIERIA QUIMICA

OFICIO: FESZ/JCIQ/503/2001

ALUMNO: Fernández Vargas César.
P r e s e n t e.

En respuesta a su solicitud de asignación de jurado, la jefatura a mi cargo, ha propuesto a los siguientes sinodales:

Presidente:	I.Q. Guillermo Gaspar Grimaldo
Vocal:	I.Q. Tomas Alberto Beltrán Oviedo
Secretario:	I.Q. Angel Gómez González
Suplente:	M en C. Esteban Minor Pérez
Suplente:	M en C. Néstor Noé López Castillo

Sin más por el momento, reciba un cordial saludo.

A T E N T A M E N T E
"POR MI RAZA HABLARA EL ESPIRITU"
México, D. F., 20 de Enero del 2001

ING. ARTURO E. MENDEZ GUTIERREZ
JEFE DE LA CARRERA

AEMG/isa*

Que la Tierra arrebate
Lo que es suyo
Porque yo, el Hombre, no tengo fin.

K. Gibrán

AGRADECIMIENTOS

Deseo expresar mi reconocimiento a la Gerencia de catalizadores del Instituto Mexicano del Petróleo, por haberme permitido desarrollar mi trabajo de tesis en sus instalaciones.

*Agradezco a mi director de tesis I.Q. **Tomás Alberto Beltrán Oviedo** por su asesoría y apoyo durante el desarrollo del trabajo.*

Al Instituto Mexicano del Petróleo por la beca otorgada durante el periodo de 1999-2000.

A los laboratorios de Análisis Físicos, Químicos y en especial al departamento de Cromatografía por los servicios otorgados durante la realización de la tesis.

*A la M en C. **Imelda Velázquez Montes** por el apoyo brindado en la adquisición de información científica-tecnológica.*

DEDICATORIAS

Una vez habló Dios; dos veces he oído esto: Que de Dios es el poder, y tuya, Señor, es la misericordia, pues tú pagas a cada uno conforme a su obra

A mis padres:

Lucila Vargas Campos

Ascención Fernández Torres

Por su amor, paciencia y comprensión.

A mi tía:

Elena Vargas C.

Por buena onda

A mis queridas hermanitas y primita:

Jacqueline, Guadalupe, Raquel, Gabriela y Alicia.

Por su gran apoyo.

A mis amigos:

De FES-Zaragoza y del IMP.

Por su amistad

Este trabajo es de Ustedes.

ÍNDICE

Página.

<i>Lista de Figuras</i>	<i>I</i>	
<i>Lista de Tablas</i>	<i>II</i>	
<i>Resumen</i>	<i>V</i>	
<i>Introducción</i>	<i>1</i>	
CAPÍTULO 1		
1. Antecedentes	5	
1.1 Características químicas de cargas residuales.		
1.1.1 Composición química de los residuos.	6	
1.1.2 Relación C/H.....	9	
1.1.3 Heteroátomos.....	10	
1.1.4 Asfaltenos.....	12	
1.2 Características físicas de cargas residuales.		
1.2.1 Densidad, Peso específico y Gravedad API°.	14	
1.2.2 Viscosidad.....	16	
1.2.3 Poder Calorífico.....	17	
1.3 Tecnologías disponibles		18
1.3.1 Procesos de rechazo de carbón.....	18	
1.3.2 Procesos de adición de hidrógeno.....	21	
1.4 Hidrodesintegración		24
1.4.1 Desintegración térmica.....	25	
1.4.2 Hidrodesulfuración.....	27	
1.4.3 Hidrodenitrogenación.....	28	
1.4.4 Hidrodemetalización.....	30	
1.4.5 Reacciones catalíticas.....	32	

1.5	Proceso de hidrodésintegración por el tipo de sistema reaccionante.	
1.5.1	Lecho catalítico fijo.....	34
1.5.2	Fase semifluida o Slurry.....	35
1.5.3	Lecho catalítico Ebulente.....	36
1.6	Unidad H-Oil.....	39
1.7	Catalizadores.	
1.7.1	Catalizadores de Hidrodésintegración.....	44
1.7.2	Activación de la fase metálica mediante sulfhidración.....	47
1.7.3	Sulfhidración con carga normal y agente sulfhidrante.....	48
1.8	Deactivación del catalizador.....	48
1.9	Formación de sedimentos.....	49
CAPÍTULO 2.		
2.	Procedimiento experimental para la evaluación de catalizadores de hidrodésintegración de residuales.	
2.1	Procedimiento de evaluación general.....	55
2.2	Sistema de Microrreacción (Autoclaves).	
2.2.1	Características.....	59
2.2.2	Procedimiento experimental para la evaluación de catalizadores a nivel Microrreacción.....	62
2.3	Sistemas a nivel planta piloto.	
2.3.1	Características.....	66
2.3.2	Procedimiento experimental para la evaluación de catalizadores a nivel Planta Piloto de hidrodésintegración de residuales.....	70
2.4	Variables de Operación para las Unidades Experimentales.....	75
2.4.1	Efecto de la temperatura.....	75

2.4.2	<i>Presión total</i>	75
2.4.3	<i>Espacio Velocidad</i>	76
2.4.4	<i>Efectos difusionales</i>	76
2.4.5	<i>Propiedad de la carga</i>	78
2.4.6	<i>Relación H₂/HC</i>	78
2.4.7	<i>Pureza del Hidrógeno</i>	78
2.4.8	<i>Manejo del Catalizador</i>	79
2.5	Parámetros cinético	79

CAPÍTULO 3

3.1	Resultados a nivel microrreacción y planta piloto del catalizador comercial de referencia vs catalizadores prototipos	84
3.1.1	<i>Comportamiento en las reacciones de HDT para los catalizadores prototipos evaluados</i>	90
3.1.2	<i>Selectividad</i>	97
3.1.3	<i>Rendimientos de los cortes</i>	101
3.1.4	<i>Formación de sedimentos y carbón depositado en el catalizador</i>	103
3.1.5	<i>Análisis de resultados a nivel microrreacción</i>	106
3.2	Resultados comparativos del catalizador comercial en planta piloto vs el catalizador prototipo evaluado a nivel planta piloto	108
3.2.1	<i>Comportamiento en las reacciones de HDT para los catalizadores evaluados a nivel planta piloto</i>	112
3.2.2	<i>Selectividad</i>	118
3.2.3	<i>Formación de sedimentos</i>	122
3.2.4	<i>Análisis de resultados a nivel planta piloto</i>	125
3.3	Conclusiones	126
3.4	Bibliografía	128

LISTA DE FIGURAS

		Página.
Figura 1.	Composición química de diferentes cortes para cargas pesadas de acuerdo con la destilación.....	8
Figura 2.	Modelo de la estructura química del asfalteno.....	13
Figura 3.	Clasificación del petróleo por viscosidad y densidad.	17
Figura 4.	Diagrama esquemático de las diferentes tecnologías para el tratamiento de cargas residuales.....	19
Figura 5.	Mecanismos teórico de la desintegración térmica de cargas pesadas.....	26
Figura 6.	Mecanismo de hidrodesulfurización del 4-6 dimetildibenzotiofeno.....	27
Figura 7.	Hidrogenitrogenación de piridina y pirrol.....	29
Figura 8.	Hidrogenitrogenación de la quinoleína.....	29
Figura 9.	Mecanismo para la eliminación del vanadio.....	31
Figura 10.	Mecanismo de hidrodesintegración propuesta por Sanford para dos tipos de atmósferas reaccionantes con H ₂ y con N ₂	33
Figura 11.	Diagrama de flujo simplificado del proceso H-Oil.....	42
Figura 12.	Reactor de lecho ebullente para el proceso H-Oil.....	43
Figura 13.	Representación esquemática de la formación de sedimentos a partir de partículas finas de catalizador.....	51
Figura 14.	Modelo de formación de sedimentos a partir de asfaltenos.	52
Figura 15.	Formación de sedimentos a partir de metalporfirina.	53
Figura 16.	Reactor de mezcla perfecta continuamente agitado tipo Robinson Mahoney....	55
Figura 17.	Representación esquemática de las rampas de temperaturas y etapas de evaluación para el sistema de microrreacción.	60
Figura 18.	Diagrama esquemático del sistema de microrreacción formado por dos reactores operados en paralelo.....	61
Figura 19.	Diagrama de flujo simplificado de la planta piloto para la hidrodesintegración de residuo de vacío.	69
Figura 20.	Tipo de flujo para las diferentes clases de reactores y efecto de las variables.....	77
Figura 21.	Destilación simulada de carga y producto.....	98
Figura 22.	Diagrama de flujo simplificado para el balance de planta piloto de hidrodesintegración.....	109

LISTA DE TABLAS.

	Página
Tabla 1. Distribución de compuestos con referencia a su número de carbonos presentes en las fracciones del petróleo.....	6
Tabla 2. Relaciones estimadas de C/H para algunos combustibles.....	9
Tabla 3. Relaciones estimadas de C/H para algunos residuos.....	9
Tabla 4. Rangos típicos del contenido de metales en cargas residuales.....	10
Tabla 5. Contenido de azufre y nitrógeno de varios crudos, residuos atmosféricos y de vacío.....	11
Tabla 6. Composición elemental de heteroátomos en residuos.....	11
Tabla 7. Gravedad específica relativa API para las fracciones residuales de varios crudos.....	16
Tabla 8. Contenido de nitrógeno en residuo antes y después del hidrotratamiento.....	28
Tabla 9. Características más importantes de los sistemas de lecho fijo.....	34
Tabla 10. Características más importantes de los sistemas de fase semifluida.....	36
Tabla 11. Características más importantes involucradas en los sistemas de lecho ebulente.....	37
Tabla 12. Características de los residuos obtenidos de los crudos Maya Istmo y la mezcla Maya/Istmo 60/40.....	38
Tabla 13. Caracterización de propiedades del catalizador comercial de hidrodesintegración.....	45
Tabla 14. Métodos utilizados para la caracterización de los productos líquidos y sólidos de reacción.	58
Tabla 15. Condiciones de operación para la evaluación en el sistema de microrreacción.....	60
Tabla 16. Condiciones de operación de las evaluaciones realizadas a nivel planta piloto.....	68
Tabla 17. Condiciones de operación en la etapa de sulfhidración.	71
Tabla 18. Condiciones de operación en la etapa de reacción.	71
Tabla 19. Información requerida para la evaluación del catalizador a nivel microrreacción y planta piloto.....	86
Tabla 20. Balance de materia de la evaluación del catalizador comercial a nivel microrreacción.....	87
Tabla 21. Análisis de gases para microrreacción.....	88

Tabla 22. Etapas de la evaluación.	88
Tabla 23. Propiedades de catalizadores prototipos experimentales e industrial.....	90
Tabla 24. Caracterización de carga y productos.	91
Tabla 25. Comparación de los resultados del catalizador comercial evaluado industrialmente vs catalizador comercial evaluado en microrreacción.....	92
Tabla 26. Comparación de las reacciones de HDT para la evaluación del catalizador Industrial vs planta de microrreacción.....	92
Tabla 27. Comparación de resultados de evaluación de los catalizadores prototipos vs. el catalizador comercial de referencia evaluado en microrreacción.....	92
Tabla 28. Comparación de los resultados de la reacciones de HDT: HDS, HDN, HDNi y HDV en la evaluación a nivel microrreacción de los prototipos vs el catalizador comercial de referencia.	92
Tabla 29. Resultados de constantes de velocidad y actividad relativa para las evaluaciones realizadas.....	93
Tabla 30. Puntaje para evaluar la calidad de la (a) hidrodeseintegración y el (b) hidrot ratamiento obtenidos en la evaluación.....	94
Tabla 31. Puntuación obtenida de los prototipos evaluados a nivel microrreacción en las reacciones de HDT basándose en la actividad relativa.....	94
Tabla 32. Puntuación obtenida de los prototipos evaluados a nivel microrreacción en la conversión de la carga, desintegración y fracción pesada.....	94
Tabla 33. Comparación de la distribución de productos para el comportamiento del catalizador de referencia a nivel industrial vs. planta de microrreacción.....	99
Tabla 34. Comparación de la distribución de productos de los prototipos experimentales vs el catalizador comercial de referencia evaluado a nivel microrreacción.....	99
Tabla 35. Resultados de Selectividad de los prototipos experimentales vs. el catalizador comercial de referencia evaluado a nivel microrreacción.....	99
Tabla 36. Rendimientos a productos valiosos obtenidos por la hidrodeseintegración de residuos de vacío utilizando prototipos vs. catalizador comercial de referencia evaluado a nivel microrreacción.....	102
Tabla 37. Puntuación para la evaluación de la selectividad y rendimiento a productos valiosos.	102

Tabla 38. Puntaje obtenido por los prototipos para la selectividad a productos valiosos.....	102
Tabla 39. Puntaje obtenido por los prototipos para el rendimiento a productos valiosos.....	103
Tabla 40. Comportamiento de la generación de sedimentos y carbón depositado en el catalizador de referencia a nivel Industrial vs su evaluación en Microrreacción.....	103
Tabla 41. Comportamiento de la generación de sedimentos y carbón depositado en el catalizador comercial evaluado vs. los prototipos evaluados a nivel microrreacción.....	104
Tabla 42. Rangos de puntuación para la evaluación de sedimentos y carbón en el catalizador.....	104
Tabla 43. Valores para la evaluación de sedimentos y carbón en el catalizador.....	104
Tabla 44. Propiedades de los catalizadores que presentaron una menor generación de sedimentos.....	104
Tabla 45. Puntuación Final de los prototipos evaluados a nivel microrreacción.....	106
Tabla 46. Porcentaje de desempeño de las evaluaciones realizadas a nivel microrreacción.....	106
Tabla 47. Caracterización de propiedades del catalizador comercial y prototipo evaluados.....	107
Tabla 48. Balance de Materia para el proceso de hidrodeseintegración a nivel planta piloto.....	110
Tabla 49. Caracterización del producto líquido del catalizador comercial evaluado.....	111
Tabla 50. Caracterización del producto líquido del catalizador prototipo evaluado.....	112
Tabla 51. Conversión de la fracción 538°C ⁺ para el catalizador comercial y prototipo.....	112
Tabla 52. Comparación de los resultados de las reacciones de HDT: HDS, HDN, HDV y HDNi, en la evaluación a nivel microrreacción del prototipo vs. el catalizador comercial de referencia.....	114
Tabla 53. Distribución de la fracción de nafta y kerosina en el producto líquido.....	117
Tabla 54. Distribución de la fracción de diesel y gasóleo en el producto líquido.....	118
Tabla 55. Distribución de la fracción de residuo en el producto líquido.....	118
Tabla 56. Comportamiento de la generación de sedimentos totales en el catalizador comercial evaluado vs el prototipo nivel planta piloto.....	122
Tabla 57. Comportamiento de la generación de sedimentos por extracción en el catalizador comercial evaluado vs el prototipo nivel planta piloto.....	123

RESUMEN

Como es conocido en los experimentos a nivel laboratorio se utilizan cantidades pequeñas de catalizador y de reactivos. El problema se presenta cuando es necesario reproducir esos resultados de nivel laboratorio a un nivel mayor, o lo que es semejante el de obtener los mismos niveles de conversión, selectividad y rendimiento a altos niveles de producción. Por obvias razones no es factible pasar de un diseño experimental a nivel laboratorio a uno industrial, por lo general es necesario realizar otros estudios adicionales que permiten acortar la brecha entre el laboratorio y la industria antes de probar nuevos procesos o catalizadores. El estudio central de este trabajo corresponde al desarrollo de la metodología de operación de la unidad de microrreacción y planta piloto para la evaluación de catalizadores de hidrodeseintegración de residuales de petróleo, debido a que la parte concluyente en el desarrollo de un catalizador corresponde a su evaluación, la cual muchas veces se lleva a cabo hasta nivel industrial, sobre todo cuando se tiene el manejo de cargas pesadas y de multicomponentes, como es el caso de los residuos del petróleo. En nuestro estudio se buscaron las metodologías que a nivel microrreacción y planta piloto nos permitieran simular niveles semejantes de actividad catalítica para la transformación de residuos de petróleo medidos a través del rendimiento a fracciones ligeras de mayor valor comercial así como la remoción de contaminantes mediante las reacciones de hidrodeseulfuración (HDS), hidrogenitrogenación (HDN) e hidrodemetalización (HDM), con el control exhaustivo en el análisis de la formación de sedimentos obtenidos. La consistencia de las metodologías desarrolladas se aplicó en la selección de prototipos experimentales desarrollados para substituir al catalizador comercial de aplicación actual.

1. INTRODUCCIÓN.

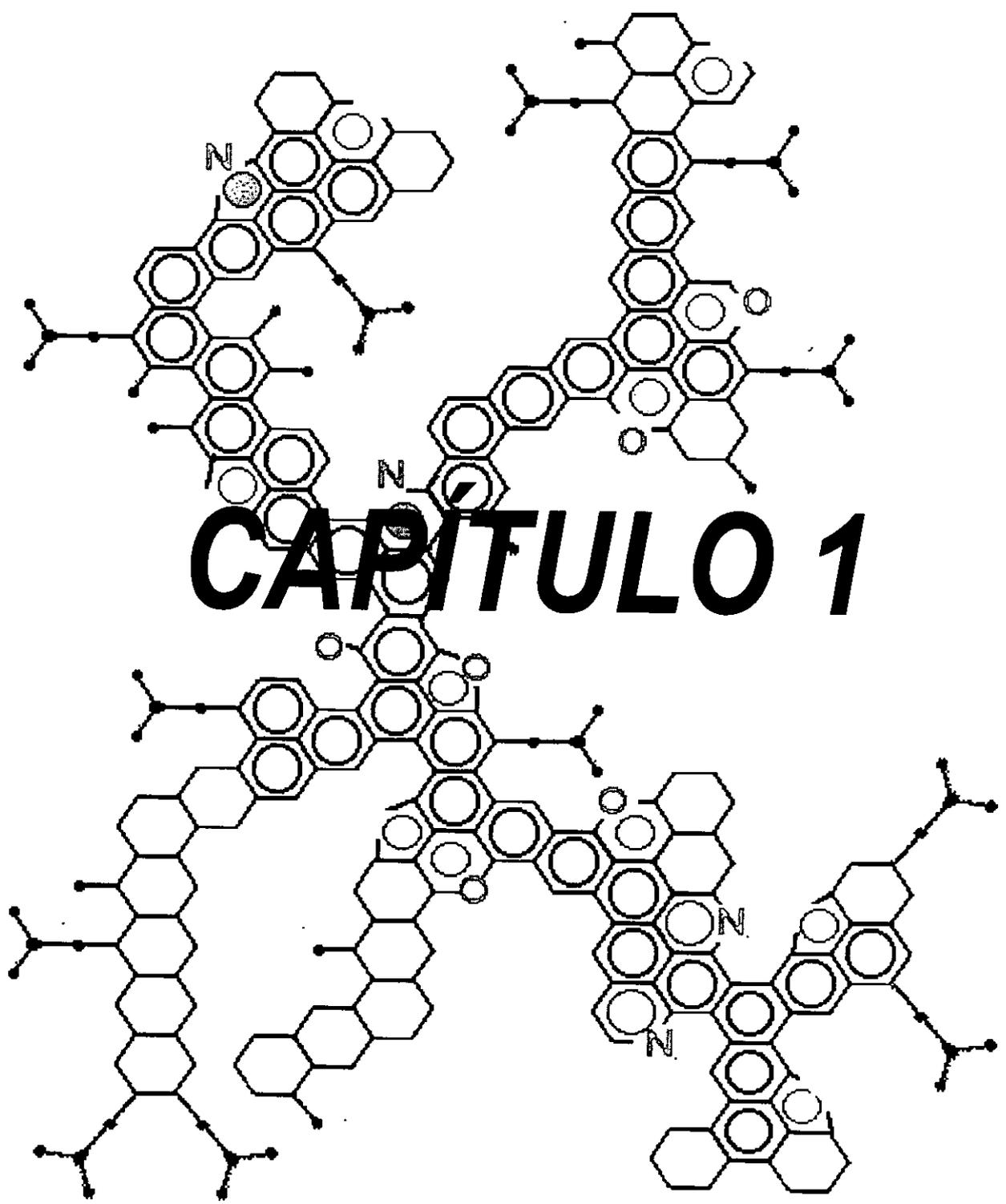
Uno de los problemas más fuertes que enfrentará México en los primeros años del siglo XXI, será abastecer la alta demanda de combustibles de alta calidad, misma que será más difícil de cubrir conforme se vayan autorizando especificaciones más exigentes que busquen disminuir el deterioro de la salud y el medio ambiente. Actualmente, las consideraciones de protección ambiental han incorporado muchos más requerimientos que en el pasado, limitándose, por ejemplo, en la gasolina, además del contenido del azufre (compuesto que al quemarse produce dióxido de azufre que al pasar a la atmósfera y con el agua da origen a la lluvia ácida), el benceno (que es un hidrocarburo que tiene carácter cancerígeno), las olefinas y los aromáticos (que son familias de hidrocarburos altamente reactivas en la atmósfera y promotoras de la formación de ozono)⁽¹⁾. Como se ha podido apreciar, en los últimos años del siglo pasado, las exigencias en la eliminación de contaminantes en los hidrocarburos combustibles provenientes del petróleo llevaron a un desarrollo importante de nuevas tecnologías para la obtención de combustibles cada vez más limpios. Debido a que en México se deben producir gasolinas y diesel de alta calidad a pesar de que los crudos del subsuelo mexicano presentan características que los hacen de lo más difíciles de procesar, debido a los altos contenidos de azufre, metales y bajos rendimientos a destilados ligeros; es necesario contar con unidades de procesamiento que permitan incrementar estos rendimientos en conformidad con las demandas futuras, produciendo combustibles de calidad ecológica⁽²⁾. Esto apunta hacia la introducción de procesos de conversión de residuos que aumenten la producción de destilados, este tipo de procesos se les ha llamado en su conjunto procesos de fondo de barril y constituyen ya una sección específica de la mayor parte de las refinerías. En México, esta tendencia se justifica por la necesidad de procesar cada vez mayores proporciones de crudo tipo Maya, ya que este es clasificado como un crudo pesado el cual forma parte del 50% de la producción de crudo en México, las reservas de crudo tipo Maya justifican la atención al desarrollo de una infraestructura tecnológica sólida para su aprovechamiento. Además de resolver la problemática asociada a su procesamiento en las instalaciones de PEMEX, el contar con tecnologías apropiadas significa la oportunidad de su revaluación en el mercado internacional. Son varias las vertientes que tienen que atenderse en relación con el proceso de este crudo: primero, los aspectos de metalurgia específica requerida para el procesamiento primario, en virtud al carácter altamente corrosivo que le confiere al crudo su alto contenido de azufre y metales.

Enseguida, se debe contar con elementos para evaluar los esquemas opcionales que se tienen disponibles, aprovechando las tecnologías viables a nivel internacional. Debido a que la refinación del petróleo aprovecha principalmente la fracción contenida hasta 538°C de temperatura de ebullición, lo que representa de un 70% a un 75 % peso del petróleo crudo, dependiendo de la calidad del mismo. La fracción contenida por arriba de los 538°C es conocida como fracción residual y generalmente es procesada para la obtención de asfaltos u otros productos⁽³⁾. En el caso de crudo Maya la fracción residual es de 35-40 % por lo que solo el 60-65% es aprovechado en la refinación para la obtención de combustibles de alto valor (gasolina, diesel, etc.)

La sola destilación del petróleo crudo no permite cumplir con las especificaciones que rigen a los combustibles hoy en día, ni los rendimientos naturales corresponden a las demandas del mercado. De esta manera, se tienen que incorporar procesos de hidrotreatmento para las fracciones residuales que tienen como objetivo modificar la estructura química de los hidrocarburos presentes y permitir hacer los ajustes necesarios en términos de calidad y cantidad relativa de los productos. La mayoría de estos hidrotreatmentos⁽⁴⁾ que participan en la industria del petróleo están basados en el uso de catalizadores, cuyo papel es el de permitir que ocurran reacciones que en condiciones normales no serían posibles. Los catalizadores funcionan modificando la velocidad de las reacciones, favoreciéndose las reacciones de hidrogenación y desintegración, además proporcionan la acidez adecuada y tienen efectos favorables sobre la selectividad, conversión y rendimientos, permitiendo así su aplicación industrial en condiciones económicamente atractivas. Entre las opciones de hidrotreatmento, se tienen las orientadas hacia el de residuos, que se generaliza hacia una alta conversión, basados en hidrodésintegración profunda. Existen, sin embargo, algunos procesos de desintegración de residuales que no usan catalizadores, basándose exclusivamente en el uso de muy altas temperaturas para provocar, por ejemplo, la descomposición de hidrocarburos pesados en otros de menor peso molecular. Una de las principales dificultades en el tratamiento de estos residuales de petróleo es la formación de sedimentos cuyas propiedades no pueden ser controladas apropiadamente, la formación de estos sólidos es resultado de la aglomeración de finos de catalizador generado por causas mecánicas y de operabilidad es decir, el efecto mecánico se ve reflejado en la atrición y formación de finos los cuales se convierten en agentes de condensación de hidrocarburos.

Una parte importante en el desarrollo de un catalizador corresponde a su evaluación con cargas y condiciones de operación similares a las industriales que muchas veces se pospone hasta la propia prueba industrial, sobre todo cuando se manejan cargas pesadas y multicomponentes como es en el caso de los residuos de petróleo. Es por esto, que en el presente trabajo se plantea el desarrollo de una metodología que permita reproducir el comportamiento de los catalizadores de hidrodeseintegración a nivel microrreacción y planta piloto. Basándose principalmente en simular niveles semejantes de producción de sedimentos, así como de actividad catalítica en las reacciones de Hidrodesulfurización, Hidrodenitrogenación e Hidrodemetalización que se tienen a nivel industrial.

Además de ofrecer una metodología de evaluación que permita la selección inicial de catalizadores para la hidrodeseintegración de residuales mediante la evaluación de los mismos en un sistema de microrreacción y confirmación de resultados de los mejores prototipos a nivel planta piloto.



1. ANTECEDENTES

La tendencia en el procesamiento de crudos en los centros de refinación, a nivel mundial, es hacia la inclusión de mayores cantidades de crudos pesados. Por esta situación y con la finalidad de superar la problemática para la infraestructura con que cuentan las refinerías, se ha considerado seriamente la necesidad de realizar modificaciones o en muchos casos la instalación completa de nuevas unidades de proceso. Tradicionalmente el petróleo crudo se fracciona y posteriormente se tratan las fracciones desde naftas hasta residuales.

Considerando que la concentración de contaminantes en estos productos, así como la naturaleza de los mismos es diversa, los sistemas de reacción y los catalizadores empleados para realizar la eliminación de estos contaminantes, también presentan una variedad de alternativas. Por esta razón la mayor cantidad de reportes técnicos en la literatura especializada se ha enfocado hacia el tratamiento y conversión de fracciones con mayor problemática como lo son los residuos de petróleo.

El tratamiento de cargas residuales es considerado de gran importancia en la industria del petróleo. La creciente demanda de combustibles en adición a la disminución de la calidad en los crudos procesados actualmente conduce a desarrollar nuevas tecnologías para poder maximizar el rendimiento de combustibles, aumentando con ello la rentabilidad de la refinación y disminuyendo sensiblemente el balance global de contaminantes que conjuntamente con los productos salen de la refinería, en un planta típica de refinación se produce alrededor de un 20 a 30% en volumen de residuo provenientes de torres de destilación de alto vacío, con temperaturas de ebullición superiores a 538°C.

La composición química y los rangos de ebullición de los residuales son significativamente diferentes de los compuestos ligeros del petróleo, se caracterizan por tener una alta relación C/H, además dentro de su composición se encuentran hidrocarburos con presencia de azufre, nitrógeno y metales como vanadio y níquel. Al aumentar el peso molecular de los hidrocarburos las estructuras se hacen verdaderamente complejas y difíciles de identificar con precisión, un ejemplo de esto compuestos son los asfaltenos, dichas estructuras se encuentran como productos asociados en la extracción del petróleo crudo y por su alto peso molecular, aromaticidad y polaridad, interactúan con aceites y resinas lo cual ocasiona una mayor concentración en los residuos, en este trabajo se explican a profundidad más características de estas especies.

Existe un número importante de tecnologías disponibles para convertir residuos del petróleo a destilados ligeros, las cuales se detallan en los capítulos siguientes. La capacidad mundial de procesamiento de residuos casi ha alcanzado el doble de su volumen en los últimos 10 años

logrando un nivel cercano a los 2.2 millones de BPD. En el caso de México, la capacidad total para conversión de residuos es del orden de 68,500 BPD, correspondiente al 31.21% de la capacidad mundial.

1.1 CARACTERÍSTICAS QUÍMICAS DE CARGAS RESIDUALES

1.1.1 COMPOSICIÓN QUÍMICA DE LOS RESIDUOS

La composición química de los residuos convencionales depende de dos partes, una es el origen del crudo y la otra es el proceso a que fue sometido. Por ejemplo muchos crudos convencionales tienen materiales no destilables, cambiando así las propiedades de la carga residual. Dependiendo del número de átomos de carbono y de la estructura de los hidrocarburos que integran el petróleo, se tienen diferentes propiedades que los caracterizan y determinan su comportamiento. La complejidad de las fracciones de los residuos deriva de la combinación de simples grupos para dar moléculas complejas y múltiples isómeros. De igual manera el residuo contiene un alto contenido de grasas, en forma de largas cadenas de parafinas que junto con compuestos de elevado peso molecular generan diversas características que los hacen más difíciles de hidrotreatar.

En la Tabla 1, se ilustra una distribución del tipo de compuestos presentes en las diversas fracciones del petróleo de acuerdo al punto de ebullición y distribución del número de carbonos de las moléculas que los componen⁽⁶⁾.

No de CARBONOS.	PUNTO DE EBULLICIÓN		Isomero*	EJEMPLOS DE LAS FRACCIONES DEL PETRÓLEO
	(°C)	(°F)		
5	36	97	3	GASOLINA
8	126	258	18	
10	174	345	75	
12	216	421	355	
15	271	519	4347	DIESEL Y DESTILADOS INTERMEDIOS
20	344	651	3.66*10 ⁵	
25	402	755	3.67*10 ⁷	GASÓLEO
30	449	840	4.11*10 ⁹	
35	489	912	4.93*10 ¹¹	RESIDUO ATMOSFÉRICO
40	522	972	6.24*10 ¹³	
45	550	1022	8.22*10 ¹⁵	RESIDUO DE VACIO, ASFALTO
60	615	1139	2.21*10 ²²	
80	672	1242	1.06*10 ³¹	RESIDUO NO-DESTILABLE
100	708	1306	5.92*10 ³⁹	

* Posible isómero

Tabla 1. Distribución de compuestos con referencia a su número de carbonos⁽⁶⁾ presentes en las fracciones del petróleo.

Son miles los compuestos químicos que constituyen los residuos del petróleo y, entre muchas otras propiedades, estos compuestos se diferencian por su volatilidad (dependiente de la temperatura de ebullición). Al calentarse el residuo, se evaporan preferentemente los compuestos ligeros (de estructura química sencilla y bajo peso molecular), de tal manera que conforme se aumenta la temperatura, los componentes más pesados van incorporándose al vapor.

Las curvas de destilación TBP (del inglés "true boiling point", temperatura de ebullición real) distinguen a los diferentes tipos de petróleo y definen los rendimientos que se pueden obtener de los productos por separación directa⁽⁶⁾. Como se puede apreciar en la Figura 1 dependiendo del número de átomos de carbono y de la estructura de los hidrocarburos que integran los residuos, se tienen diferentes propiedades que los caracterizan. Las cadenas lineales de carbono asociadas a hidrógeno, constituyen las parafinas; cuando las cadenas son ramificadas se tienen las isoparafinas estas se puede apreciar en la primera curva de izquierda a derecha de la Figura 1 y así sucesivamente tenemos las siguientes, al presentarse dobles uniones entre los átomos de carbono se forman las olefinas; las moléculas en las que se forman ciclos de carbono son los naftenos, y cuando estos ciclos presentan dobles uniones alternas (anillo bencénico) se tiene la familia de los aromáticos. Además hay hidrocarburos con presencia de azufre, nitrógeno y oxígeno formando familias bien caracterizadas, y presencia en menor proporción de otros elementos. Al aumentar el peso molecular de los hidrocarburos las estructuras se hacen verdaderamente complejas y difíciles de identificar químicamente con precisión.

En la Figura 1 también se muestra la distribución de las fracciones del petróleo de acuerdo a su punto de ebullición como son la nafta, destilados intermedios (jet, diesel), gasóleo ligero, gasóleo pesado y residuo de vacío, este último es el motivo de nuestro estudio, los residuos generalmente se utilizan para preparar combustóleos que se emplean como combustibles para calderas o sistemas de calefacción. En una planta típica de refinación se produce alrededor de 20 a 30% en volumen de residuo que puede transformarse en destilados valiosos.

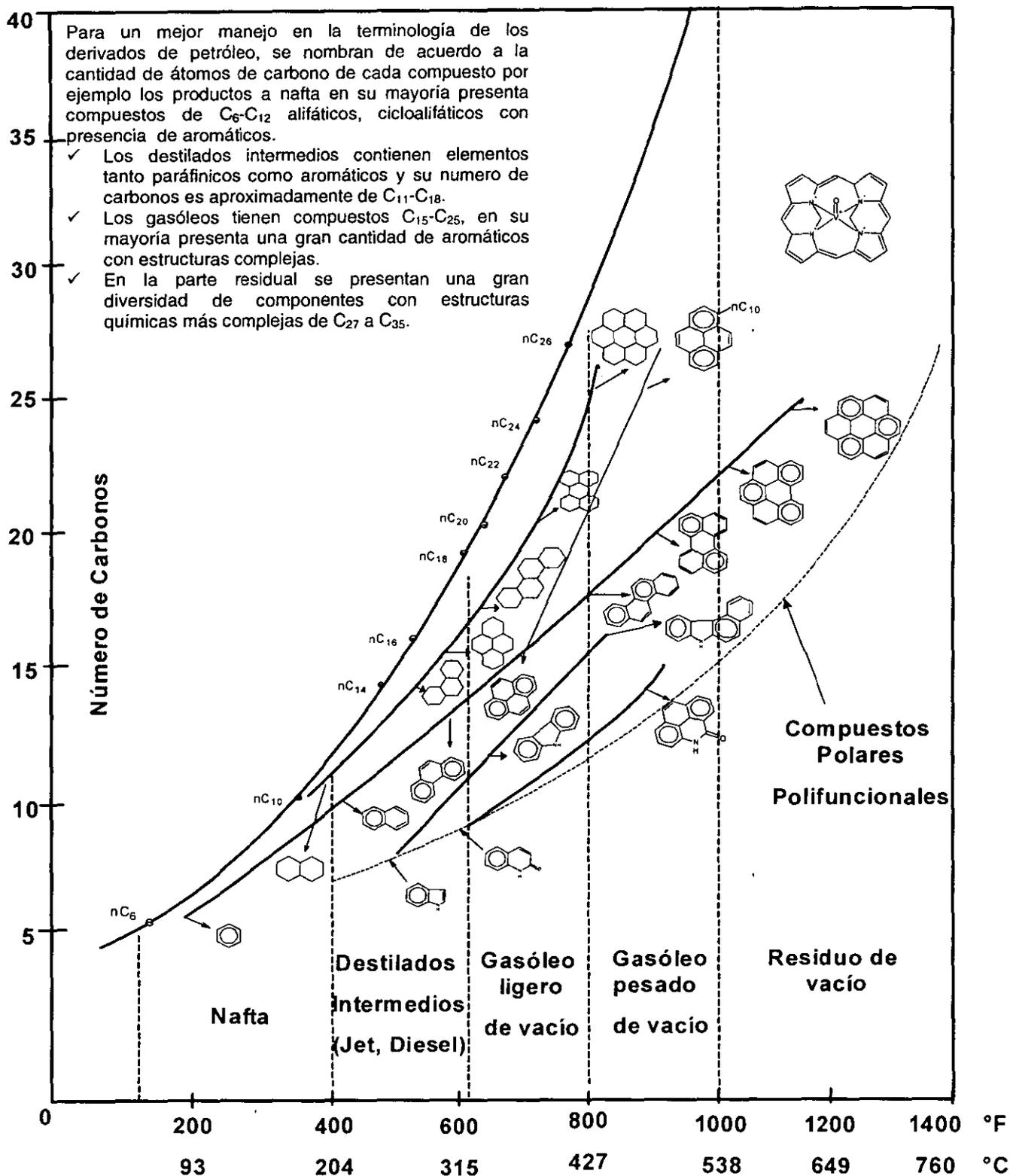


Figura 1. Composición química de diferentes cortes para cargas pesadas de acuerdo con la destilación⁽⁶⁾.

1.1.2 RELACIÓN C/H

La caracterización e identificación de fracciones pesadas es extremadamente complicada debido a los diferentes procesos por los cuales el crudo es tratado, la primera distinción posible se basa en las diferencias de densidades. Por otro lado, la relación carbón-hidrógeno, C/H, es una medida popular de la no-parafinicidad y es utilizada para la evaluación de los crudos, debido a que da una idea inicial del poder calorífico y propiedades de combustión de éstos⁽⁷⁾.

A menor relación C/H mejor combustible, los residuos y los bitúmenes son los que presentan las relaciones más altas, por esto el proceso de hidrodesintegración busca de manera general, mejorar esta relación. Desde luego entre más alta sea la relación C/H desde la que se parte mayor será la dificultad de procesamiento. En las Tablas 2 y 3 se muestran las diferentes relaciones de C/H para algunos combustibles, crudos y residuos.

COMBUSTIBLE	RELACIÓN C/H
Metano	2.25
Gasolina	3.47
Diesel	5.45
Crudo ligero	4.55
Crudo pesado	9.5-10.0
Bitúmen	10.5-12.0

Tabla 2. Relaciones estimadas de C/H para algunos combustibles^(6,7).

Para residuos:

PAÍS DE ORIGEN	RESIDUOS	RELACIÓN C/H	DENSIDAD (kg/m ³)
Arabia Saudita	Arabian Heavy (343 °C ⁺)	15.5	993
Canadá Saskatchewan	Lloydminster (424 °C ⁺)	16.3	1018
Canadá, Alberta	Athabasca (424 °C ⁺)	16.8	1019
México	Maya (424 °C ⁺)	16.9	1075
Canadá	Peace River (424 °C ⁺)	17.0	1010
Canadá, Alberta	Cold Lake (424 °C ⁺)	17.1	994

Tabla 3. Relaciones estimadas de C/H para algunos residuos^(6,7).

1.1.3 HETEROÁTOMOS

Los residuos de vacío son cargas que presentan mayor dificultad para ser convertidas catalíticamente, debido a que presentan una concentración mas elevada de impurezas tales como compuestos organometálicos que son compuestos orgánicos unidos a metales independientemente del carbón e hidrógeno⁽⁶⁾, la especie metálica más importante es el vanadio, el cual representa un mayor interés para los combustibles usados en máquinas o motores a diesel y calentadores, por que cuando se combinan con sodio y otros compuestos metálicos en porciones críticas puede formar cenizas con altos puntos de fundición lo cual genera una alta corrosión de los motores, bancos de válvulas y elementos supercalentados, el azufre, nitrógeno, níquel, fierro, cobre, calcio y sodio son elementos que también se encuentran presentes en los residuales⁽⁹⁾. Los asfaltenos, maltenos y resinas cuya definición se dará mas adelante, también representan un papel importante como moléculas constitutivas del residuo⁽⁶⁾. El contenido en metales del residuo puede variar desde algunas decenas de partes por millón hasta más de 1000 ppm y, en contrapartida a sus concentraciones aparentemente bajas, son de importancia considerable. Cantidades diminutas de algunos de estos metales pueden afectar seriamente las actividades de los catalizadores y dar lugar a un producto de valor inferior. Los valores más comunes de los rangos típicos del contenido de metales en cargas residuales se muestran en la Tabla 4:

METAL	% PESO
Azufre	2-7
Nitrógeno	0.2-0.7
Oxígeno	≅ 1
Vanadio	100-800 ppm
Níquel	20-200 ppm

Tabla 4. Rangos típicos del contenido de metales en cargas residuales

Todos estos valores son altos y no son aceptables para el rango de fracciones destilables de una refinería convencional y por lo que requieren tratamientos especiales para la reducción de sus contaminantes.

En las Tablas 5 y 6 se pueden comparan las concentraciones de azufre, nitrógeno y metales del residuo mexicano y diferentes residuos a nivel mundial, que también han sido obtenidos a partir de crudos pesados.

PAÍS DE ORIGEN	NOMBRE DEL CRUDO	AZUFRE (%peso)			NITRÓGENO (ppm)		
		CR 650°C	RA 650°C ⁺	RV 1000°C ⁺	CR 650°C	RA 650°C ⁺	RV 1000°C ⁺
Nigeria	Escravos	0.07	0.18	0.34	250	1020	5540
Indonesia	Attaka	0.18	0.21	0.23	500	1200	3860
Lousiana	Heavy Sweet	0.27	0.49	0.82	700	1800	4200
California	Ceuta	1.02	1.21	1.43	1050	2230	4130
Alaska	Granite Point	1.10	1.73	2.37	1550	2960	4620
Texas	West Texas Sour	1.65	2.89	3.80	1600	3170	6550
Kuwait	Burgan	2.52	4.21	5.57	2700	3700	5380
Arabia Saudita	Arabian Heavy	2.80	4.37	5.40	3250	5400	7870
<i>México</i>	<i>Maya</i>	3.43	4.75	5.68	5200	8200	11460
Venezuela	Tia Juana	4.10	4.31	4.72	5360	7040	14070
California	Hondo	5.1	6.37	7.59	5400	6060	8150
Venezuela	Boscan	5.4	6.02	6.23	7000	8250	9950

CR crudo de origen
 RA residuo atmosférico
 RV residuo de vacío

Tabla 5. Contenido de azufre y nitrógeno de varios crudos, residuos atmosféricos y de vacío⁽⁶⁾.

PAÍS DE ORIGEN	RESIDUO	S (%peso)	N (%peso)	Ni (ppm)	V (ppm)
Canadá, Alberta	Athabasca ¹	5.14	0.56	150	290
Venezuela	Bachaquero ²	3.39	ND	100	880
Venezuela	Cerro Negro ²	4.50	ND	200	1040
Canadá, Alberta	Cold Lake ¹	5.10	0.45	200	490
Irán	Gach Saran	2.6	0.41	40	110
Arabia Saudita	Heavy Arabian	4.23	0.26	30	90
E.U California	Hondo	4.42	0.7	90	280
Canadá Askatchewan	Loydminister ¹	4.69	0.53	140	190
<i>México</i>	<i>Maya</i>	4.42	0.52	130	690
Canadá	Peace River	7.02	0.63	130	410
Venezuela	Tia Juana ²	3.17	ND	100	760
Venezuela	Zuata ²	4.17	ND	160	820

1- Fracción +424°C
 2- Fracción +540°C

3- ND No determinado

Tabla 6. Composición elemental de heteroátomos en residuos.⁽⁶⁾

1.1.4 ASFALTENOS

Uno de los problemas principales para la industria de petróleo es la precipitación de compuestos orgánicos pesados durante la producción, el transporte y la refinación del petróleo. La especie causante de estos problemas son los asfaltenos, que son compuestos orgánicos polares caracterizados por su alto peso molecular, alta viscosidad, así como por una deficiencia de hidrógeno debida a las de interacciones intermoleculares de múltiples estructuras aromáticas, enlaces de hidrógeno y transferencias de la carga eléctrica que se presenta en sus cadenas carbonatadas. Es debido a su alto peso molecular que tienden a concentrarse en los residuos del fraccionamiento de petróleo crudo, presentan una alta relación C/H que se encuentra en el intervalo de 10.0 a 15.50⁽¹⁰⁾. Este tipo de estructuras tienden a compactarse por lo que su estructura molecular resulta muy compleja, y por tanto es muy difícil añadir hidrógeno para remover el azufre, el nitrógeno u otros átomos atrapados en ellas (Figura 2). Industrialmente se define como el material orgánico del crudo o residuo que es insoluble en n-pentano ó n-heptano y soluble en tolueno.

Es conocido que los asfaltenos existen en el aceite crudo como estructuras micelares estabilizados por resinas, estas son estructuras similares a los asfaltenos pero con peso molecular y aromaticidad menor, son solubles en n-pentano y n-hexano e insolubles en propano. De una forma sencilla, se puede explicar la acción de estabilización de los asfaltenos por las resinas: estas forman puentes entre las partículas polares de asfaltenos y el medio no polar que las rodea (aceite). La parte polar de las resinas, interactúan con la parte polar del asfalteno, mientras que los lados no polares (alquilos) de las mismas, interactúan con la fase aceite⁽¹¹⁾.

El carácter químico de estas fracciones representa un importante parámetro durante la desintegración térmica y catalítica, porque limita el hidrotratamiento de estas fracciones pesadas.

Consecuentemente esta fracción asfaltenica:

- Limita la eficiencia de los procesos de refinación, disminuyendo la actividad del catalizador para la conversión hacia los productos de mayor calidad (gasolina, diesel, etc.)
- Son responsables de la alta viscosidad que presentan tanto los crudos como los residuos.
- Tienden a precipitar en condiciones de procesamiento de los crudos, bloqueando las tuberías.
- Incrementan de la generación de sedimentos y coque.
- Disminuye la vida del catalizador

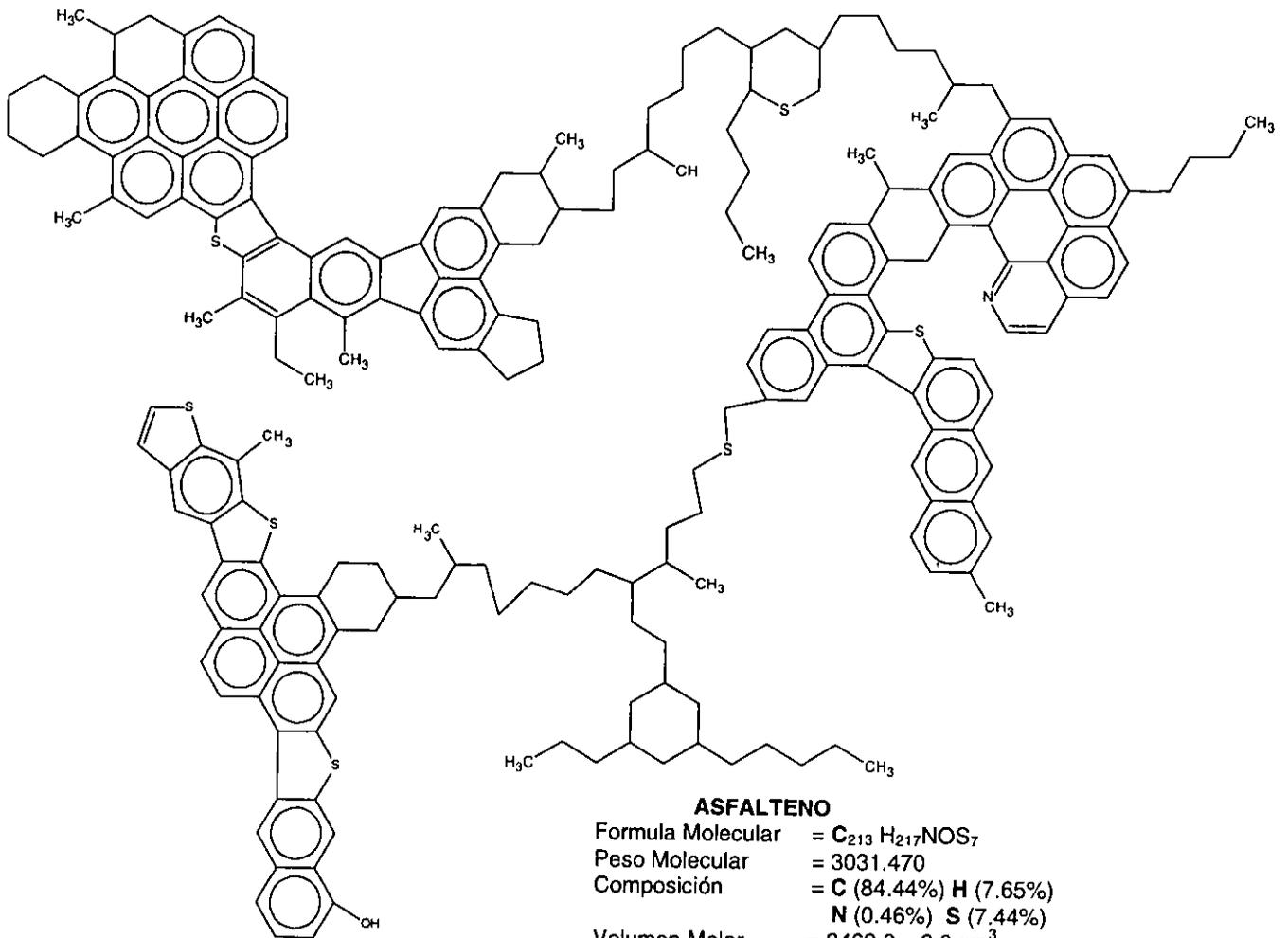


Figura 2. Modelo de la estructura química del asfalteno⁽¹²⁾.

1.2 CARACTERÍSTICAS FÍSICAS DE CARGAS RESIDUALES.

1.2.1 DENSIDAD, PESO ESPECÍFICO Y GRAVEDAD API.

La densidad constituye una de las características básicas del petróleo crudo y de los productos del petróleo. Permite establecer su calidad y da una serie de indicaciones muy útiles, la densidad crece simultáneamente con el crecimiento de la masa molecular o del punto de ebullición. La densidad se entiende como la relación entre el peso de un determinado producto respecto a su volumen a una temperatura dada es decir:

$$\delta^{T^{\circ}C} = \frac{\text{Peso de un producto a } T^{\circ}C}{\text{Volumen de producto a } T^{\circ}C} = \text{Peso específico}$$

Las densidades de los crudos son medidas en condiciones estándar preferentemente a 15 ó 20 °C y para nuestro estudio fueron determinadas por el método ASTM-D1298⁽¹³⁾. El peso o gravedad específica (SG) es la relación entre la densidad del crudo respecto a la densidad del agua a una temperatura fija, para el análisis de crudo esta es medida a 15 °C, los valores de la gravedad específica dependen del tipo de crudo que se este analizando, es decir para crudos parafinicos el valor esta entre 0.8-0.85 mientras que para crudos pesados es de 0.9-1.0 y para residuos el valor puede ser superior a 1.0.

La densidad de los aceites de petróleo se expresa en términos de gravedad API más frecuentemente que en términos de peso específico; se relaciona con el peso específico de tal manera que un incremento de la densidad API corresponde a una descenso en el peso específico. Las unidades de densidad API son °API, estos son medidos a 15°C con un rango de 10 y 20 °API para cargas residuales que presentan altas concentraciones ricas en naftenos, aromáticos, y compuesto polares. La siguiente ecuación es empleada para su cálculo:

$$^{\circ}API = \left(\frac{141.5}{SG_{@15.6^{\circ}C}} \right) - 131.5$$

En la Tabla 7 se muestra las gravedades API de seis crudos y sus fracciones, debido a que la gravedad API disminuye con el incremento del punto de ebullición se puede apreciar que los residuos de vacío y atmosférico presentan gravedades más bajas respecto al crudo original⁽⁶⁾, entre más baja la gravedad API menor es la calidad del crudo o residuo.

Para expresar el grado de parafinidad (el cociente entre hidrógeno y el carbono de una molécula) de un producto del petróleo, se ha introducido el factor de caracterización K propuesto por Watson, Nelson y Murphy⁽⁶⁾, que toma valores entre dos límites: hidrocarburos parafínicos con un contenido máximo de hidrógeno e hidrocarburos aromáticos con un contenido mínimo de hidrógeno. Se ha determinado que al fraccionar un petróleo crudo con carácter uniforme, en fracciones con rangos de destilación reducidos las densidades de las fracciones son aproximadamente proporcionales con las raíces cúbicas de las temperaturas de ebullición absolutas. El factor de proporcionalidad es el factor de caracterización expresado como:

$$K_w = \frac{T_b^3}{SG}$$

Donde T_b es la temperatura de ebullición promedio en R y la SG es la gravedad específica medida a 15°C. El rango de valores de K_w varían desde valores mayores a 10 para crudos más aromáticos hasta 115 para materiales parafínicos⁽⁷⁾.

El rango de valores del factor de caracterización para distintos hidrocarburos y productos petroleros es:

$K_w = 13$	Hidrocarburos parafínicos normales e isoparafínicos
$K_w = 12$	Hidrocarburos mixtos con ciclos y cadenas en proporción equivalente.
$K_w = 11$	Hidrocarburos nafténicos puros o hidrocarburos aromáticos parcialmente sustituidos
$K_w = 10$	Hidrocarburos aromáticos puros
$K_w = 12.5 - 13$	Productos con carácter parafínico
$K_w = 10.0 - 11.0$	Productos nafténicos y aromáticos
$K_w = 11.5 - 11.8$	Gasolinas de Craqueo
$K_w = 9.8 - 11$	Residuo de Craqueo.

PAÍS DE ORIGEN	CRUDO	Crudo Origen	Residuo Atmosférico	Residuo de vacío	Residuo No-destilado
Venezuela	Boscan	10.1	6.3	2.0	-2.8
California	Kern River	13.6	9.7	5.8	0.9
California	Offshore	22.5	10.1	0.4	-1.3
México	Maya	22.2	8.8	2.3	-5.0
Arabia Saudita	Arabian Heavy	27.7	12.6	5.2	-2.6
Utha Labette	Altamont	42.2	35.5	30.6	27.5

Tabla 7. Gravedad específica relativa API para las fracciones residuales de varios crudos⁽⁶⁾.

1.2.2 VISCOSIDAD.

La viscosidad es una magnitud física que mide la resistencia interna al flujo de un fluido, resistencia debida al frotamiento de las moléculas que se deslizan unas contra otras. Así, para análisis de los fluidos tenemos la Viscosidad Cinemática, Prueba Saybolt y Viscosidad Relativa.

La viscosidad es una de las propiedades importantes de transporte para la ingeniería, porque de esta parten otras propiedades. Las correlaciones y predicciones de la viscosidad para crudos pesados están en función de la temperatura, presión y de la solubilidad de gas, estas correlaciones no siempre cubren rangos de temperatura mayores de 200°C, por lo tanto se requieren de correlaciones más difíciles de utilizar, ya que las fracciones de los residuos son en parte sólidos o semisólidos a ciertas temperaturas presentando viscosidades de 100 centipoises o más alrededor de 20°C⁽⁷⁾ (ver Figura 3).

Las altas viscosidades de estas fracciones son atribuidas a componentes con altos pesos moleculares, los cuales llegan a aglomerarse a bajas temperaturas, a pesar de esto son considerados fluidos newtonianos.

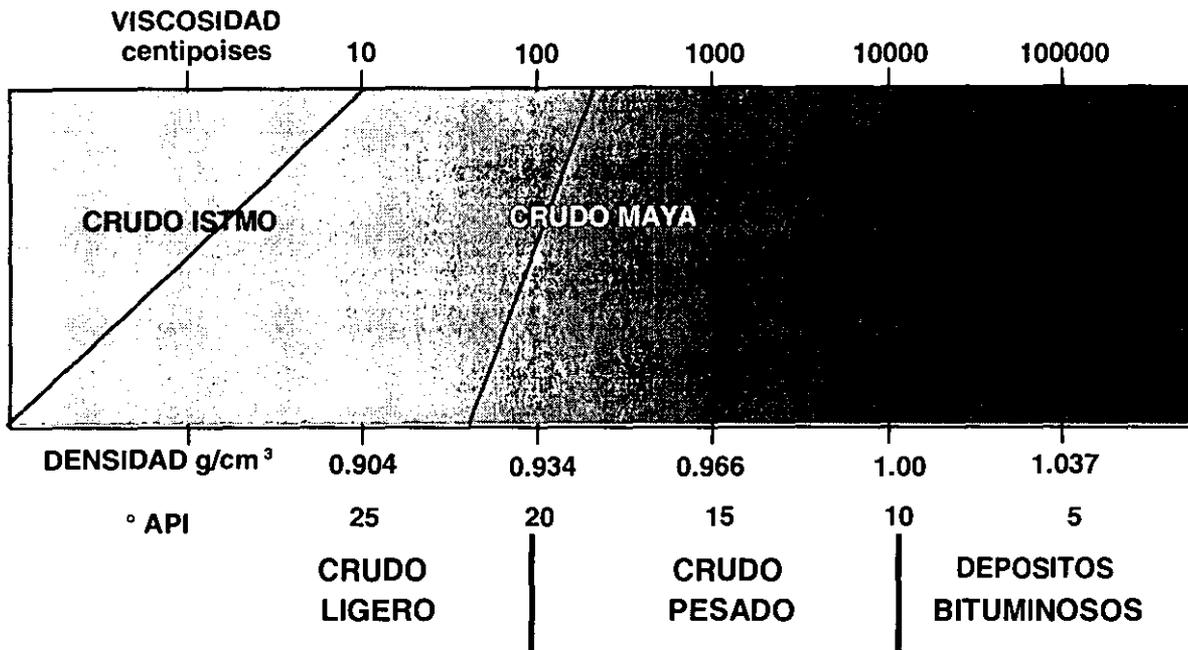


Figura 3 Clasificación del Petróleo por Viscosidad y Densidad⁽¹⁴⁾

1.2.3 PODER CALORÍFICO

La cantidad de calor liberada por la combustión de una unidad de volumen o de peso de un combustible se llama poder calorífico o potencia calorífica⁽¹⁴⁾ y esta se divide en:

- El poder calorífico superior Q_s , que es el calor producido por la combustión completa de un combustible en las siguientes condiciones:
 - La temperatura del producto antes de la combustión y de los productos resultantes de la combustión es a 20°C.
 - Como resultado de la combustión del carbón y del azufre se obtiene CO_2 y SO_2 en forma gaseosa; no se produce la oxidación del nitrógeno.
 - El agua contenida en los productos de combustión se encuentra en estado líquido a la temperatura de referencia (20°C).
- El poder calorífico inferior se define de la misma manera con la diferencia que el agua contenida en los productos de la combustión a la temperatura de referencia se considera en estado vapor.

El Sistema Internacional, la unidad para el poder calorífico es Jkg^{-1} , en el MKS $kcal kg^{-1}$. Para los productos líquidos del petróleo, el poder calorífico se puede determinar en una bomba calorimétrica de construcción adecuada.

1.3 TECNOLOGÍAS DISPONIBLES

Las reservas de crudo tipo Maya justifican la atención al desarrollo de una infraestructura tecnológica sólida para su mayor aprovechamiento. Además de resolver la problemática asociada a su procesamiento en las instalaciones del sistema de Refinación Nacional, el contar con tecnologías apropiadas significa la oportunidad de su revaluación en el mercado internacional. La metalurgia específica requerida para el procesamiento de los residuales en virtud al carácter altamente corrosivo que le confieren tanto su alto contenido de azufre como de metales, al igual que las altas condiciones de operación en que se deben de desarrollar toman un papel importante para contar con elementos que permitan evaluar de manera factible los diferentes esquemas disponibles en el mercado Internacional. Respecto a este último punto es muy conveniente la exploración de tecnologías emergentes que requieran de actividades de investigación prospectiva, que pudieran culminar en programas de desarrollo tecnológico en áreas particularmente relacionadas con el tratamiento de los residuos⁽¹⁵⁾. Las tecnologías disponibles para mejorar las fracciones residuales se puede clasificar en términos de los mecanismos utilizados para mejorar su relación carbono-hidrógeno. La primera clasificación que se da respecto a la desintegración de residuales se divide en dos grandes grupos de procesos: los procesos de rechazo de carbón, que fueron los iniciadores de esta industria y los procesos de adición de hidrógeno, ver Figura 4.

1.3.1 PROCESOS DE RECHAZO DE CARBÓN

Se definen a los procesos de rechazo de carbón como aquellos que permiten mejorar la relación carbón/hidrógeno mediante la separación física de un subproducto compuesto con una muy alta relación C/H formado principalmente por asfáltenos y coque. Hay dos tipos de procesos de rechazo de carbón: los de separación física con solventes y los de desintegración térmica⁽¹⁶⁾. Los procesos de mayor relevancia para la conversión de residuos con elevado contenido de azufre y metales son:

- a) La viscorreducción^(16,17) que se ha empleado extensivamente en los años pasados para reducir el volumen de combustóleo, es un proceso simple, barato, capaz de lograr producir una reducción del 20 al 40% de los fondos de barril, su operación se basa en la desintegración térmica moderada.

**TECNOLOGÍAS
DISPONIBLES PARA
EL APROVECHAMIENTO
DE RESIDUALES**

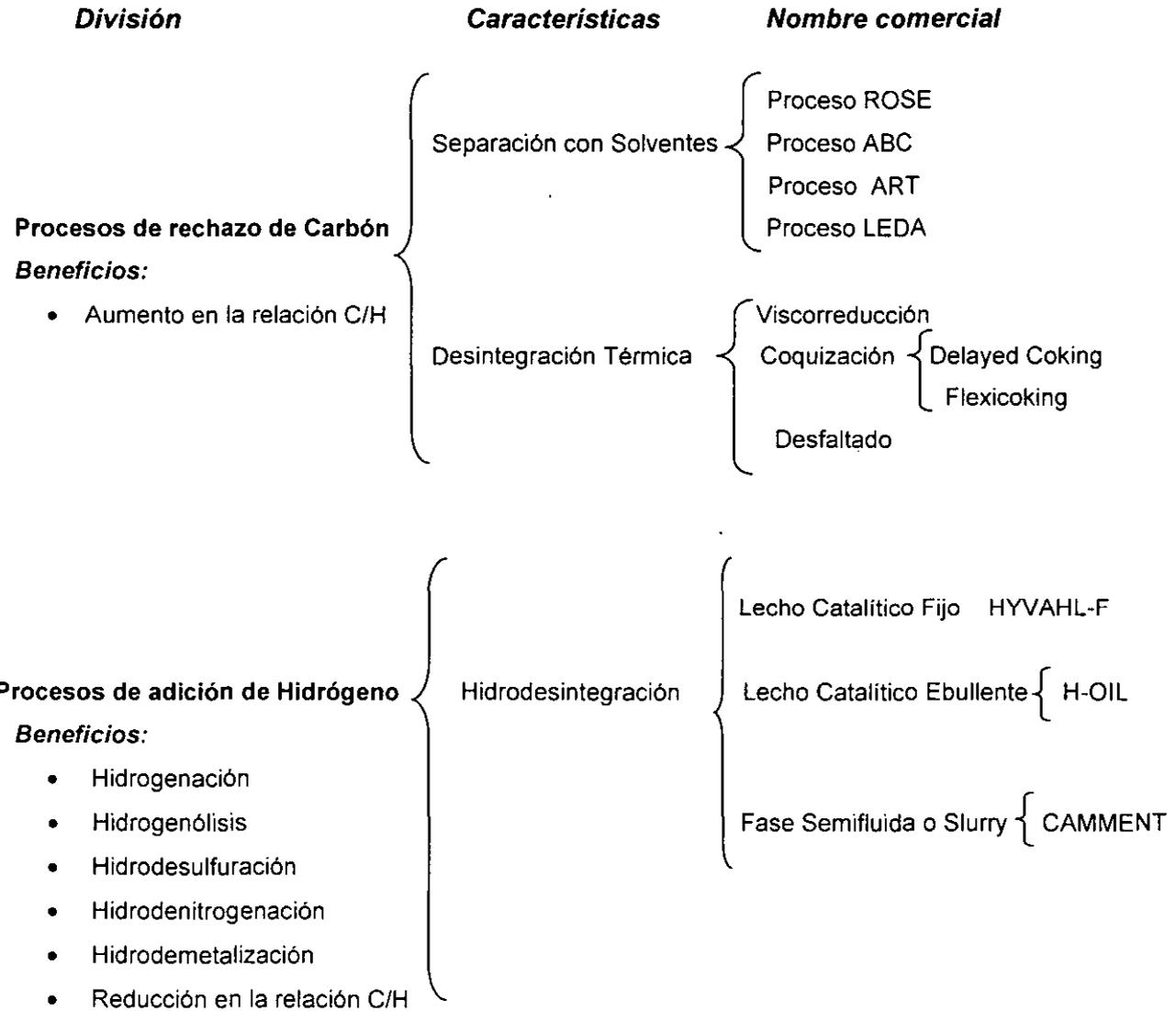


Figura 4. Diagrama esquemático de las diferentes tecnologías para el tratamiento de cargas residuales

- b) Los procesos de coquización⁽¹⁷⁾ consisten en la desintegración térmica severa no catalítica de los residuales; la ausencia de hidrógeno hace que los productos del proceso sean ricos en olefinas y azufre, lo que hace que sean requeridos procesamientos posteriores de hidrotratamiento de los destilados. Mediante la coquización se obtienen principalmente: gas, gasolina, gasóleo y coque. En este tipo de procesos destacan dos tecnologías: el proceso Delayed Coking y el proceso Flexicoking,
- c) Los procesos de extracción con solventes eliminan cierta porción asfáltica de los residuos mediante solventes selectivos. Existen diversos procesos como el ROSE (extracción supercrítica de residuos de petróleo), el ART (tratamiento de asfaltenos en cargas residuales), el ABC (desintegración de residuos asfaltenicos), el LEDA (proceso de deasfaltado de baja energía), etc., cuyos criterios de separación son muy similares entre sí^(18,19). Normalmente cuentan con cuatro secciones:
- Sección de carga y extracción. En la primera sección se lleva a cabo el contacto carga solvente para efectuar la extracción. La carga es normalmente un residuo de vacío y el solvente que se utiliza es un hidrocarburo como el gasóleo.
 - Sección de recuperación del solvente en la fase del extracto con alta presión.
 - Sección de recuperación de solvente en la fase del residuo.
 - Sección de acondicionamiento y almacenamiento de residuo. La cuarta sección tiene como objetivo solidificar y pulverizar el fondo para su posterior tratamiento, este es un material carbonoso y sólido a temperatura ambiente con un elevado contenido de metales.

De los procesos de desintegración térmica, la viscorreducción ofrece la conversión más baja (20% a 40%) de la fracción residual 540 °C⁺, en comparación con el Delayed Coking (70%) y el Flexicoking (75%), la demetalización en estos procesos de desintegración térmica suele ser bueno (80%), en donde los metales se retiran de los residuales junto con el coque⁽²¹⁾.

Por su parte, los procesos de extracción no convierten esta fracción, por tratarse de una operación física, pero si ofrecen una buena eliminación de metales, logrando demetalizaciones de hasta 75%, ya que los metales se encuentran mayormente en las estructuras asfálticas que son removidas mediante esta operación.

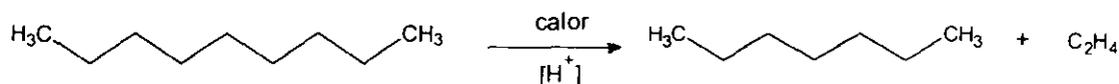
Los productos de los procesos de desintegración térmica y de extracción suelen contener altas concentraciones de azufre y nitrógeno y generalmente deben someterse a operaciones posteriores de refinamiento mediante hidrotratamiento.

1.3.2 PROCESOS DE ADICIÓN DE HIDRÓGENO

Existe un número importante de tecnologías disponibles para convertir residuos del petróleo a destilados ligeros. La capacidad mundial de procesamiento de residuos casi ha alcanzado el doble de su volumen en los últimos 10 años logrando un nivel cercano a los 14 millones de BPD. En el caso de México, la capacidad total para conversión de residuos es del orden de 376,000 BPD, correspondiente al 2.74% de la capacidad mundial. Los avances tecnológicos más sobresalientes a escala comercial han sido realizados sobre hidroprocesamiento de residuos en lecho fijo, dando mayor énfasis a las nuevas técnicas para adición y extracción del catalizador sin que se afecte la operación continua del proceso, teniendo de esta manera una mejor utilización total del catalizador. Desde sus orígenes, la aplicación del proceso de hidrogenación en la conversión de fracciones pesadas del petróleo en productos ligeros ha sido efectiva para la eliminación simultánea de compuestos no deseables. La adición de hidrógeno genera reacciones de hidrogenación e hidrólisis las cuales ocasionan la fragmentación de moléculas y saturación de las mismas, mejorando la relación carbono/hidrógeno.

Diversos autores hacen mención que el mecanismo para el proceso de hidrodeseintegración es el de la desintegración térmica seguida de una hidrogenación pero hay que considerar también que los procesos de hidrodeseintegración⁽²³⁾ se fundamentan en el rompimiento de enlaces C-C de largas cadenas que forman los hidrocarburos de alto peso molecular, este rompimiento se logra mediante la intervención de dos factores importantes: alta temperatura y la presencia de un catalizador ácido. Debido a que la reacción de desintegración se lleva a cabo en presencia de hidrógeno se tiene una hidrogenación de los radicales resultantes. Para tener una idea más clara es importante analizar y comprender los mecanismos presentes en la hidrodeseintegración, es así que a continuación se describen los mecanismos y las reacciones presentes en ésta.

La desintegración es la ruptura de enlaces C-C de compuestos con estructuras grandes



Hidrogenación

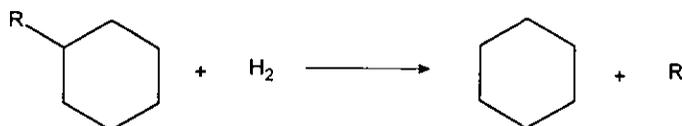


Existen tres tipos de reacciones principales para el enlace C-C atacado como se puede apreciar a continuación:

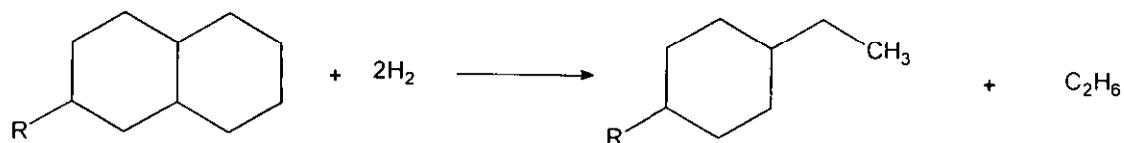
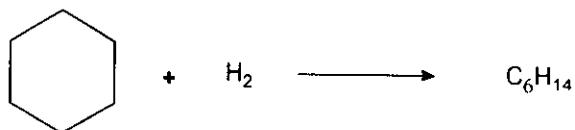
1) Reacciones de hidrodeseintegración simple:



2) Reacciones de hidrodealquilación donde la cadena adyacente al anillo es eliminada:

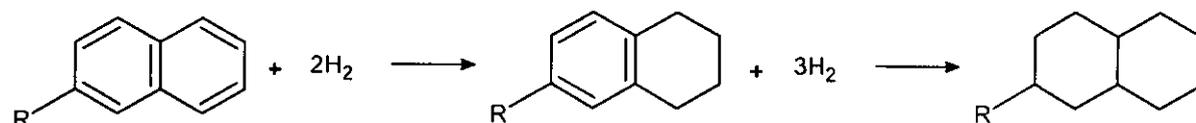


3) Ruptura de compuestos cíclicos:

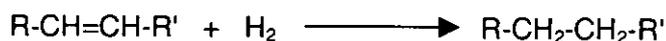


En los procesos de hidrodesintegración también se presentan numerosas reacciones paralelas como por ejemplo:

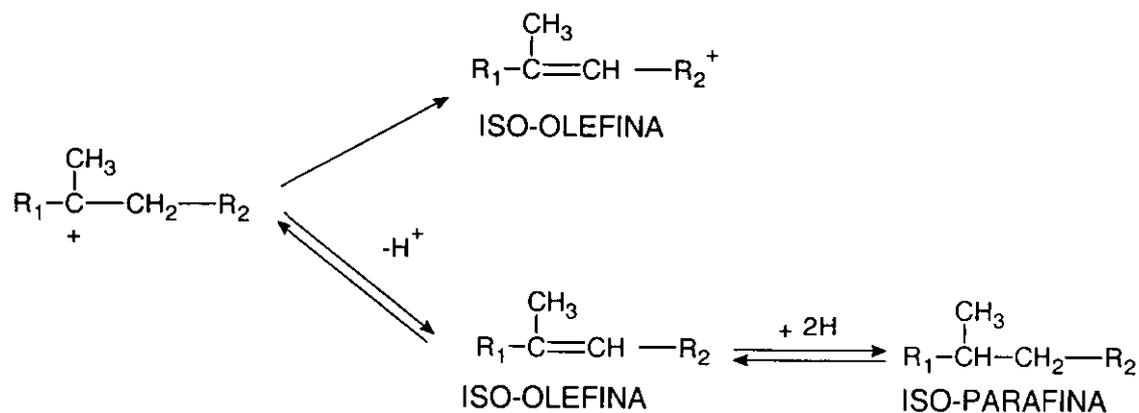
Hidrogenación de dobles ligaduras en compuestos aromáticos



Y parafínicos



La isomerización ocurre por el efecto bifuncional de algunos catalizadores:



Para las reacciones de hidrodescomposición comprenden la transformación por hidrogenólisis como son la hidrodesulfuración (HDS), hidrogenitrogenación (HDN), hidrodemetalización (HDM), y dado que representan en nuestro estudio un importante conocimiento de su transformación en presencia de un catalizador se describen a continuación sus principales características.

1.4 HIDRODESINTEGRACIÓN

El término de hidrodeseintegración se aplica a la hidrogenación catalítica de hidrocarburos líquidos, este proceso es muy flexible y puede ser aplicado a un amplio rango de alimentaciones desde fracciones ligeras, como gasolinas, hasta fracciones residuales ⁽²³⁾, la selección de las condiciones de operación permiten orientar preferencialmente las reacciones hacia los productos deseados. La hidrodeseintegración catalítica es usada ampliamente en procesos de refinación para generar productos de mayor valor comercial como son: gasolina, turbosina, kerosina, diesel y gasóleo, en donde las condiciones de operación y el empleo de catalizadores varían gradualmente dependiendo del arreglo de los productos deseados. La eficiencia de la hidrodeseintegración catalítica para el mejoramiento de cargas pesadas no convencionales depende de la capacidad del catalizador para tratar la fracción de asfaltenos, la cual contiene la mayor concentración de contaminantes. Uno de los parámetros importantes en la hidrodeseintegración es el incremento de la temperatura que permite una mayor conversión de los residuales aunque termodinámicamente es desfavorable para la hidrogenación de los aromáticos y que provoca la desactivación acelerada del catalizador.

El tratamiento de residuos es considerado de importancia en la industria del petróleo ya que involucra uno o más de los siguientes objetivos:

- Conversión de moléculas con alto peso molecular que se encuentran en el residuo, a moléculas de bajo peso molecular, generando así, productos de mayor valor comercial. Este proceso involucra el rompimiento de enlaces C-C, C-S y C-N de los hidrocarburos presentes en residuos^(23,24).
- Eliminación de heteroátomos principalmente azufre S, níquel Ni y vanadio V.
- Disminuir la relación C/H de los residuos y de los productos destilables. Para los productos destilables una baja relación C/H es deseable debido a las características de ignición de combustibles. Si esta relación C/H es baja, se puede generar un mejor rendimiento y una producción baja de coque.

Para la hidrodeseintegración, las principales reacciones corresponden a la etapa de hidrotratamiento como es la hidrogenación, así mismo las reacciones de hidrogenólisis como la hidrodeseulfuración (HDS), la hidrodese nitrogenación (HDN) y la hidrodese metalización (HDM).

1.4.1 DESINTEGRACIÓN TÉRMICA.

El principal objetivo del proceso térmico es el de romper los enlaces químicos de los compuestos de alto peso molecular generando un producto más ligero esta desintegración térmica se realiza junto con las reacciones catalíticas.

Generalmente en casos de alimentaciones pesadas, la influencia de la desintegración térmica representa un factor considerable en el incremento de la formación de sedimentos. Es de esta manera que el control de la desintegración térmica tiene un papel importante en el proceso de hidrodeseintegración. Idealmente es necesario investigar el comportamiento del asfalteno a nivel molecular. Dado que la relación C/H del asfalteno aumenta con el incremento de la presión parcial del H₂; como resultado se supone que la hidrodeseintegración y dealquilación ocurren predominantemente por vía radical de hidrógeno. Las principales rupturas han sido dirigidas sobre enlaces carbono-carbono, estos enlaces en compuestos aromáticos son mucho más fuertes debido a que presentan una resonancia más estable, en tanto los compuestos poliaromáticos tienen bajas energías de estabilización⁽²⁵⁾. Para los compuestos aromáticos su resonancia se ve afectada a temperaturas cercanas a los 600°C con la presencia de catalizadores el rompimiento de los enlaces C-C se logra a temperaturas menores a 400 ó 450°C.

En la Figura 5, se muestra un mecanismo de desintegración térmica para cargas residuales la cual en donde se puede apreciar la interacción de; asfaltenos, resinas, compuestos poliaromáticos, e hidrocarburos saturados de alto peso molecular, cuando inicia la desintegración térmica las moléculas se fraccionan y generan radicales libres, este fraccionamiento también provoca la separación de radicales hidrogeno los cuales se reagrupa con las moléculas fraccionadas generan moléculas estables de menor peso molecular, pero también tienden a reagruparse los componentes pesados con otros radicales libres para formar un compuesto más duro como es el caso del asfalteno. La generación de radicales hidrógeno provocan el ataque a puentes de azufre y aromáticos presentes en el asfalteno por lo cual ocurre la dealquilación y la hidrodeseintegración. Si dentro del proceso se tienen gradientes de temperatura excesivos se presenta la problemática de la generación de sedimentos ya que se tiene un mayor fraccionamiento de compuestos ligeros y aumento de la relación C/H generando así un mayor contenido de compuestos pesados⁽²⁶⁾.

1.4.2 HIDRODESULFURACIÓN

La hidrodesulfuración es el proceso mediante el cual se remueve el azufre de las moléculas de hidrocarburos que los contienen mediante un catalizador y en una atmósfera hidrogenante que permite la saturación inmediata de los productos desulfurados. Este azufre puede encontrarse unido a diferentes hidrocarburos y la eliminación difiere dependiendo de que tipo de compuesto es encontrado. Estudios realizados en procesos de hidrotratamiento han identificado la dificultad de obtener una profunda o completa hidrodesulfuración de residuos debido a la presencia de moléculas muy difíciles de separar. Como un ejemplo se puede considerar el 4,6-dimetildibenzotiofeno que es poco transformado a través de una desulfuración directa, que es la principal vía de descomposición de moléculas reactivas tales como el dibenzotiofeno. Sin embargo, es posible aumentar la reactividad del 4,6-Dimetildibenzotiofeno utilizando catalizadores bifuncionales sulfuro-ácido. La presencia de un ácido induce la función de isomerización del 4,6-dimetildibenzotiofeno en 3,6-dimetildibenzotiofeno, esta molécula es estéricamente menos obstaculizante alrededor del átomo de azufre y puede reaccionar rápidamente a través de una desulfuración directa, Figura 6⁽²⁷⁾.

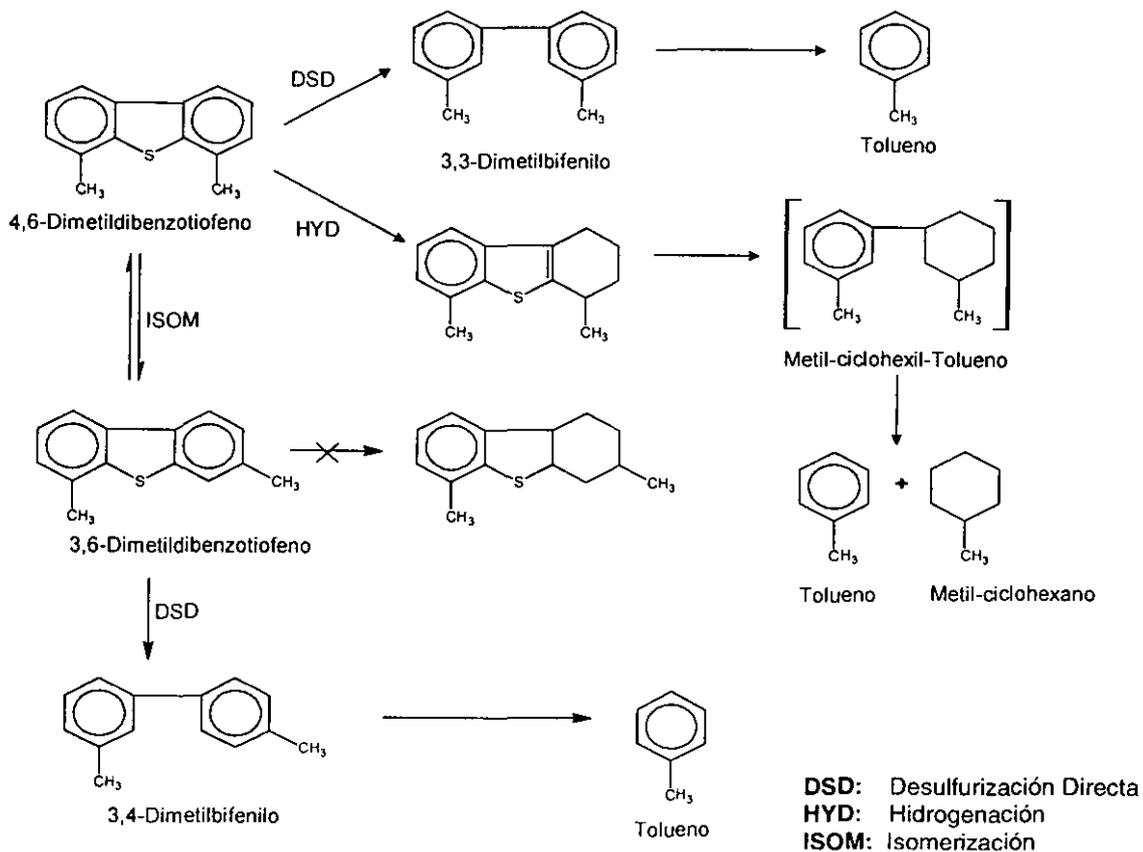


Figura 6. Mecanismo de Hidrodesulfuración del 4-6 dimetildibenzotiofeno⁽²⁷⁾.

1.4.3 HIDRODENITROGENACIÓN

El interés de remoción del nitrógeno en compuestos organonitrogenados heterocíclicos provenientes de cargas pesadas ha aumentado debido a que especies como el indol y el carbazol, envenenan por su carácter básico, los sitios ácidos del catalizador. También porque existen compuestos nitrogenados que son precursores de coque como el caso del pirrol. La remoción de nitrógeno de estos compuestos se logra con la hidrogenación del anillo que contiene el átomo de nitrógeno, antes de que se realice la hidrogenólisis de la unión C-N con la finalidad de disminuir la energía de activación, generando una mayor facilidad en la ruptura de la unión C-N⁽²⁸⁾.

Los compuestos nitrogenados son menos reactivos en parte debido a que solamente la hidrogenación es observada en la hidrodeseintegración catalítica, originándose así una mayor concentración de los compuestos nitrogenados, por ejemplo Gray⁽⁷⁾ reporta un análisis de azufre y nitrógeno, antes y después de la hidrodeseintegración, donde observa que el contenido de azufre varía el contenido de la alimentación indicando que este azufre fue removido de acuerdo con las reacciones de desintegración, en cambio el contenido de nitrógeno tuvo una acumulación de compuestos pirrólicos y básicos Tabla 8.

	RESIDUO (427°C*)	FRACCIÓN HIDROTRATADA
Azufre total, %p	5.54	5.13
Nitrógeno Total %p	0.53	0.99
Nitrógeno básico %p	0.09	0.16
Compuesto pirrólico %p	0.12	0.22

Tabla 8. Contenido de Nitrógeno en residuo antes y después del hidrotratamiento

Estudios de hidrogenación de varios compuestos demuestran que el mejor mecanismo para el tratamiento involucra:

- Hidrogenación de los anillos que contienen un átomo de N.
- División de los enlaces C-N formando una amina intermedia.
- Hidrogenólisis de la amina a hidrocarburos ligeros y amoníaco.

Uno de estos ejemplos es la reacción de hidrogenación para la piridina y el pirrol, Figura 7.

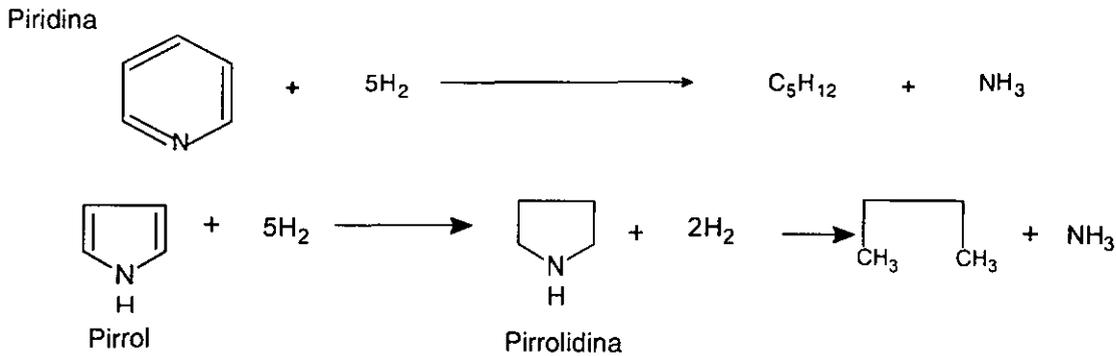


Figura 7. Hidrodenitrogenación de piridina y pirrol.

En la Figura 8, se aprecia que para compuestos como la quinolina, la etapa de hidrogenación es muy rápida, mientras que para los anillos aromáticos es considerablemente lenta. La presencia de grupos metilos en los anillos nitrogenados hacen que se favorezca la hidrogenación en el 5,6,7,8 tetrahidroquinolina provocando así la separación de hidrocarburos ligeros y aminos. La unión C(alifática)-N es considerada más débil que la unión C(aromática)-N, por tanto para el primer caso la separación de C-N se realiza con mayor facilidad para el 5,6,7,8-tetrahidroquinolina, mientras que para el 1,2,3,4-tetrahidroquinolina conduce a una anilina intermedia orto-sustituada, la hidrogenación parcial de estas anilinas intermedias generan una mayor dificultad para la hidrodenitrogenación ya que se tienen compuestos aromáticos como ortopropilanilina y el propilbenceno⁽²⁹⁾.

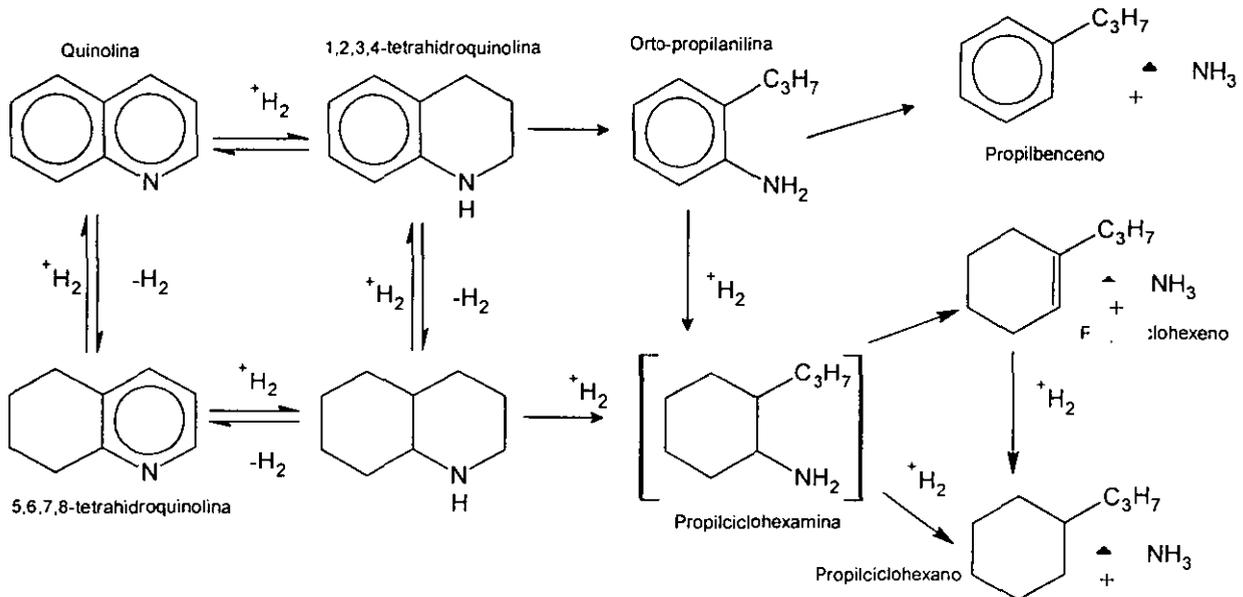


Figura 8. Hidrodenitrogenación de la quinoleina.

1.4.4 HIDRODEMÉTALIZACIÓN

En las fracciones de crudos pesados y residuales se requiere remover compuestos metálicos antes de la hidrodeseintegración catalítica debido a que estos causan una severa desactivación del catalizador. Estos metales están concentrados en los asfaltenos en forma de agregados micelares, se cree que es formada por medio de interacciones intermoleculares de estancamiento de aromáticos, con estructuras planas, enlaces de hidrógeno y las interacciones de transferencia de carga. Estas estructuras obstruyen la conversión de moléculas grandes a moléculas pequeñas generando así precursores de sedimentos y coque, los compuestos polares en el asfalteno y/o fracción polar son depositados en la superficie del catalizador en forma sulfurada es decir compuestos de vanadio y níquel unido a azufre V_2S_3 , V_3S_4 , Ni_3S_2 , Ni_2S junto con una considerable cantidad de precursores de carbón, así mismo, se generan reacciones reversibles como la dealquilación y la condensación dehidrogenativa, especialmente bajo condiciones severas las cuales son usadas para llevar a cabo altas conversiones vía hidrodeseintegración⁽¹¹⁾

La hidrodemetalización (HDM) concierne a la separación de contaminantes metálicos (Níquel y Vanadio) comúnmente presentes en estructuras organometálicas, siendo las más comunes las estructuras de tipo porfirínicas y no-porfirínicas. Ya que las metalporfirinas son estructuras con un elevado contenido de metales, donde normalmente los complejos de vanadio y níquel son pirámides cuadradas con cuatro átomos donadores (N) situados en forma coplanar en los planos basales, Figura 9, las estructuras aromáticas tetrapirrólicas son similares a los conjuntos aromáticos en los asfaltenos, así la porfirinas pueden incorporarse fácilmente dentro de las micelas metálicas⁽³⁰⁾.

La eliminación de estos metales ocurre durante el proceso térmico y catalítico, pero es más completa, cuando el catalizador suministra una mejor transferencia de hidrógeno ya que el azufre presente puede coordinarse fuertemente con un donador atómico como el vanadio, así como con el níquel, por lo tanto, se espera que los enlaces covalentes metal-hidrógeno se debiliten en la presencia de H_2/H_2S ⁽⁷⁾. Se ha encontrado que cuando se utilizan catalizadores con CoMo (sulfhidrados), la HDM de las metalporfirinas generan como productos principales pirroles, pero si la utilización de estos con NiMo generan compuestos intermediarios porfirínicos de Ni parcialmente hidrogenados (dipirroles y aromáticos).

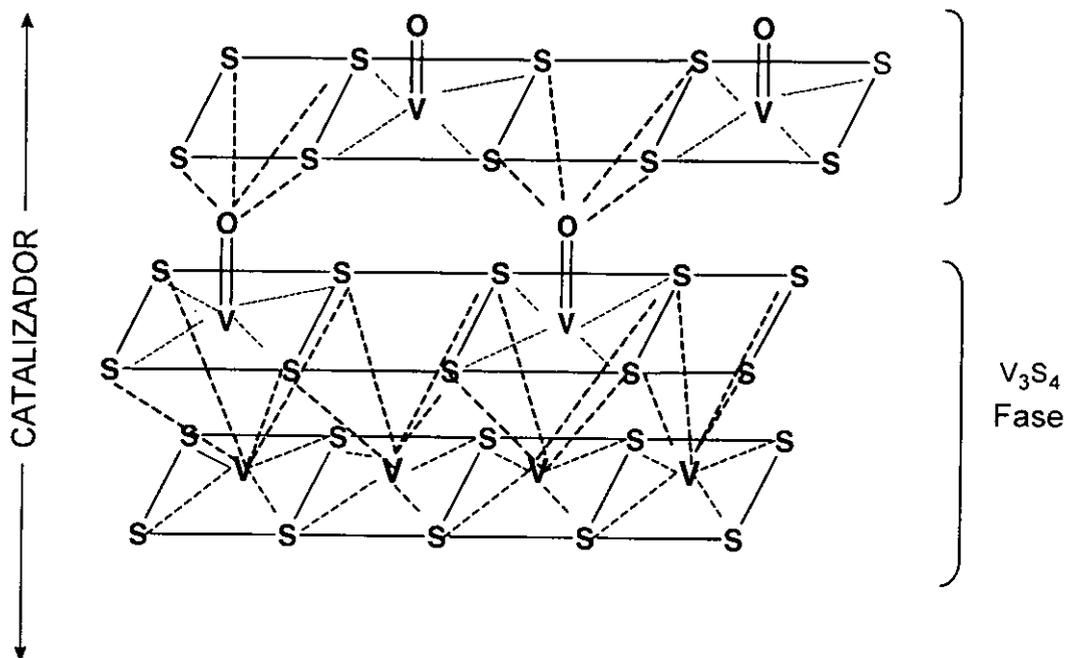
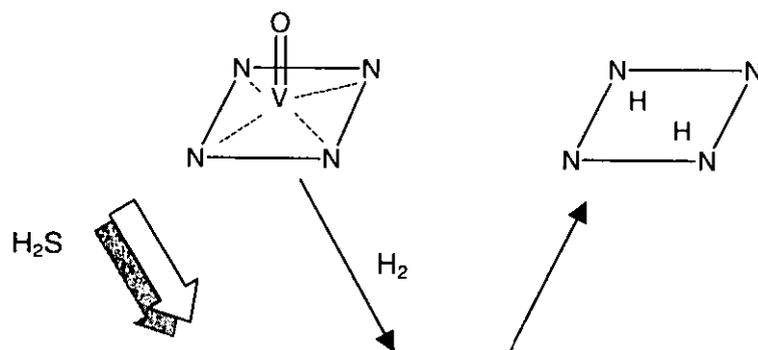
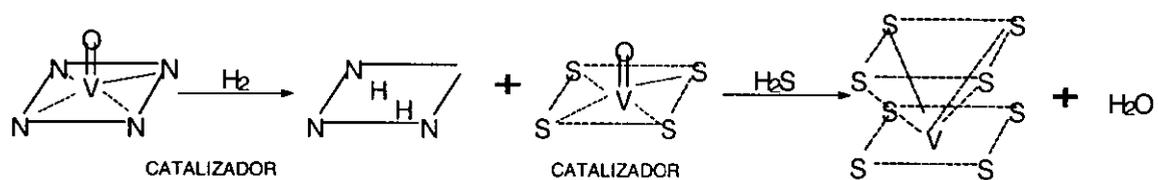


Figura 9. Mecanismo para la eliminación del Vanadio⁽³⁰⁾.

1.4.5 REACCIONES CATALITICAS

El papel que desempeña el catalizador es el de aumentar el consumo de la cantidad de hidrógeno para prevenir la condensación y las reacciones de desintegración acelerada. Una variedad de metales de transición son capaces de realizar las reacciones de hidrogenación, incluyendo níquel, cobalto, molibdeno, titanio y tungsteno⁽³¹⁾. Las altas concentraciones de azufre en el proceso es garantía de que el metal en la superficie se encuentra en su estado sulfurado. La actividad de un catalizador metálico sulfurado depende de tres principales factores el soporte, el área superficial y la presencia de algunos metales aleados. Los catalizadores para el tratamiento de residuos son seleccionados en base a su actividad y costo. Para este alto requerimiento de actividad de hidrogenación se utilizan mezclas de Co y Mo ó Ni y Mo como catalizador soportadas en alúmina, tipo gamma preferentemente. Sanford⁽³²⁾ (1993) propone la siguiente serie de pasos para la conversión de residuos donde se involucran la desintegración térmica y catalítica en presencia de hidrógeno:

- La desintegración térmica de grupos y cadenas parten el nafteno del aromático. Esta fase es la inicial donde ocurre una desintegración del 55%-65% del residuo.
- Con la presencia de hidrógeno, la hidrogenólisis degrada los grupos aromáticos generando productos destilables, así como gas.
- En una atmósfera inerte las reacciones de condensación ocurrirían predominantemente y los sólidos se formarían en mayor proporción de lo productos resultantes.

En la Figura 10, se muestra un modelo de hidrodeseintegración de asfalteno. El modelo parte de una molécula de asfalteno con heteroátomos de S y N de peso molecular 1086 g/gmol y una formula condensada $C_{78}H_{71}NS_2$, esta molécula al entrar al reactor es desintegrada térmicamente en fracciones menores. Estas fracciones son nuevamente desintegradas e hidrogenadas por el efecto del catalizador, siguiendo una ruta parecida a la mostrada a la izquierda de la Figura 10. La presencia de un catalizador bifuncional permite que las moléculas ya desintegradas sean rápidamente hidrogenadas por los metales presentes en el catalizador. La parte ácida del catalizador puede provocar desintegraciones adicionales de las moléculas intermedias para formar destilados ligeros de mayor valor comercial como gasolina y diesel. De esta manera se logra la desintegración de las moléculas pesadas presentes en el residuo.

Fórmula Molecular = $C_{78}H_{71}NS_2$
 Peso Molecular = 1086
 Composición = C(86.22%)
 H(6.59%)
 N(1.29%)
 S(5.90%)
 Rel. C/H = 13.08
 Rel. C/S = 14.61
 Densidad = 1.35 g/cm^3

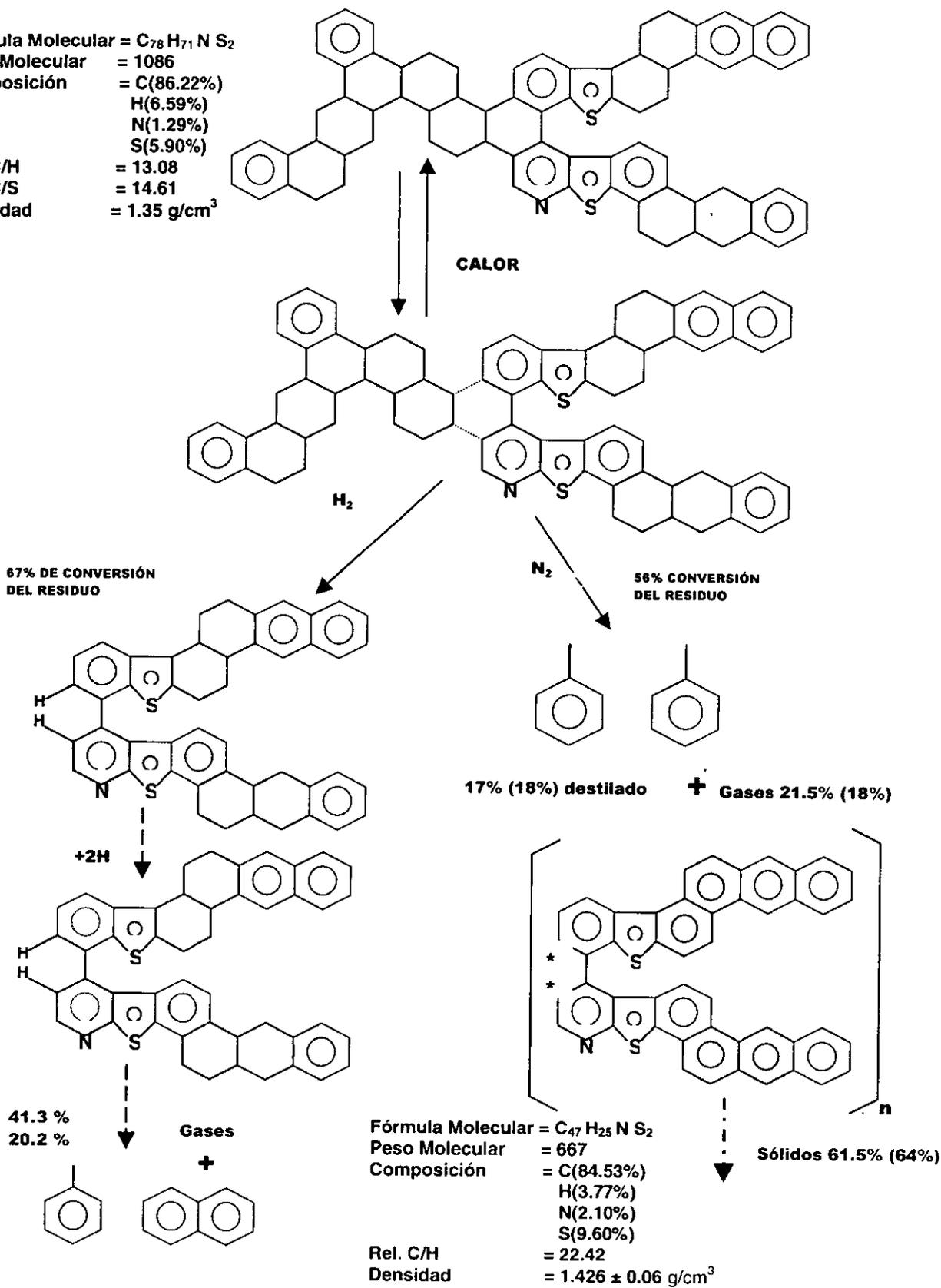


Figura 10. Mecanismo de hidrodeseintegración propuesta por Sanford para dos tipos de atmósferas reaccionantes con H₂ y con N₂, 1993⁽³²⁾.

1.5 PROCESOS DE HIDRODESINTEGRACIÓN POR EL TIPO DE SISTEMA REACCIONANTE

De acuerdo al tipo de sistema reaccionante, los procesos de hidrodeseintegración se dividen en tres grupos:

1.5.1 LECHO CATALÍTICO FIJO

Han sido utilizados extensivamente para producir combustibles bajos en azufre o como pretratamiento para las unidades de desintegración térmica o catalítica. Este proceso utiliza lechos catalíticos fijos, típicamente opera a moderadas o elevadas presiones parciales de hidrógeno para los procesos que contienen elevadas cantidades de metales, azufre y nitrógeno, ejemplos de estos procesos para el mejoramiento de este tipo de cargas residuales son: el proceso HYVAHL-F⁽³³⁾ (Hidrotratamiento de residuos de vacío y atmosféricos con lecho catalítico fijo), RDS (hidrodeseintegración de residuo) y VRDS⁽³⁴⁾ (hidrodeseintegración de residuo de vacío) diseñados por Chevron, HDM/HYCON (hidrodemetalización e hidrodeseintegración) diseñados por Shell, etc.

Existe otro grupo de tecnologías en lecho fijo las cuales se han utilizado tradicionalmente para hidrotratamiento de fracciones del petróleo y residuos, sin embargo, no han presentado avances sustanciales que las ubiquen en la línea de competencia de las anteriormente mencionadas. Entre estas tecnologías se encuentran RCD Unionfining, UOP; RCD Unibon, UOP; Residfining, Exxon; Unicracking, Unocal; ABC, Chiyoda Corp. y MAKFining, Kellogg.

A continuación en la Tabla 9 se pueden apreciar las condiciones a las cuales operan estos sistemas.

CARACTERÍSTICAS	LECHO FIJO
Ni y V máximo en la alimentación, ppm.	190
Presión kg/cm ² .	100-200
Temperatura °C.	380-420
LHSV h ⁻¹ .	0.1-0.5
Operabilidad	BUENA
Conversión máxima, %peso.	50-70
Consumo de hidrógeno m ³ /B.	41
Tamaño del catalizador mm.	~1.2x3
Volumen del catalizador en el reactor. %volumen.	~60

Tabla 9 Características más importantes de los sistemas de Lecho Fijo^(33,34).

La mayoría de los procesos de hidrodesintegración e hidrotratamiento poseen reactores con lechos catalíticos fijos a través de los cuales fluye la carga en combinación con el hidrógeno. En este tipo de sistema debe ponerse fuera de operación cuando la actividad catalítica ha disminuido al mínimo. Puede contarse con un reactor adicional para permitir una operación continua, mientras el otro reactor es descargado y cargado con catalizador nuevo o en su caso regenerado. Mediante este proceso se producen fracciones destilables, tales como gasolinas y diesel, además de gas LP y gasóleo.

La gasolina y el diesel son hidrotratados al igual que los productos de destilación primaria, con el objeto de eliminar azufre y demás contaminantes. El gasóleo producido se envía como carga a la planta de desintegración catalítica para su conversión a gasolina y otros productos. La interrupción en la operación de un reactor con lecho fijo es motivada principalmente por la disminución de la actividad catalítica o por el incremento de la caída de presión.

1.5.2 FASE SEMIFLUIDA O SLURRY

Este proceso es utilizado para desintegrar residuos empleando un catalizador, al cual comúnmente se le llama aditivo, generalmente de carbón mineral impregnado con sulfuros de fierro u otras sales metálicas, este catalizador se encuentra suspendido y al ponerse en contacto con la carga atraviesan el lecho en forma descendente, por lo que el tipo de sistema reaccionante es de lecho suspendido o slurry. En el interior del reactor se lleva a cabo una operación gas—líquido—sólido, en la cual el aditivo es fluidizado (a expansión total) debido al movimiento combinado del gas y del líquido⁽³⁵⁾. El tamaño promedio de la partícula sólida del aditivo es mucho más pequeño que el de cualquier otro catalizador de hidrodesintegración buscando como resultado un incremento en el área superficial específica y una inhibición en la formación de coque.

El mecanismo de hidroconversión en el proceso de fase semifluida se puede concebir como una desintegración térmica la cual genera radicales libres de moléculas como los asfaltenos, maltenos o resinas, seguida de una hidrogenación de estos radicales, donde la elevada dispersión del catalizador favorece la rápida estabilización de los radicales libres previniendo la formación de coque y reacciones indeseables de polimerización.

Para este proceso se obtienen volúmenes importantes de gasolina, querosina, diesel y gasóleo. Las fracciones de gasolina, turbosina y diesel obtenidas por este proceso se combinan con las mismas fracciones procedentes de la destilación primaria para tratarse en su respectiva unidad hidrotratadora, a fin de eliminar azufre y otros contaminantes.

El más importante licenciador de este tipo de proceso es Petro-CANADA el cual posee los derechos del proceso CANMET el cual cubre las características arriba mencionadas ⁽³⁶⁾.

En la Tabla 10 se pueden apreciar las condiciones a las cuales opera este sistema.

CARACTERÍSTICAS	FASE SEMIFLUIDA O SLURRY
Ni y V máximo en la alimentación, ppm.	800
Presión, kg/cm^2 .	100-180
Temperatura, °C.	340-430
Operabilidad	BUENA
Consumo de hidrógeno, m^3/B	39
Conversión máxima, %peso.	93
Tamaño del catalizador, mm.	~0.002
Volumen del catalizador en el reactor. %volumen	~1

Tabla 10. Características más importantes de los sistemas de Fase Semifluida⁽³⁵⁻³⁶⁾.

1.5.3 LECHO CATALÍTICO EBULLENTE

El proceso H-Oil se encarga de maximizar la conversión de cargas pesadas de petróleo a productos ligeros. Este proceso fue diseñado para operar con alta severidad para lograr la máxima producción de destilados ligeros valiosos (gasolina, diesel, etc.) y la mínima de combustibles pesados (combustóleos). El corazón de la unidad H-Oil es el reactor de lecho ebullente (RLE) en el cual no existe una caída de presión, donde se genera una baja propagación de la temperatura en el lecho y la actividad catalítica se mantiene constante⁽³⁷⁾. La carga está constituida de una mezcla de grandes moléculas hidrocarbonadas, metales, sulfuros y muchos otros materiales no deseables. El catalizador se suspende gracias a la velocidad del flujo ascendente del fluido de la carga y el gas hidrógeno que atraviesa el lecho suspendido en forma de burbujas.

El remplazo del catalizador se ajusta de acuerdo a las propiedades de la carga o de acuerdo a

los requerimientos de calidad y se hace de manera continua durante toda la operación de la unidad. El producto no convertido es recirculado con una pequeña cantidad de diluyente (gasóleo) para mejorar su fluidización.

Por medio de este proceso se obtiene gas LP, gasolina, kerosina, diesel y gasóleos. En la Tabla 11 se pueden apreciar las condiciones a las cuales opera este sistema.

CARACTERÍSTICAS	LECHO EBULLENTE
Ni y V máximo en la alimentación, ppm.	290
Presión, kg/cm^2 .	100-210
Temperatura, °C.	415-430
LHSV, h^{-1} .	0.5-1.5
Operabilidad	BUENA
Consumo de hidrógeno, m^3/B .	39
Conversión máxima, %peso.	55-80
Tamaño del catalizador, mm.	0.8x3
Volumen del catalizador en el reactor, %volumen.	~40

Tabla 11. Características más importantes involucradas en los sistemas de Lecho Ebulente.

Nuestro estudio se ve enfocado hacia este tipo de sistemas pero no hay que descartar los otros procesos que presentan características similares en cuanto a tratamiento. Durante 1969-1970 PEMEX construyó una unidad H-Oil en la refinería "Ing Antonio M. Amor" de Salamanca Gto. Esta unidad fue diseñada para procesar 25,000 BPD, pero actualmente trabaja a una capacidad promedio de 18,500 BPD debido a los problemas de operación que continuamente presenta como es la gran cantidad de sedimentos que se forman ya que en parte se debe a que los catalizadores empleados no fueron diseñados para procesar residuales tan pesados como los que se obtienen de la refinación de mezclas de crudos Maya/Istmo en razones de 40-60% vol. Consciente PEMEX que el proceso de hidrodésintegración de residuales representa una opción económica rentable⁽⁶²⁾ para el aprovechamiento de estas corrientes, en 1997 construyó otra unidad H-Oil en la refinería "Miguel Hidalgo" de Tula, Hgo, con capacidad de 50,000 BPD.

Lamentablemente, desde el inicio de su operación ha presentado problemas debido a la gran producción de sedimentos rebasando, incluso las expectativas más pesimistas. Es por tanto necesario ofrecer una metodología que permita de manera confiable y con un alto grado de certidumbre la discriminación de catalizadores de hidrodesintegración con tecnología mejorada y que permitan hacer frente a esta problemática de operación en las unidades de H-Oil.

Las diferentes características de los residuales obtenidos a partir de los crudos ligeros y pesados mexicanos así como el que se obtiene de la mezcla de ambos en una proporción 40/60 Maya/Istmo se muestran en la Tabla 12.

ANÁLISIS PARA LA ALIMENTACIÓN A LA UNIDAD H-OIL INDUSTRIAL

	MAYA	ISTMO	MEZCLA
Crudo a refinería, %vol.	40	60	100
Fracción de residuo de vacío, %vol.	34	14	
Composición de residuo de vacío para la Alimentación de H-Oil.	62	38	100
TPB Corte de ebullición, °C.	538	538	538
Contenido de residuo, %vol.	95	95	95
Gravedad, °API	0.1	3.9	1.5
Gravedad específica	1.07	1.04	1.06
Carbón, %peso.	ND	ND	84.12
Hidrógeno, %peso.	ND	ND	9.67
Nitrógeno, %peso.	0.66	0.75	0.70
Azufre, %peso.	5.54	3.3	4.71
Oxígeno, %peso.	ND	ND	0.80
Níquel, ppm.	54	42	50
Vanadio, ppm.	250	110	198
Carbón Conradson, %peso.	29.8	24.4	27.8
Insolubles en C ₇ , %peso.	ND	ND	21.3
Viscosidad SFS @ 98.9°C	120,000	1,450	11,000
SFS @ 148°C	ND	ND	ND

ND No determinado

Tabla 12. Características de los residuos obtenidos de los crudos Maya e Istmo y la mezcla Maya/Istmo 60/40 % vol.

1.6 UNIDAD H-OIL

El proceso H-Oil es simple en apariencia debido a la escasa cantidad de equipos que utiliza, su operación se basa en el tipo de reactor que emplea bajo condiciones severas de presión y temperatura, llamado reactor de lecho ebullente, siendo sus licenciadores TEXACO Development Corporation y HRI Inc.⁽³⁹⁾. El volumen de gasóleo producido por medio del proceso H-Oil es de orden de 22.1%vol. y esta fracción, al igual que el gasóleo pesado primario y el gasóleo de vacío sirven de carga a la planta de desintegración catalítica para la producción de gasolina⁽⁴⁰⁾.

La carga al proceso H-Oil esta principalmente formado por el residuo de vacío del petróleo, que es mezclado con el residuo agotado producto del mismo proceso H-Oil, como se ilustra en la Figura 11. La carga pasa a través de un calentador a fuego directo BA-2 y se une a esta corriente, el hidrógeno de recirculación previamente calentado por medio de un calentador a fuego directo BA-1, esta mezcla alimenta a un primer reactor por su parte inferior, donde el flujo ascendente expande el lecho catalítico hasta aproximadamente 50% de su volumen. Después abandona el primer reactor y el efluente pasa, de la misma manera, por el segundo reactor⁽³⁹⁾.

Para asegurar un lecho con mezclado perfecto, el líquido dentro de los reactores se recircula internamente de la parte superior a la parte inferior del lecho catalítico, la mezcla líquido vapor del efluente del último reactor se separa en una torre de separación en una corriente de vapor y otra de producto líquido. La corriente de vapor es enfriada y los hidrocarburos ligeros son separados del gas hidrógeno y gas amargo con el separador FA-1, después en DA-1 el hidrógeno es separado del gas amargo y comprimido para ser recirculado al sistema. El producto líquido pasa a través de una serie de separadores a fin de recuperar el gas LP. La corriente líquida se envía a fraccionamiento atmosférico y de vacío, obteniendo de esta manera, gasolina y destilados intermedios, así como gasóleo. El residuo agotado es recirculado al sistema para una mayor conversión^(40,41).

En los reactores H-Oil, la caída de presión a través del lecho es muy baja. Los reactores operan con una adición continua de catalizador fresco, así como con la eliminación continua de catalizador gastado. Después de cierto tiempo de operación el catalizador alcanza una condición de equilibrio, la cual permite controlar la calidad del producto. La actividad catalítica dentro del reactor y el retomezclado son prácticamente constantes y el paro de la unidad por estos motivos no existe.

Los catalizadores para el lecho ebullente han sido desarrollados con un tamaño, forma, densidad y resistencia mecánica definida de acuerdo a las características de la carga y el proceso, con el fin de que en el reactor se obtenga un equilibrio. Es decir, el catalizador fresco que entra al reactor tiene la densidad más baja y la actividad más grande y por lo tanto, permite obtener una conversión más alta con la consecuente formación de coque en su superficie y una rápida retención de metales. De esta manera, el catalizador va ganando peso y perdiendo actividad, por lo que se va desplazando en dirección contraria al flujo de hidrocarburos que han reaccionado y que salen por la parte superior del reactor^(41, 23).

El catalizador de mayor densidad se desplazará hacia el fondo y será retirado del sistema de reacción. Ya que para obtener este equilibrio entre las zonas de reacción se depende principalmente del catalizador, es muy importante que este se encuentre en las condiciones que se establecieron en su diseño, esto es, respetando su forma y tamaño⁽⁴²⁾. De ahí que la aplicación de un catalizador fraccionado y con finos no puede ser aprovechado íntegramente en el sistema de reacción, desperdiciándose una gran cantidad del mismo y que irremediablemente quedará retenida en los sistemas del tren de separación provocando problemas en las bombas y otros equipos.

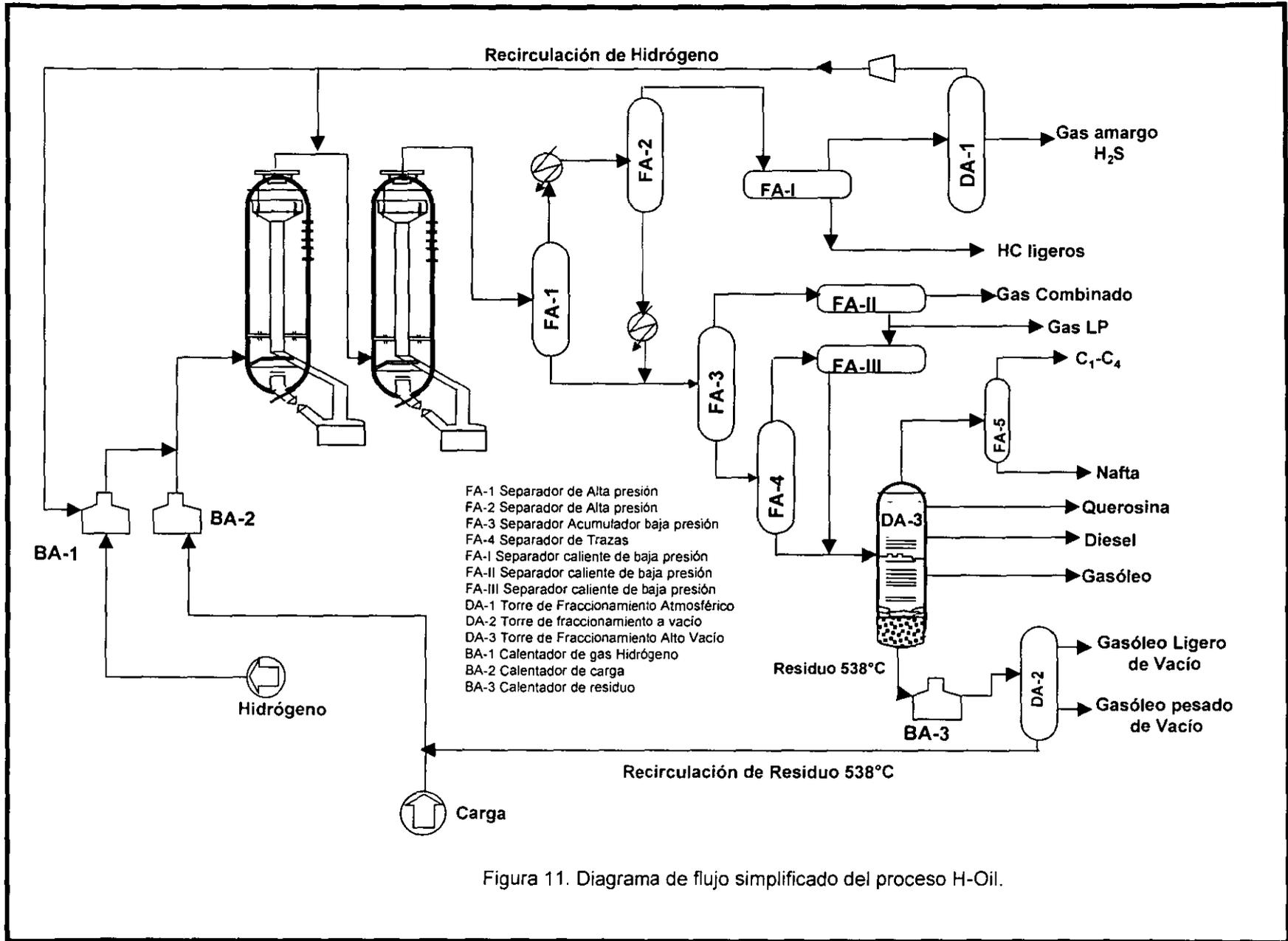
En la Figura 12 se muestra el diagrama de un reactor de lecho ebullente, el gas hidrógeno y carga líquida es introducida por el fondo del reactor, donde el flujo asciende a través de la cama del catalizador expandido; el hidrógeno, los vapores de hidrocarburos y productos líquidos salen por la parte superior del reactor. Las condiciones de típicas de operación son 415-430°C y la velocidad espacial promedio es 0.1 - 1.5 h⁻¹, la presión parcial del hidrógeno es seleccionada dependiendo de la calidad deseada del producto, pero esta puede encontrarse en el rango de 153-180 kg/cm² para que el hidrógeno pueda tener efectividad.

Este tipo de reactor ha sido totalmente satisfactorio en el procesamiento de residuos y cargas pesadas, por las siguientes razones: el lecho ebullente no es obstruido por los sólidos en la alimentación, el líquido reciclado genera un buen mezclado dentro del reactor, el mezclado garantiza que los gradientes de temperatura sean minimizados, la operación isotérmica de este reactor es muy importante porque las reacciones de hidrogenación son totalmente exotérmicas (en comparación con las reacciones de desintegración que son endotérmicas), el catalizador puede ser adicionado y extraído continuamente, permitiendo un largo periodo de operación.

El papel del catalizador es importante en la operabilidad del proceso, visto desde el punto químico o físico, los principales pasos de un proceso catalítico son la difusión, adsorción, desorción y difusión de productos.

La importancia de la transferencia de masa depende de la relación de ésta y de las reacciones químicas, debido a que son complejas e involucran: desintegración térmica, demetalización, desulfurización, denitrogenación e hidrogenación, así como también reacciones de dealquilación y condensación. Estas reacciones pueden ser toleradas en cierto grado, pero una aceleración de las mismas inducen a la formación de coque, polímeros pesados y la precipitación de asfaltenos.

Lo que la fluidificación⁽⁴³⁾ ofrece es una operación continua en condiciones que no sería posible mantenerla de otra manera. Esto simplifica la reacción de descomposición térmica catalítica⁽⁴⁴⁾.



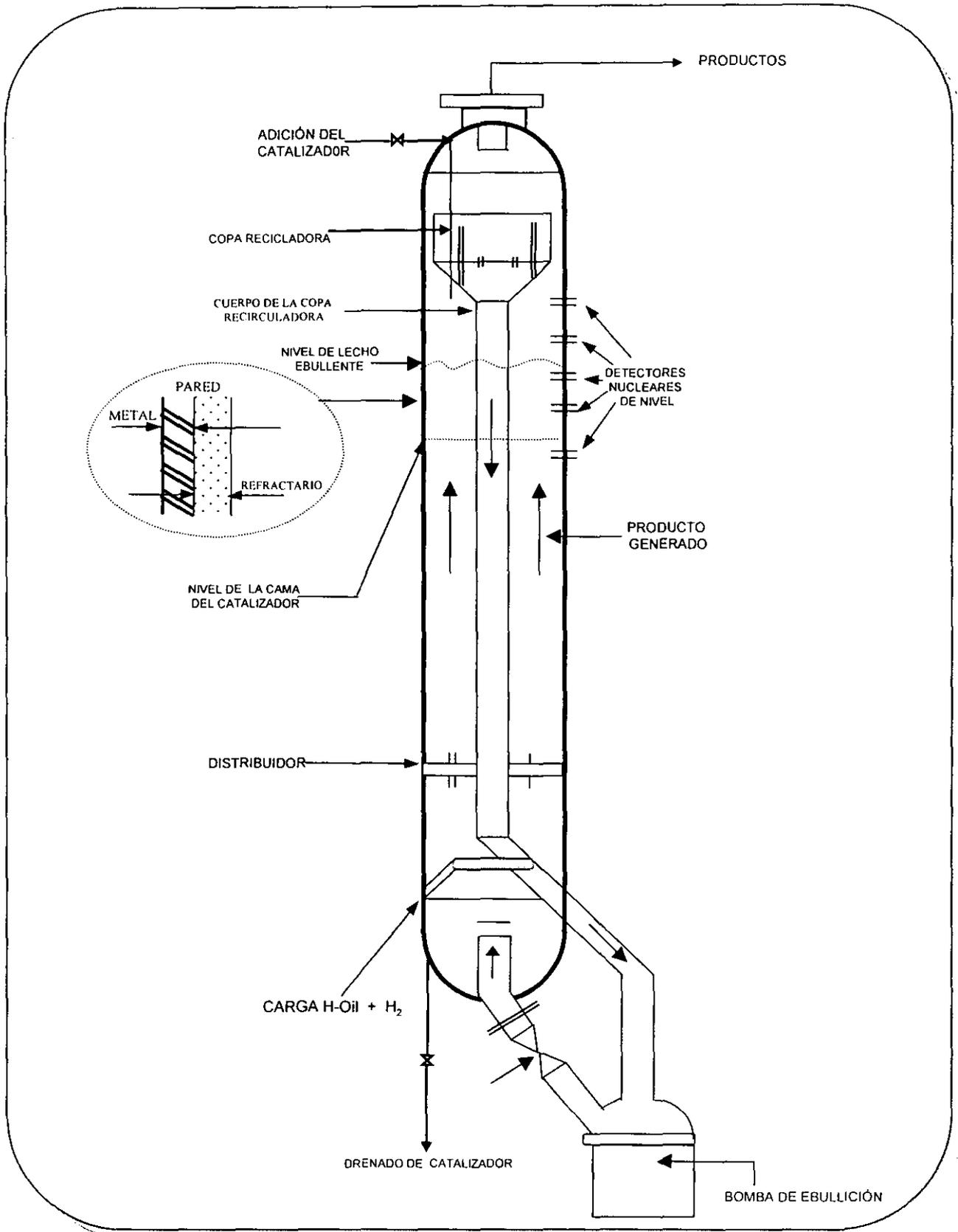


Figura 12. Reactor de lecho ebullente para el proceso H-Oil.

1.7 CATALIZADORES

1.7.1 CATALIZADORES DE HIDRODESINTEGRACIÓN

Los catalizadores convencionales empleados para la hidrodésintegración de residuales son de tipo heterogéneo y deben contar con una forma geométrica bien definida, propiedades físicas y químicas específicas con alta actividad catalítica para llevar a cabo las principales reacciones que corresponden a la etapa de hidrot ratamiento como son hidrogenación, hidrodealquilación, ruptura de compuestos cíclicos, etc., y a las reacciones de hidrogenólisis como hidrodésulfuración, hidrodénitrogenación e hidrodemetalización. Para que estas reacciones se lleven a cabo en forma simultánea, se requiere que el sistema opere bajo condiciones severas de presión y temperatura en presencia de un catalizador formulado a base de elementos del grupo VIB y VIII B de la tabla periódica, soportados en un óxido refractario del tipo de $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ con propiedades específicas de densidad, resistencia térmica y mecánica, así como propiedades diseñadas para beneficiar tanto el efecto catalítico de los agentes como para reducir los efectos de desactivación y generación de sedimentos, optimizando así los rendimientos de las fracciones de destilados, por lo que, la actividad del catalizador se relaciona con factores tales como la naturaleza de las materias primas (reactivos y soportes) y al método de preparación y activación del mismo.

En cuanto a la integración de los agentes metálicos (fase activa), éstos pueden incorporarse durante la etapa de preparación del soporte ó bien, emplear el método de impregnación sobre de una base de alúmina con una solución que contiene los metales activos (Mo ó W) y promotores de dispersión (Ni, Co). Empleando la técnica de co-impregnación, se desea obtener una solución que sea estable y que permita la integración simultánea de los metales mediante la formación de heteropolícompuestos de alta solubilidad, a través del empleo de agentes estabilizantes como los ácidos minerales HNO_3 , H_3PO_4 , etc., o los ácidos orgánicos como ácido acético, ácido cítrico, etc., o el uso de peróxido de hidrógeno o aminas, dependiendo del tipo de solución que se esta manejando. Las más comunes combinaciones de elementos activos en catalizadores de hidrodésintegración son CoMo, NiMo y NiW. El empleo de estos varía de acuerdo a las aplicaciones y diseños de actividad y selectividad que sean requeridos, por ejemplo los catalizadores con una formulación a base de CoMo, son excelentes para reacciones de HDS pero son menos activos en reacciones de HDN e hidrogenación de aromáticos, por otro lado, el uso de este tipo de catalizadores presenta un bajo consumo de hidrógeno. Por el contrario los catalizadores con elementos activos NiMo presentan una buena HDN e hidrogenación de aromáticos con un consecuente de mayor consumo de hidrógeno, este tipo de catalizadores es empleado para el tratamiento de alimentaciones pesadas como ligeras.

Los catalizadores que presentan en su parte activa NiW presentan una alta actividad para la hidrogenación de aromáticos, de igual forma presentan una gran eficiencia en la hidrodeseintegración de residuales pero se ven limitados por su elevado costo, con respecto a los catalizadores de HDT (hidrotratamiento). En los catalizadores de H-Oil representa un punto muy importante para su selección ya que se realiza una reposición diaria del catalizador gastado.

La interacción de las especies con el soporte es de gran importancia, la dispersión de la fase activa, se ve notablemente modificada cuando ésta se deposita sobre soportes de diferente naturaleza, se ha demostrado la posible influencia tanto química (en la reacción entre la fase activa y la superficie del soporte), como física (fijación temporal de la fase activa), que ciertos soportes ejercen sobre los compuestos activos depositados en su superficie, las principales características^(45,48) del catalizador para el proceso de hidrodeseintegración se muestran en la Tabla 13.

PROPIEDAD	CATALIZADOR COMERCIAL
Área superficial, m ² /g	180
Vol. De poro, cm ³ /g	0.75
Diámetro de poro promedio, Å	166
Distribución de volumen de poro, %	
< 100 Å	8.10
100-200 Å	59.23
200-1000 Å	10.65
1000-5000 Å	15.12
>5000 Å	8.36
Densidad compacta, g/cm ³	0.64
Resistencia a la fractura, kg/partícula	1.60
Molibdeno, % peso	8.8
Níquel, % peso	2.4

Tabla 13. Caracterización de propiedades del catalizador comercial de hidrodeseintegración.

La forma de preparación del soporte influye considerablemente sobre la actividad del catalizador, ya que representa un centro activo que promueve las reacciones de hidrodeseintegración e hidrotratamiento, además, debe de tenerse especial cuidado en la temperatura de calcinación a la que se somete el catalizador debido a que las alúminas

cambian su forma alotrópica transformándose a otras formas cristalinas, por lo que comúnmente son denominadas alúminas de transición. Las alúminas de transición son utilizadas como soportes catalíticos debido a sus propiedades superficiales como área específica relativamente alta ($>250 \text{ m}^2/\text{g}$), considerable porosidad ($1 \text{ g}/\text{cm}^3$) y alta estabilidad térmica ($\sim 500^\circ\text{C}$)⁽⁵⁰⁾.

Catalizadores preparados a base de un soporte de alúmina modificada con silica se han desarrollado y son empleados en varias unidades comerciales, los catalizadores modificados con silica poseen propiedades catalíticas únicas que pueden ser atribuibles a la diferencia estructural de los silicoaluminatos. Los catalizadores de hidrodeseintegración pueden contener componentes de acidez adicional, tales como zeolitas o mezclas de sílice-alúmina que promueven la desintegración⁽⁴⁴⁾.

Por otra parte existe la posibilidad de utilizar carbón como soporte debido a que ofrece la ventaja de que todo el metal presente en estado precursor pueda ser convertido cuantitativamente a su forma sulfurada. Sin embargo, el soporte de carbón presenta una elevada cantidad de microporos y unas propiedades mecánicas considerablemente inferiores a las de la alúmina. Una posibilidad que se ha estudiado es la de recubrir la superficie de la alúmina con una capa de carbón previa a la impregnación, lo que representa una ventaja adicional de los catalizadores depositados sobre carbón⁽⁴⁷⁾ que los hace particularmente atractivos para el procesamiento de cargas pesadas debido a su mayor resistencia al envenenamiento por lograr una deposición de la fase activa sobre el soporte de una forma más compleja. Parece ser que las interacciones precursor-soporte desempeñan un papel fundamental frente a las interacciones metal-soporte⁽⁵²⁾.

Para el proceso de Hidrodeseintegración es preciso encontrar catalizadores que poseen características superiores como son: buena resistencia a la atrición y trituración⁽⁴¹⁾, porque la pérdida de material origina varios inconvenientes entre los que cabe destacar el aumento de la caída de presión, en el tren de separación posteriores al reactor y en las bombas ebulantes, cambio en la distribución del sólido en el interior del reactor, formación de coque y sedimentos. Los catalizadores deben también presentar resistencia al impacto, para evitar su deterioro durante la carga del reactor, las propiedades de volumen de poro, distribución del volumen de poro preferentemente bimodal con mayor población de macroporos representa un papel importante debido a que el tamaño de molécula presentes en los residuos son complejas tanto en forma como en tamaño⁽²¹⁾.

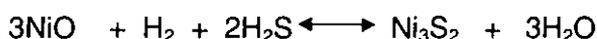
Con el desarrollo de nuevas tecnologías es necesario que se obtengan catalizadores que ofrezcan las siguientes características:

- Mejor diseño de las propiedades y mecánicas que beneficien el:
 - Incremento en la actividad catalítica
 - Bajos niveles de sedimentos totales.
 - Mayor estabilidad catalítica
 - Menor velocidad de desactivación por envenenamiento con metales.

1.7.2 ACTIVACIÓN DE LA FASE METÁLICA MEDIANTE SULFHIDRACIÓN.

La etapa de sulfhidración tiene como objetivo básico lograr la actividad óptima en el catalizador de tal forma que se alcancen altos niveles de hidrodeseintegración y se tengan ciclos de operación prolongados, para esto se requiere convertir los óxidos metálicos de Mo, Ni y/o Co, (estado inactivo) a sulfuros metálicos (estado activo).

Los métodos de sulfhidración se realizarán de acuerdo al contenido de metales con centros activos y área superficial de los catalizadores, es así que, los compuestos usados como agentes sulfhidrantes deberán ser compuestos que disponga fácilmente y liberen una cantidad alta de azufre a temperaturas superiores a los 230°C. Las reacciones características en la etapa de sulfhidración son:



La presencia de ácido sulfhídrico o un agente sulfhidrante favorecen la conversión, esta etapa debe efectuarse con hidrógeno para generar la separación del oxígeno (óxidos) y formar agua, de lo contrario se tiende a la generación de óxidos menores o metales puros, los que difícilmente son convertidos a sulfuros; la eliminación del agua y calor son requeridos ya que pueden causar una distribución no adecuada de los sulfuros o afectar al soporte catalítico. Deberá tenerse un especial control de las condiciones de operación para asegurar una buena actividad, estabilidad y selectividad además de prolongar la vida del catalizador^(23,29,54).

La elección del método de sulfhidración se realiza basándose en criterios de costo, disponibilidad, facilidad de uso y seguridad para realizarla.

1.7.3 SULFHIDRACIÓN CON CARGA NORMAL Y AGENTE SULFHIDRANTE.

La facilidad de uso esta asociada con la facilidad del agente sulfhidrante para activar el catalizador. Los parámetros que se usan para medir esta facilidad de uso son: temperatura de descomposición, calor de reacción y consumo de hidrógeno.

Para niveles de microrreacción la sulfhidración se realiza utilizando lamisma carga ya que con la presencia de ácido sulfhídrico favorece la conversión de las especies oxidadas a sulfuros, considerando las variables adecuadas. En planta piloto los catalizadores se someten a la sulfhidración utilizando una corriente de hidrocarburo amargo, en este caso se emplea nafta contaminada que contiene el 0.75% peso de azufre a partir de disulfuro de carbono como fuente de azufre⁽⁵⁴⁾.

1.8 DESACTIVACIÓN DEL CATALIZADOR.

Las causas de la desactivación de los catalizadores son tan diversas como las reacciones químicas que se desean catalizar, y pueden dividirse entre las de origen físico y las de origen químico. Puede suceder que, bajo las condiciones del proceso el catalizador “envejezca” perdiendo área superficial. Esto podría deberse a la sinterización que es la reacción de los metales activos con el soporte formando un compuesto inactivo a las reacciones de hidrodeseintegración e hidrotratamiento⁽⁵⁶⁾. El efecto de las reacciones colaterales puede ser la reducción de la actividad del catalizador a través del “ensuciamiento” de su superficie. El ensuciamiento del catalizador es debido a la formación de residuos carbonosos (coque) con un déficit de Hidrógeno depositados en la superficie del catalizador usualmente en reacciones que involucra procesos con cargas pesadas. El coque formado en el catalizador físicamente bloquea el acceso de los reactantes hacia el sitio activo en la cubierta, generando primeramente la desactivación. Esta situación se designa como envenenamiento, y es el resultado de la fuerte quimisorción de este tipo de impurezas en la superficie del catalizador provocando el bloqueo del acceso de los reactantes al sitio activo.

Una medición cuantitativa de la desactivación se puede hacer mediante la comparación de lo datos obtenidos de un catalizador desactivado y el correspondiente catalizador fresco. Estos datos pueden ser los siguientes⁽²³⁾:

- Temperatura requerida para cierta conversión de las cargas.
- Conversión obtenida para una cierta temperatura y velocidad espacial.

1.9 FORMACIÓN DE SEDIMENTOS.

Una de las dificultades en el tratamiento de crudos pesados o residuos es la formación de sustancias carbonosas insolubles llamadas sedimentos, si los niveles de producción de estas sustancias no son controlados apropiadamente causan problemas en el funcionamiento de las unidades del proceso, así como en el nivel de conversión en el reactor. Los sedimentos son susceptibles de acumularse en los equipos del proceso principalmente en el fondo del reactor, generando problemas de operabilidad, la formación de sedimentos depende del nivel de conversión, por lo tanto si se desea un mayor nivel de conversión se obtendrá un mayor nivel de formación de sedimentos, lo que hace que se dificulte la toma de decisiones.

El nivel de sedimentos es quizá el principal problema que se presenta cuando se tratan cargas residuales. Desde el punto de vista del diseño de catalizadores para afrontar estos problemas Dai ⁽⁵⁷⁾ observó que la generación de sedimentos disminuye con el incremento de la meso y macroporosidad de los catalizadores, donde las condiciones de síntesis de los materiales que conforman el soporte afectan directamente en la porosidad. T. Ono ⁽⁵⁸⁾ de igual manera observó que la variación del pH en el momento de la preparación influye en las propiedades y mecánicas del catalizador, donde un efecto colateral es que la resistencia a la fractura de los extruidos disminuye con el incremento en la porosidad y volumen de poro del catalizador, hecho que no es favorable a los catalizadores de H-Oil.

Los factores que favorecen el incremento de sedimentos en las unidades de H-Oil son^(59,60,61):

- ◆ Un largo tiempo de residencia del catalizador en la unidad así, como la baja alimentación del catalizador, lo que lleva a la desactivación severa del catalizador por adsorción de metales coque y azufre en su superficie.
- ◆ Si el catalizador que entra al reactor se encuentra muy fraccionado y con algunos finos provoca que las moléculas de asfaltenos se unan a él formando grandes cúmulos de sedimento que salen junto con el flujo de producto. El tamaño más pequeño del catalizador favorece que no se alcance una densidad suficiente para seguir la dirección esperada de los catalizadores desactivados. En la Figura13 se muestran la representación esquemática de la formación de sedimentos a partir de partículas finas de catalizador.

- ◆ Catalizador con una baja actividad que permite la formación de compuestos insaturados permitiendo reacciones de polimerización, condensación y formación de componentes más pesados. Esto se provoca cuando la hidrogenación que promueve el catalizador no puede ser realizada sobre algunas de las moléculas más aromáticas, con lo que no alcanzan a ser hidrogenadas y por el contrario tienden a condensarse perdiendo hidrógeno. Estas moléculas se van uniando y polimerizando hasta formar grandes complejos insaturados de muy alta relación C/H, Figura 14. Estos compuestos son los sedimentos formados a partir de la condensación de fracciones de asfaltenos no hidrogenadas.

- ◆ Elevadas concentraciones de metales pesados, en especial Vanadio que se encuentra interactuando en moléculas como la porfirina. Este metal se encuentra en altas proporciones en la carga. Este metal sirve de núcleo en la formación de sedimentos, al no quedar anclado en la alúmina en la reacción de hidrometalización, por lo que forma compuestos organometálicos altamente insaturados. En las Figuras 15, se muestra el modelo de esta transformación.

- ◆ Una elevada temperatura en el reactor, así como una baja presión parcial de hidrógeno generando la pérdida de actividad en el catalizador.

- ◆ Variación en la temperatura de la corriente de la alimentación provocando la condensación de moléculas asfálticas.

- ◆ La variación de los perfiles de temperaturas en el lecho ebulente debido a una mala distribución y falta de mezclado.

Reacciones de Sinterización

- ❖ Alta atrición del catalizador a las condiciones de operación.
- ❖ Alta Sinterización del catalizador a las condiciones de operación

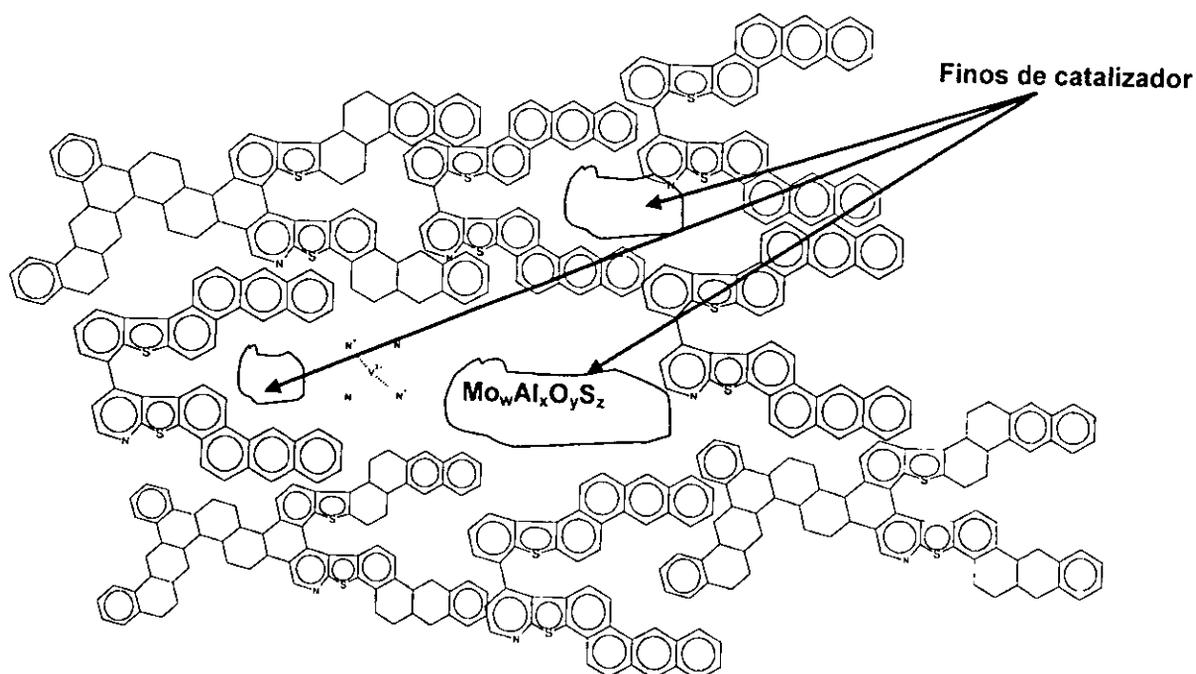
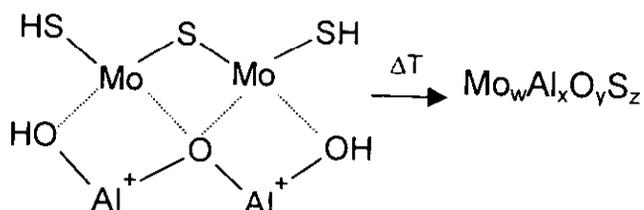


Figura 13. Representación esquemática de la formación de sedimentos a partir de partículas finas de catalizador.

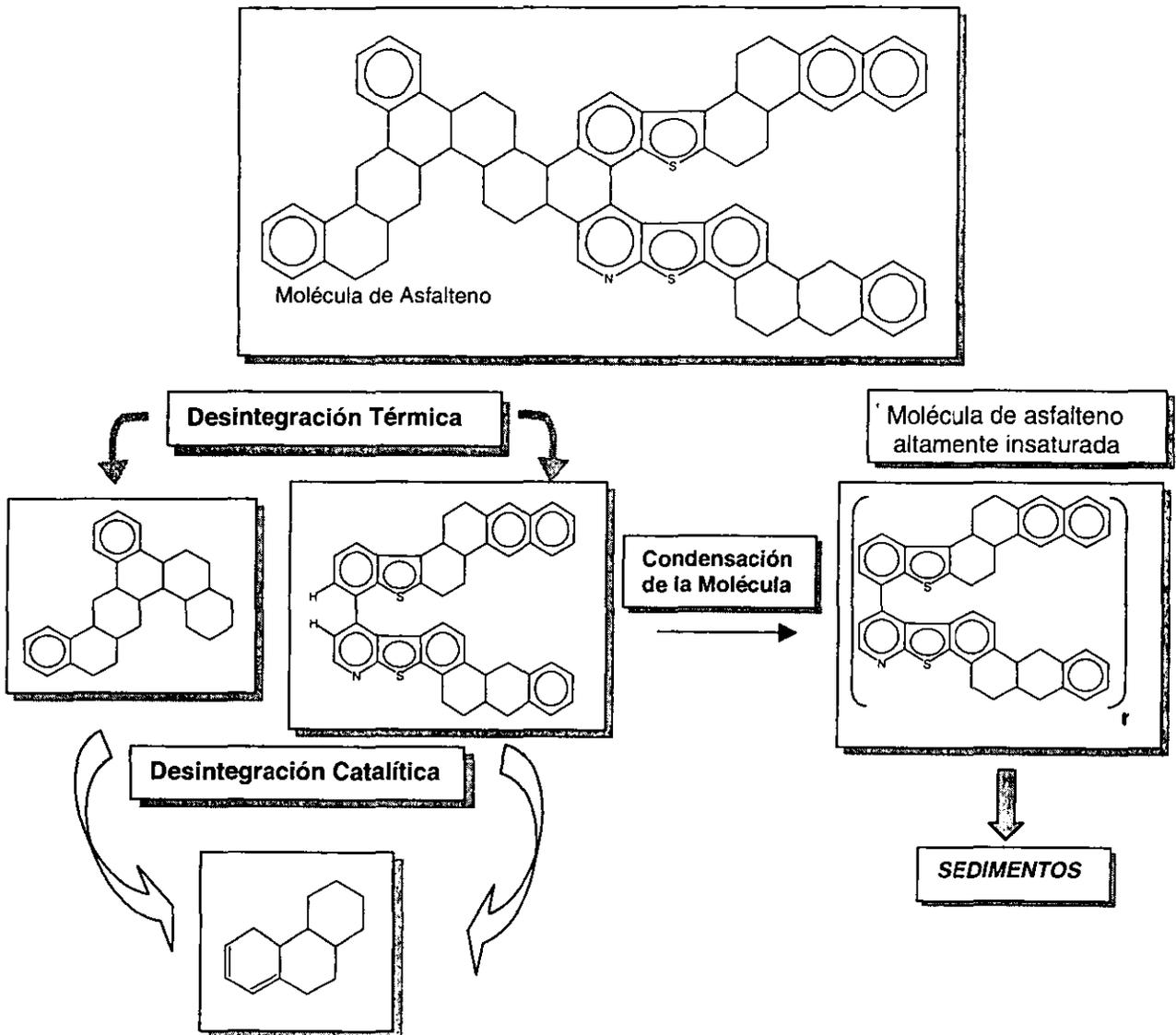
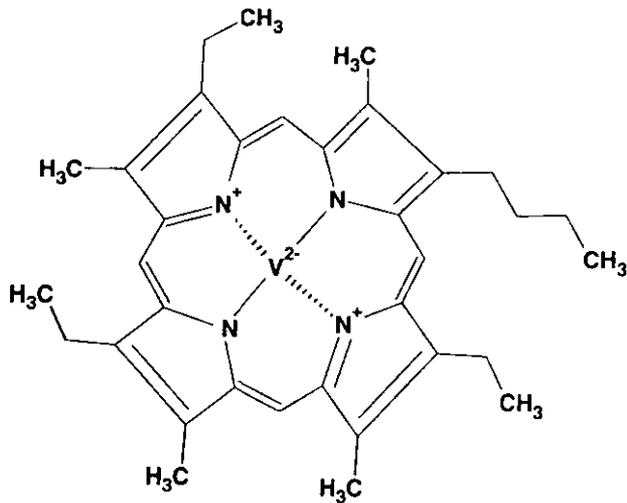


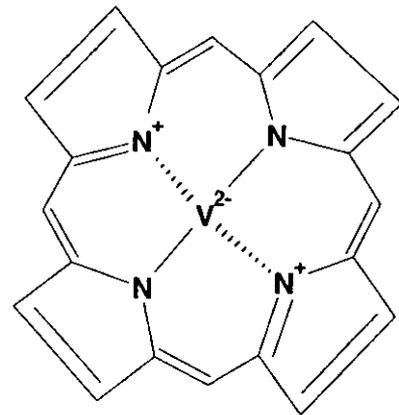
Figura 14. Modelo de formación de sedimentos a partir de asfaltenos.

Metalporfirina



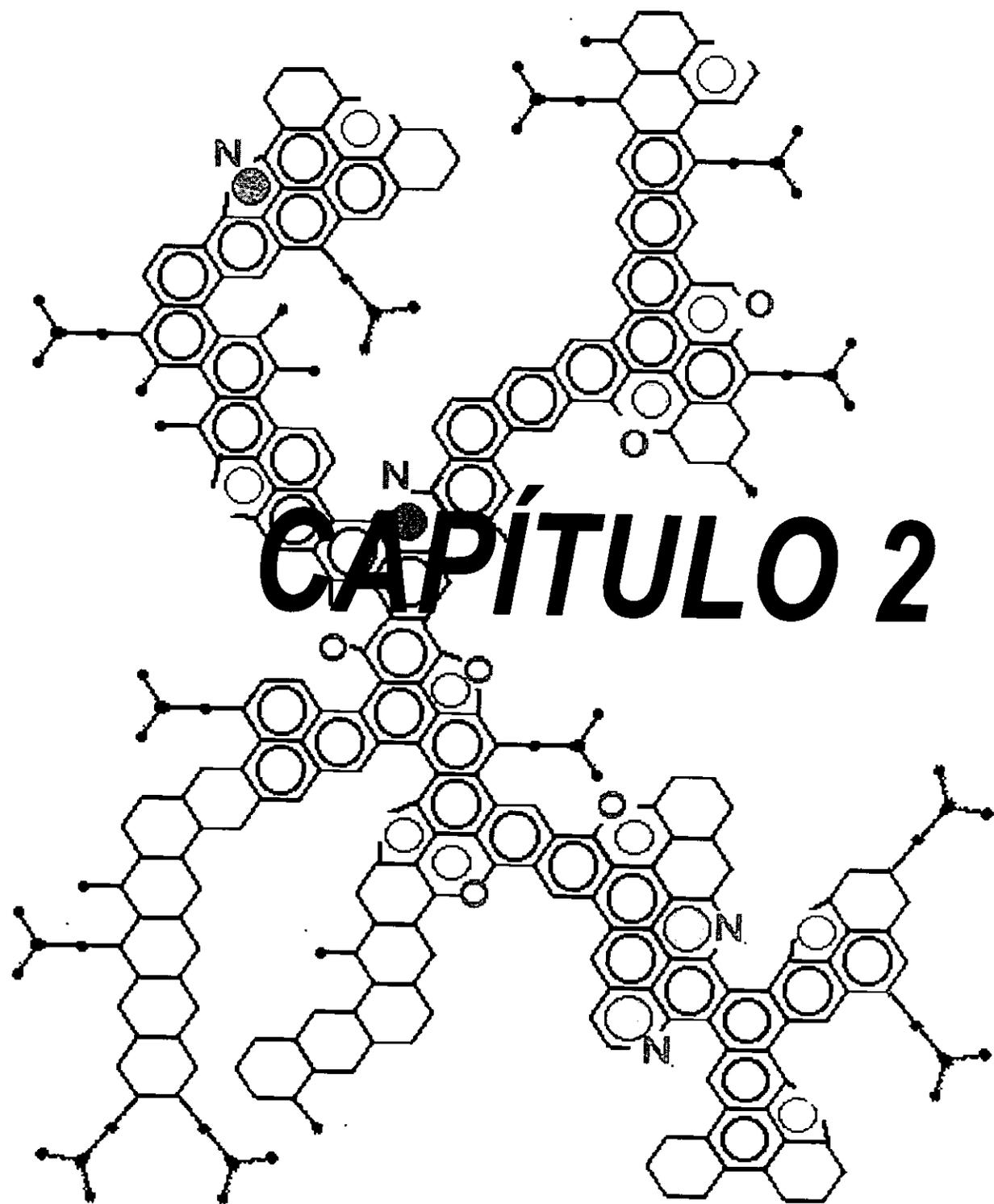
Fórmula Molecular = $C_{34}H_{40}N_4V$
 Peso Molecular = 555.6
 Composición = C(73.5%) H(7.3%)
 N(10.0%) V(9.2%)
 Relación C/H = 10.1

Sedimento



Formula Molecular = $C_{20}H_{12}N_4V$
 Peso Molecular = 359.3
 Composición = C(66.9%) H(3.4%)
 N(15.6%) V(14.2%)
 Relación C/H = 19.9

Figura 15. Formación de sedimentos a partir de metalporfirina.

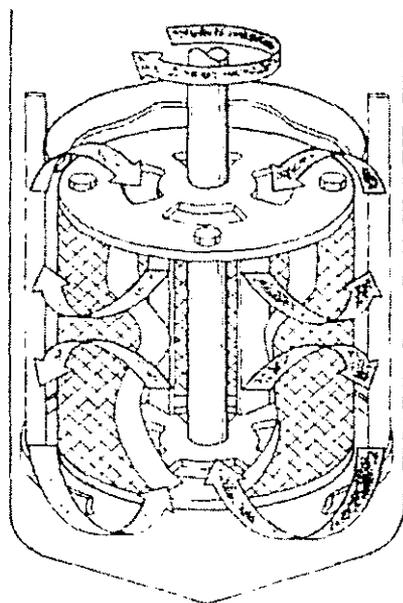


2. PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL PARA LA EVALUACIÓN DE CATALIZADORES DE HIDRODESINTEGRACIÓN DE RESIDUALES

2.1 PROCEDIMIENTO DE EVALUACIÓN GENERAL.

Los métodos que más se recomienda utilizar se pueden agrupar en dos categorías Fundamentales y Prácticos, los primeros están orientados hacia la búsqueda de las expresiones de velocidad de reacción, así como ciertos parámetros en las que se ven involucradas éstas, una vez que han sido determinados estos parámetros se pueden obtener la comparación entre diferentes catalizadores. En cambio para un caso de carácter práctico, el conocimiento preciso de los parámetros cinéticos no es tan determinante, es posible generar una metodología con información relevante y útil con efectos prácticos sobre todo en el caso donde se trabaja con mezclas multicomponentes como las fracciones del petróleo.

Los sistemas de reacción de las plantas de microrreacción y planta piloto están conformadas por un reactor de mezcla perfecta continuamente agitado (ó CSTR por sus siglas en inglés) tipo Robinson Mahoney ver Figura 16, con capacidad de 100ml y 1800 ml en operación por lotes y continua, respectivamente capaces de operar a condiciones similares a las de la unidad Industrial de hidrodesintegración de residuales (unidad H-Oil).



REACTOR PARR CSTR TIPO ROBINSON MAHONEY	
Reactivos	= Gas / líquido / Sólido
Capacidad	= 1800 ml
Presión máxima de operación	= 350 kg/cm ²
Temperatura máxima de operación	= 600 °C
Agitación	= 1500 r.p.m.
Material	= Al-318

Figura 16. Reactor de mezcla perfecta continuamente agitado tipo Robinson Mahoney.

Este consiste de un tanque con un sistema de agitación en el que hay un flujo continuo del material reaccionante y desde el cual continuamente es retirado el producto y el material que no ha reaccionado. La agitación del contenido es esencial a causa de la forma de estos recipientes (por ejemplo, cilindros cuyo diámetro es igual a su altura); si no fuera así, se crearía una corriente directa de fluido entre la entrada y la salida del recipiente y gran parte del volumen de éste sería un espacio muerto (sin circulación).

La característica importante de un reactor CSTR es la agitación. Una primera aproximación que describe más apropiadamente su funcionamiento se basa en la suposición de que su contenido está perfectamente mezclado. Como consecuencia de ello, la corriente del efluente de salida tiene la misma composición que el contenido lo cual muestra la diferencia importante entre el CSTR y el reactor tubular.

Una de las grandes ventajas de los CSTR es la facilidad con que se realiza el control de la temperatura. Los reactivos que entran al recipiente de inmediato entran a un gran volumen de fluido que ha reaccionado parcialmente y, debido a la agitación, no tienden a producirse zonas calientes.

Para el caso de la evaluación a nivel microrreacción en el reactor discontinuo los reactivos se introducen en el reactor, se mezclan, se deja que reaccionen por un tiempo determinado, y finalmente se descarga la mezcla resultante. Ésta es una operación no estacionaria en la que la composición de reactivos y productos va variando con el tiempo, aunque en cada instante es uniforme en todos los puntos del reactor.

El procedimiento de evaluación que se realiza mediante la metodología que a continuación se describe, está dividida en siete etapas.

- a) Cargado del catalizador, prueba de hermeticidad y corrección de fugas.
- b) Presulfhidración de las fases activas del catalizador.
- c) Alcance de vida media del catalizador mediante la operación a condiciones espaciales por un tiempo definido.

- d) Evaluación del catalizador.
- e) Paro normal de la unidad.
- f) Descargado del catalizador.
- g) Análisis de caracterización de los productos de reacción y del catalizador.

La caracterización de los catalizadores y productos líquidos de cada evaluación fue realizada en los laboratorios del Instituto Mexicano del Petróleo (IMP), donde se obtuvieron sus propiedades físicas y químicas, utilizando métodos estándares ASTM, ver Tabla 14, y métodos desarrollados en el propio Instituto. Las determinaciones realizadas a los productos líquidos fueron Peso Específico, Gravedad API, Carbón Conradson, Contenido de Asfaltenos, Sedimentos por Extracción y Sedimentos Totales, Relación C/H, Contenido de Azufre, Nitrógeno, Níquel, Vanadio y Destilación Simulada de alta temperatura.

Para el catalizador se realizaron los análisis de determinación de contenido metálico, carbón y estructura cristalina por Rayos-X, además de Área superficial, Tamaño de Poro y Distribución de Tamaño de Poro.

A fin de evaluar la Hidrodesintegración de los residuales se consideró la conversión de la fracción 538°C⁺, la selectividad y los rendimientos a los cortes de mayor valor comercial divididos según los siguientes rangos de temperatura de ebullición a condiciones estándar (1 atm y 25°C): Nafta (< 200°C), Kerosina (200-260°C), Diesel (260-350°C), Gasóleo (350-538°C), y Residuo (538°C⁺).

La actividad de los catalizadores a las reacciones de HDT se determinó según los niveles de Hidrodesulfuración, Hidrodesulfuración (HDS) y Hidrodemetalización (HDM) que se obtuvieron. Uno de los parámetros de evaluación más importante es el nivel de generación de sedimentos en el producto líquido y contenido de carbón depositado en el catalizador. Debido a que estos dos factores influyen determinantemente en el tiempo de vida del catalizador se evaluaron los mejores catalizadores para un tiempo de operación de 30 días en la unidad de evaluación piloto a fin de conocer el efecto de la formación de sedimentos y deposición de metal y carbón sobre el catalizador.

PROPIEDAD	MÉTODOS	UNIDADES
PRODUCTO LÍQUIDO		
Azufre total	IMP-QA-202	% peso
Carbón Conradson	ASTM D-189	% peso
Destilación simulada	ASTM D-2887	%peso vs Temp. °C.
Gravedad API°	ASTM D-287	API°
Insolubles en n-heptano	ASTM D-3279	% peso
Nitrógeno total	UOP-340	ppm
Nitrógeno básico	UOP-313	ppm
Níquel y Vanadio	I.C.P	ppm
Peso específico 204°C	ASTM C-4086	Adimensional
Relación C/H	IMP-QA-208	Adimensional
Sedimentos por extracción	ASTM D-473	% peso
Sedimentos totales	ASTM D-4870	% peso
Contenido de Asfaltenos	ASTM D-4124	% peso
CATALIZADOR FRESCO Y GASTADO		
Difracción de Rayos X	IMP-QA-801	u.a*
Área superficial	ASTM D-3663	m ² /g
Volumen de Poro	ASTM D-4284	cc/g
Níquel en Catalizador	IMP-QA-201	% peso
Vanadio en Catalizador	IMP-QA-206	% peso
Carbón en Catalizador	IMP-QA-207	% peso

* Unidades Arbitrarias.

Tabla 14. Métodos utilizados para la caracterización de los productos líquidos y sólidos de reacción.

2.2 SISTEMA DE MICRORREACCIÓN (AUTOCLAVES)

2.2.1 CARACTERÍSTICAS

El desarrollo de catalizadores es actualmente practicado como un proceso interactivo en el cual nuevas formulaciones de estos son logradas usando información estructural y representación de datos. El objetivo es el de suministrar un mejoramiento significativo en los procesos existentes o para la inversión en nuevos procesos. Para minimizar el tiempo y costo referentes con el desarrollo de catalizadores es esencial, desde el punto de vista científico, ofrecer metodologías de experimentación que permitan definir de entre varias soluciones tecnológicas posibles de una manera confiable, repetible y lo más cercano posible a las condiciones de operación industriales o donde se evaluarán finalmente los desarrollados.

Los sistemas de microrreacción son diseñados especialmente para conocer la actividad y selectividad de los catalizadores en condiciones de operación cercanas a las de nivel industrial, así mismo pueden ser estudiados, aunque con ciertas limitaciones, los efectos de envenenamiento y desactivación del catalizador. La experimentación aplicada en estos sistemas en el desarrollo de catalizadores genera parámetros que permiten determinar correlaciones entre las propiedades del catalizador y el rendimiento de éste. Generalmente el criterio más usado en el hidrotratamiento, que es el proceso más estudiado, es la velocidad con que se incrementa la temperatura a fin de mantener un nivel fijo de conversión a presiones, cargas y flujos constantes, entre mayor sea esta velocidad menor será el tiempo de vida del catalizador. Este tipo de pruebas también puede dar luz sobre factores que causan la desactivación, como por ejemplo, altas temperaturas, humedad, venenos, impurezas, etc.

Las autoclaves se utilizan para la evaluación de nuevos catalizadores, creando criterios de discriminación y evaluación de manera confiable ya que su utilización es de bajo costo y se requiere de una menor supervisión.

Para esta evaluación se contó con un sistema de reactores por lotes (autoclaves) basados en un reactor tipo tanque continuamente agitado (CSTR) con capacidad de 100 ml, con un sistema de control es automatizado para la presión, temperatura y agitación. Por otra parte, las alimentaciones de nitrógeno e hidrógeno se realizaron mediante tanque móviles los cuales se controlaron manualmente en el sistema de microrreacción el cual se ilustra en la Figura 18. Por la naturaleza del sistema de reacción se producen hidrocarburos ligeros comprendidos entre C_1 y C_6 , éstos junto con el H_2S producto de la HDS, el NH_3 producto de HDN y el H_2 que no reaccionó son muestreados y después enviados al quemador común de la unidad de evaluación. Las condiciones de operación que se llevan a cabo en el sistema de reacción se

muestran en la Tabla 15 y en la Figura 17, se analizan las rampas de temperatura y las etapas involucradas en la evaluación.

Condiciones de operación		
Variable	Sulfhidración	Reacción
Temperatura, °C	260	420
Presión, kg/cm ²	220	220
Vol. de reacción, ml	100	
Vol. de catalizador, ml	6	
Vel. de agitación r.p.m.	300	

Tabla 15. Condiciones de operación para la evaluación en el sistema de microrreacción.

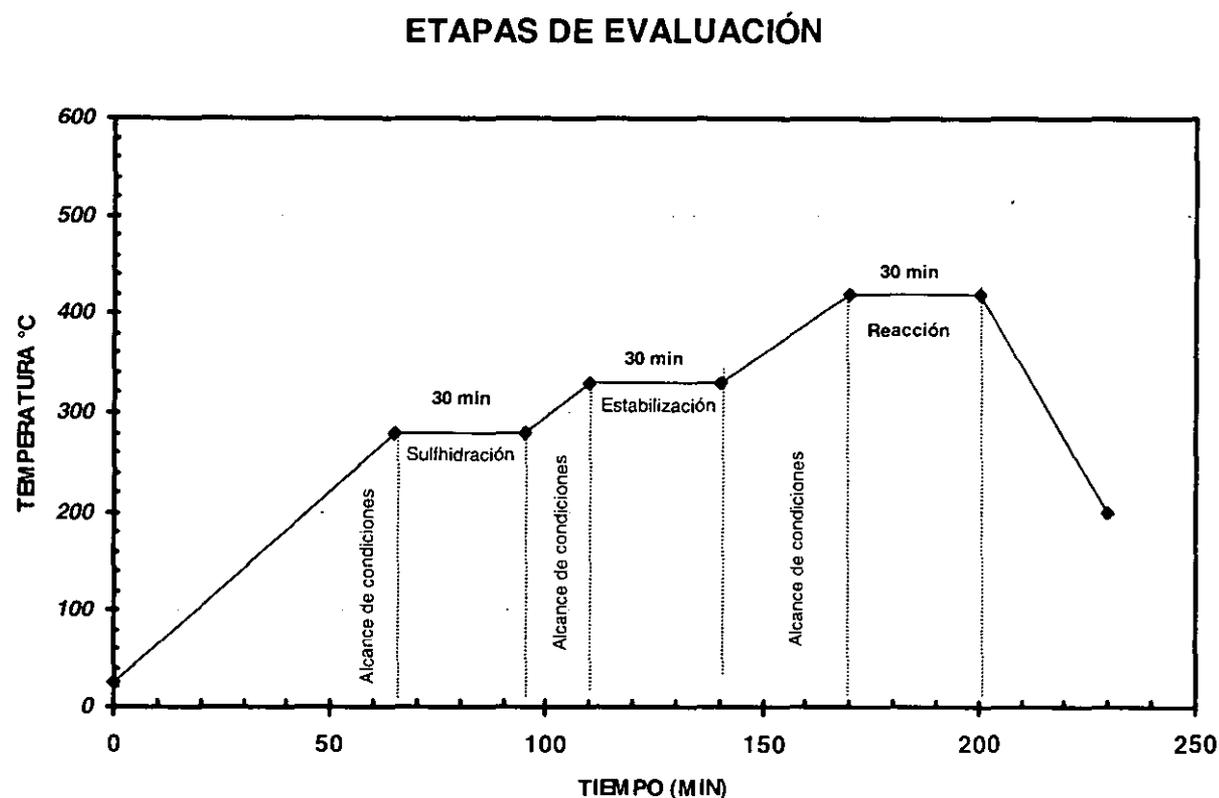


Figura 17. Representación esquemática de las rampas de temperaturas y etapas de evaluación para el sistema de microrreacción.

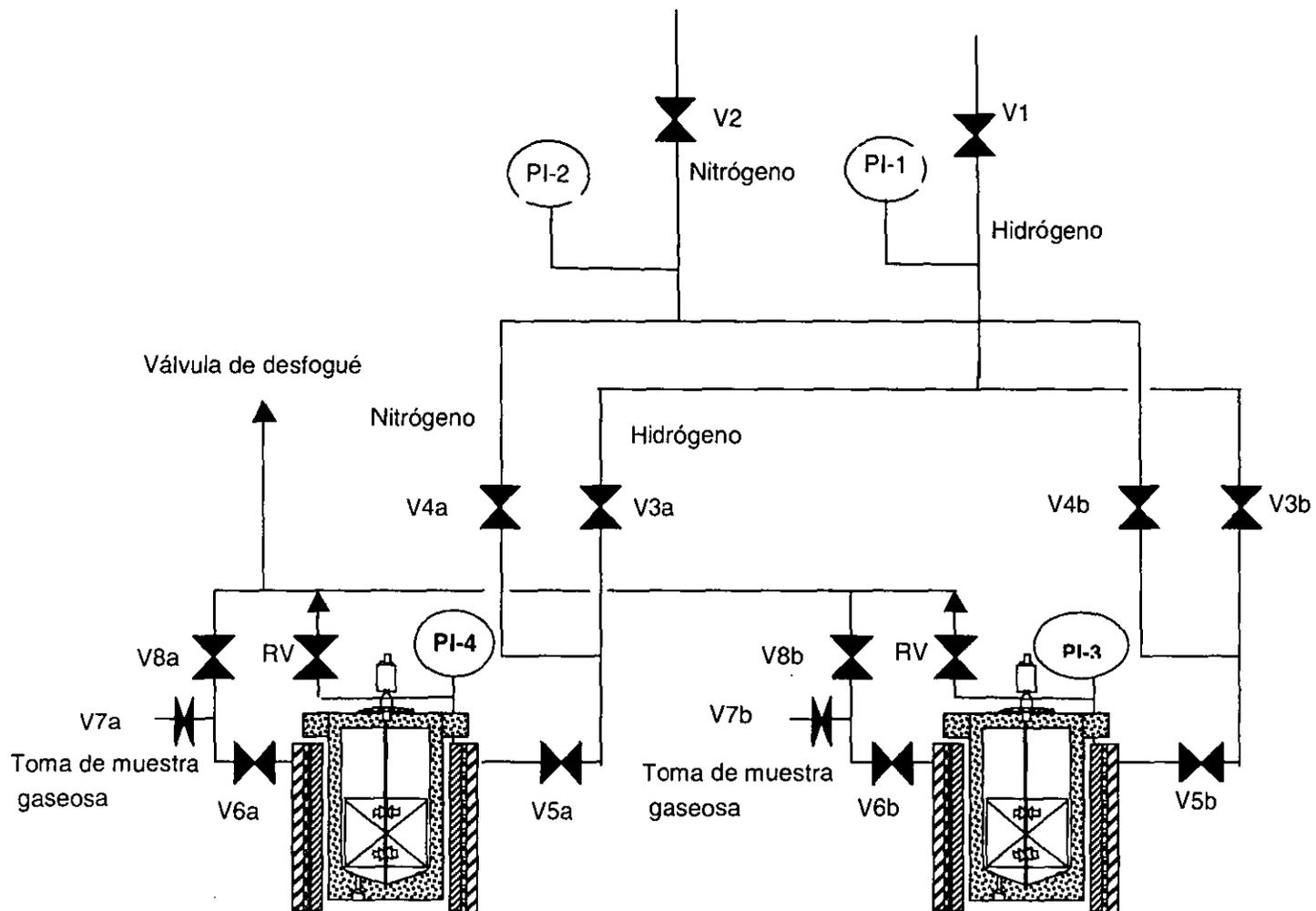


FIGURA 18. Diagrama del sistema de microreacción formado por dos reactores operados en paralelo.

2.2.2 PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL PARA LA EVALUACIÓN DE CATALIZADORES A NIVEL MICRORREACCIÓN.

I. ACTIVIDADES PREVIAS AL ARRANQUE.

1. Pesar cada reactor completamente vacío.
2. Colocar sobre la balanza el reactor, tarar y colocar en su interior 30 g. de hidrocarburo, pesar.
3. Colocar dentro del reactor el catalizador experimental.
4. Pesar el reactor conteniendo el catalizador y el hidrocarburo con una exactitud.
5. Montar el autoclave, verificando que el sello metálico se encuentre perfectamente limpio y en la posición correcta y cerrarlo al torque sugerido por el manual del sello.

II. PRUEBAS DE HERMETICIDAD CON NITRÓGENO

1. Asegurarse que todas las válvulas se encuentren bloqueadas.
2. Abrir las válvulas V8 (a, b), V6 (a, b), V5 (a, b), V3 (a, b) para purgar el gas del interior del sistema, verificar que los indicadores de presión PI-1 (línea principal de hidrógeno), PI-2 (línea principal de nitrógeno) y PI-3, PI-4 (indicadores de presión de los autoclaves a, b) indican 0 Kg/cm².
3. Cerrar las válvulas V3 (a, b), V4 (a, b), V5 (a, b), V6 (a, b), y V8 (a, b).
4. Abrir lentamente la válvula de suministro principal de nitrógeno V2 observando el PI-2 hasta que indique 140 Kg/cm².
5. Abrir las válvulas V4 (a, b).
6. Abrir las válvulas V5 (a, b) lentamente hasta tener 140 Kg/cm² en los indicadores de presión PI-3 (a, b) y PI-4.
7. Cerrar las válvulas V2, V4 (a, b) y V5 (a, b).
8. Checar la hermeticidad del sistema por espacio de una hora.
9. En caso de observar depresionamiento en los equipos localizar fugas utilizando una solución jabonosa.
10. Repetir los pasos 2 al 9 hasta que no se presenten fugas y posteriormente dejar el equipo hermético.
11. Con el equipo hermético, depresionar los autoclaves a presión atmosférica abriendo las válvulas V6 (a, b), y V8 (a, b). Posteriormente cerrar todas las válvulas.

III. PRUEBA DE HERMETICIDAD CON HIDRÓGENO

1. Abrir lentamente la válvula de suministro principal de hidrógeno V1, observando el PI-1 hasta que indique 140 Kg/cm².

2. Abrir las válvulas V3 (a,b).
3. Abrir lentamente las válvulas V5 (a, b), hasta llenar el interior de los reactores con hidrógeno, ajustar la presión en los indicadores PI-3 y PI-4 a 20 Kg/cm².
4. Cerrar las válvulas V5 (a,b).
5. Abrir las válvulas V8 (a, b), V6 (a, b), y purgar el gas del sistema, confirmar que los indicadores de presión PI-3 (a, b) (indicadores de presión de los autoclaves a, b) indican 0 Kg/cm².
6. Cerrar las válvulas V6 (a, b) y V8 (a, b).
7. Repetir los pasos del 1 al 6 dos veces.
8. Abrir lentamente la válvula V5 (a, b) y llenar el interior de los autoclaves con hidrógeno y ajustar la presión hasta 140 Kg/cm² cerrar la válvula V5 (a, b).
9. Cerrar las válvulas V1, V3 (a, b).
10. Checar hermeticidad del sistema por espacio de una hora.
11. En caso de observar depresiónamiento en los equipos localizar fugas utilizando una solución jabonosa y repararlas.
12. Con las autoclaves herméticos a 140 Kg/m², subir canastilla de calentamiento hasta el tope, por medio del gato hidráulico localizado en la parte inferior de la misma, colocar la mantilla de aislamiento en la cabeza del autoclave con lo que, el sistema, queda listo para la etapa de operación ó reacción.

IV. ETAPA DE OPERACIÓN

1. Antes de iniciar la operación alinear el agua de enfriamiento a la glándula del sistema de agitación. (Observar a través de las mangueras el paso del agua de enfriamiento).
2. Colocar en *ON* el interruptor del sistema de alimentación de energía al panel de distribución.
3. Verificar que el termopar se encuentra totalmente insertado en el termopozo respectivo.
4. Checar que los hornos eléctricos estén en su posición normal (hasta arriba y cubriendo totalmente el cuerpo del autoclave).
5. Revizar que las mantillas aislantes se encuentran en las cabezas de los autoclaves.
6. Colocar en *ON* el interruptor de suministro de energía de cada autoclave.
7. Configurar el sistema de alarma por alta temperatura a un valor máximo de 5°C arriba de la temperatura de operación (420°C).
8. Girar la perilla de control del amperaje (cerca del 80% de la escala).
9. Colocar en *ON* el interruptor de energía a las canastillas de calentamiento e iniciar calentamiento a una velocidad de 3-4 °C/min.

10. Iniciar el incremento de temperatura colocando el set point en 290°C:
11. Registrar la presión y temperatura cada 3 minutos a partir del inicio del calentamiento.
12. Cuando la temperatura alcance 100°C poner en *ON* el interruptor del motor de agitación.
13. Regular la agitación a 300 rpm, la cual se indica en el tacómetro localizado en el panel de control y se regula por medio de la perilla localizada a un lado del motor.
14. Cuando la temperatura alcance un valor de 260°C, tomar como tiempo de inicio de la etapa de sulfhidración la cual tendrá una duración de 30 minutos. Registrar las variables de operación cada 5 minutos.
15. Modificar el valor del set-point para controlar la temperatura lo más cercano posible a 280°C.
16. Finalizados los 30 minutos de la etapa de sulfhidración, modificar el valor del set point a 335°C para permitir el aumento de la temperatura a una velocidad de 3-4 °C/min.
17. Cuando la temperatura alcance un valor cercano a 326°C modificar el set point a un valor de 330°C.
18. Una vez alcanzada la temperatura de 330°C mantenerla en ese valor por 30 minutos. El valor del set point puede variarse si existen fluctuaciones de la temperatura, con el fin de mantenerla constante e igual a 330°C.
19. Al finalizar el periodo por 30 minutos a 330°C, modificar el valor del set point a 430°C para permitir el aumento de la temperatura.
20. A partir de este momento registrar presión y temperatura cada 3 minutos hasta el final de la reacción.
21. Cuando la temperatura alcance un valor de 416°C modificar el set point a 420°C.
22. Una vez alcanzada la temperatura de 420°C mantenerla en ese valor por 30 minutos. El valor del set point puede variarse si existen fluctuaciones de la temperatura, con el fin de mantenerla constante e igual a 420°C.

V. PARO NORMAL

1. Iniciar el descenso de temperatura colocando en OFF el interruptor de energía de las canastillas de calentamiento.
2. Inmediatamente desacoplar (bajar) el horno eléctrico para que el enfriamiento sea más rápido.
3. Cuando se tenga temperatura de 100°C, suspender el sistema de agitación colocando en OFF el interruptor de la agitación.
4. Cuando la temperatura llegue a 50°C abrir lentamente la válvula V6 (a) para dejar pasar una pequeña cantidad de gas a la línea adyacente y cerrar inmediatamente.

5. Tomar una muestra de gas en una bolsa de neopreno abriendo lentamente la válvula V7 (a) para permitir la salida del gas contenido en la línea.
6. Repetir los pasos 3 y 4 hasta que la bolsa contenga una cantidad suficiente de gas.
7. Bloquear la válvula V7 (a) y la válvula V6 (a).
8. Rotular la muestra con el número de prueba corrida y autoclave.
9. Desfogar la presión en los autoclaves abriendo lentamente la válvula V6 (a, b) y dejando pasar una pequeña cantidad de gas a la línea adyacente, cerrar dicha válvula inmediatamente y liberar el gas contenido en la línea abriendo la válvula V8 (a, b). Finalmente bloquear la válvula V8 (a, b).
10. Repetir el paso 9 hasta que la presión observada en los indicadores de presión PI-3 y/o PI-4 sea 0 Kg/cm².
11. Bloquear todas las válvulas que se encuentren abiertas.
12. Presionar a 14 Kg/cm² cada uno de los autoclaves con nitrógeno abriendo lentamente las válvulas V2, V4 (a, b) y V5 (a, b).
13. Cuando la presión del reactor PI-3 (a, b) llegue a 14 Kg/cm² bloquear las válvulas V2, V4 (a, b) y V5 (a, b) y realizar el paso 9.
14. Repetir los pasos 10 al 12 tres veces.
15. Suspender el agua para enfriamiento del sistema de agitación.
16. Proceder a abrir autoclaves.
17. Pesar los autoclaves con el producto hidrocarburo.
18. Tomar muestras del producto hidrocarburo en cinco viales de vidrio de 10 ml de capacidad usando una pipeta.
19. Diluir el resto del producto hidrocarburo en el reactor con Xileno y depositar en un recipiente de 600 ml utilizando el sistema de vacío de la Figura No. 1.
20. Lavar cada uno de los autoclaves, así como las propelas y la tapa del autoclave con Xileno para eliminar los depósitos de carbón. Repetir este procedimiento las veces que sean necesarias.
21. Rotular cada muestra (viales) y el recipiente de 600 ml con el número de corrida y autoclave.
22. En caso de observarse incrustación de carbón en el interior de los autoclaves y en las propelas de los agitadores realizar una limpieza mecánica de los mismos. De no observarse realizar la limpieza mecánica al menos cada cinco evaluaciones.
23. Colocar autoclaves sobre su respectiva canastilla de calentamiento y dejar el equipo limpio y disponible para la siguiente evaluación.

2.3 SISTEMAS A NIVEL PLANTA PILOTO

2.3.1 CARACTERÍSTICAS

Como es conocido en los experimentos a nivel laboratorio se utilizan cantidades pequeñas de catalizador y de reactivos. El problema se presenta cuando es necesario reproducir esos resultados de nivel laboratorio a un nivel mayor, o lo que es lo mismo obtener los mismos niveles de conversión, selectividad y rendimiento a altos niveles de producción.

Por obvias razones no es factible pasar de un diseño experimental a nivel laboratorio a uno industrial, por lo general es necesario realizar otros estudios adicionales que permiten acortar la brecha entre el laboratorio y la industria antes de probar nuevos procesos o catalizadores.

Cuando los procesos implican flujos gaseosos, éstos pueden escalarse del laboratorio a planta piloto y de planta piloto a una planta industrial en relaciones máximas de escalamiento de 1:10000. Esto es posible debido a que existe ecuaciones capaces de reproducir de manera precisa los coeficientes de transferencia de calor y de masa y régimen de flujo, o éstos se pueden calcular de manera más o menos exacta a partir de experimentaciones realizadas en laboratorio.

Por otro lado, las reacciones donde se aplica un catalizador y los reactivos no se comportan como gases sino como una mezcla gas-líquido en interacción con el catalizador sólido será necesario la implementación de pasos adicionales de escalonamiento para concretar el desarrollo del proceso. Las escalas de estudio son: la escala banco, la escala piloto un cuarto de escala, media escala, unidad demostrativa y escalas adicionales que pueden variar dependiendo de la complejidad de las reacciones.

De manera resumida podríamos clasificar los niveles de escala en:

1. Escala laboratorio donde el objetivo principal es obtener datos referentes a la cinética intrínseca de las reacciones con compuestos puros, preferentemente, régimen diferencial o con bajos niveles de conversión.
2. Escala piloto, en esta escala es posible observar proporciones diversas pero en todas lo más importante es que todos o casi todos los requerimientos industriales estén presentes como son: condiciones de operación similares a las de nivel industrial, manejo de cargas reales, largos periodos de operación, contaminantes o impurezas presentes en la carga, etc. En esta etapa es donde se presentan los mayores problemas de escalamiento como se menciona previamente, por si mismo los experimentos a escala planta piloto pueden no ofrecer todos los requerimientos necesarios para la escalación de procesos complejos y en algunos casos será necesario otras experimentaciones a escala intermedias entre piloto e industrial.

3. Escala demostrativa generalmente se ofrecen unidades con relación de escalación menores a 100 y donde el proceso es tan complejo que es difícil predecir los cambios obtenidos debido a las grandes cantidades de procesamiento e incremento de los problemas implícitos en estas proporciones. Este tipo de unidades son muy raras y costosas y rara vez se construyen con el fin de diseñar una unidad industrial a partir de datos de laboratorio.

Como es lógico esperar todos los esfuerzos son realizados a fin de evitar etapas costosas de experimentación que retarden la implementación de un proceso industrial nuevo o la modificación de uno existente con la aplicación de nuevos catalizadores como es nuestro caso en este estudio.

La información más importante para el diseño o modificación de un proceso es la de velocidad de reacción y datos cinéticos que permitan predecir el comportamiento a diferentes condiciones de operación y sobre todo que condiciones desfavorecen la reacción y deben ser evitadas al máximo.

Para obtener los parámetros cinéticos necesarios para esta modelación se puede proceder de dos formas:

- a) De manera directa a través de la cinética intrínseca de la reacción en un reactor diferencial ó
- b) Indirectamente a través de la creación de un modelo empírico obtenido con la información de la conversión de las especies reaccionantes estudiadas a nivel planta piloto a condiciones de operación similares a las industriales y cargas reales.

A pesar de que los estudios cinéticos se llevan a cabo en sistemas de microrreacción en regímenes ideales y a condiciones similares lo más cercanas a las industriales, los estudios a escala piloto permiten obtener información más cercana a la realidad debido a que en esta escala se consideran problemas tales como distribuciones de temperaturas no ideales en el reactor, problemas de reacciones secundarias indeseables entre, otras consideraciones.

Dos características que distinguen a los estudios a nivel planta piloto son:

- a) Permite determinar una ecuación empírica de velocidad de reacción y desactivación y tiempo de vida del catalizador de estudio.
- b) Considerar la posibilidad de trabajar con cargas reales que consideran niveles altos de desactivación por formación de sedimentos para nuestro estudio en especial.

c) El reactor de mezcla completa es el tipo de reactor ideal que permite calcular velocidades de reacción donde la composición del fluido ha de ser uniforme en todos los puntos del mismo y aunque, de primera impresión, parece difícil alcanzar este estado ideal, sobre todo para sistemas gas-sólido, en la práctica es posible obtener un acercamiento bastante bueno a éste. En 1964 Carberry ideó un dispositivo experimental que denominó reactor de mezcla completa tipo canasta que permite una gran aproximación al comportamiento ideal de los reactores de mezcla completa. Varias modificaciones desde entonces se han realizado a este tipo de reactor a fin de lograr la mayor aproximación al sistema ideal de mezcla perfecta, una de estas modificaciones la realizaron Robinson-Mahoney quienes establecieron el estándar de los reactores CSTR aplicados en todos los centros de investigación importantes.

El estudio central de este trabajo fue desarrollar la metodología de evaluación de catalizadores que mediante la aplicación de un reactor CSTR Robinson-Mahoney, permitiera acercarnos al comportamiento ideal de un reactor de mezcla completa y simular así el desempeño de un reactor de lecho fluidizado como el del proceso de hidrodesintegración de residuales H-Oil, ver Figura 19. Por lo que se definió la filosofía operacional para evaluación de actividad y selectividad catalítica que a continuación se describe.

Esta unidad de planta piloto opera bajo las condiciones de operación mostradas en la Tabla 16, todo el sistema de control se realiza de manera automatizada, y se monitorea desde una PC mediante una interface gráfica.

Temperatura °C	415
Presión de Hidrógeno kg/cm²	120
LHSV, 1/h	0.5
Relación H₂/HC, ft³/B	1400-6000

Tabla 16. Condiciones de operación de las evaluaciones realizadas a nivel planta piloto

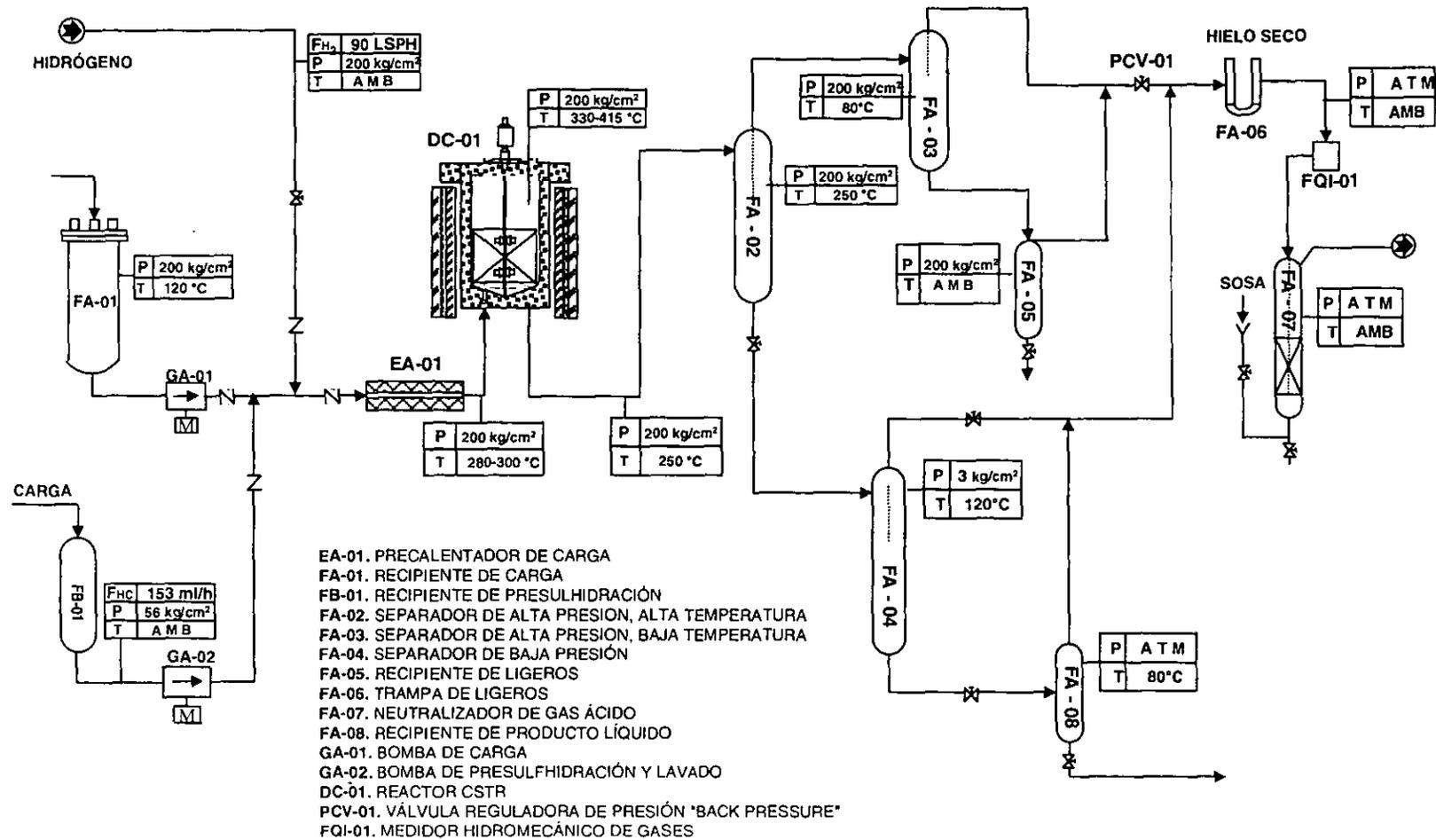


FIGURA 19. Diagrama de flujo simplificado de la planta piloto para la hidrodesintegración de residuo de vacío.

2.3.2 PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL PARA LA EVALUACIÓN DE CATALIZADORES A NIVEL PLANTA PILOTO DE HIDRODESINTEGRACIÓN DE RESIDUALES

Actividades previas al arranque

1.1 Prueba de Funcionalidad

- 1.1.1 Verificar el suministro de los servicios auxiliares: agua de enfriamiento al sistema de agitación del Reactor, aire de instrumentos y el sistema de calentamiento de las líneas con vapor saturado.
- 1.1.2 Verificar el sistema eléctrico: termopares y controladores de temperatura.
- 1.1.3 Agregar solución de sosa al 10% peso en el recipiente neutralizador.
- 1.1.4 Cargar la canastilla del Reactor con el volumen necesario de catalizador para cubrir totalmente la canastilla y medir el peso de catalizador restante, colocar el sello de grafito y la tapa, cerrar el reactor de acuerdo al torque especificado por el fabricante del sello.
- 1.1.5 Realizar la prueba de hermeticidad por espacio de 6hr, presionando paulatinamente con nitrógeno la sección de Alta Presión hasta 220 kg/cm² y a 7 kg/cm² la sección de Baja Presión, en caso de observarse una disminución de la presión localizar las fugas y eliminarlas.
- 1.1.6 Verificar el buen funcionamiento de los manómetros, gasómetro, transmisores de presión y demás instrumentos. En caso de detectar algún equipo con lectura errónea debe ser calibrado o cambiado antes de continuar con la prueba.
- 1.1.7 Programar los sistemas de control a las condiciones requeridas para que se registren las condiciones de operación cada 5 minutos.
- 1.1.8 Una vez hermética la planta a 220 kg/cm², ajustar la presión a 180 kg/cm² en la sección de Alta presión y a 3 Kg/cm² el Separador de Baja Presión y establecer un flujo de nitrógeno de 161 l/h.
- 1.1.9 Verificar la calibración en las celdas diferenciales de presión de los Separadores de Alta y Baja Presión.
- 1.1.10 Verificar funcionamiento de los lazos de control de nivel y presión.

1.2. Etapa de sulfhidración del catalizador

- 1.2.1 Disminuir la presión de la planta a 30 kg/cm² y establecer un flujo de hidrógeno de acuerdo con la formula:

$$\text{Flujo de Hidrógeno} = \frac{(\text{Flujo de Hidrocarburo} * \text{relación } H_2 / HC)}{5614.68}$$

cuyas unidades serán litros/ hora @ 760 mmHg.

- 1.2.2 Incrementar la temperatura del lecho catalítico a: 150°C a razón de 43°C/hora.
- 1.2.3 Incrementar la temperatura del precalentador a 100°C.
- 1.2.4 Una vez alcanzada la temperatura de 150°C, establecer flujo de nafta para presulfhidrar (nafta contaminada con 1% peso de CS₂) de acuerdo con lo siguiente:
*Flujo de Nafta = Volumen de Catalizador * LHSV* con unidades en ml/h.
- 1.2.5 Iniciar la agitación del Reactor a 300 r.p.m.
- 1.2.6 Estabilizar la planta y mantener las condiciones de operación por el tiempo que se especifica en la siguiente Tabla 17.

No de etapa	Duración Horas	LHSV h ⁻¹	Rel H ₂ /HC Ft ³ /B	Temp. °C	Presión Kg/cm ²	Carga ml/h	Hidrógeno lt/h	Agitación r.p.m.
Alcanzar temperatura en: 3 horas								
Etapa1	30 min.	1.5	2,825	150	30	153	78	300
Alcanzar temperatura en: 3 horas								
Etapa2	6 hr	1.5	2,825	250	30	153	78	300
Alcanzar temperatura en: 3 horas								
Etapa3	6 hr	1.5	2,825	300	30	153	78	300

Tabla17. Condiciones de operación en la etapa de sulfhidración.

- 1.2.7 Al término de la sulfhidración, drenar el reactor por la parte inferior para que quede libre de nafta.

1.3 Alcance de condiciones de operación y monitoreo de actividad inicial.

- 1.3.1 Alcanzar las condiciones de operación y mantenerlas por el tiempo que se especifica en la siguiente Tabla 18:

Día	No. Prueba.	Duración Horas	LHSV h ⁻¹	Rel H ₂ /Hc Ft ³ /B	Tem. °C	Presión kg/cm ²	Carga ml/h	Hidrógeno l/h	Agitación r.p.m
Día 1	1	12	0.5	8,500	415	200	51	78	700
	2	12	0.5	8,500	415	200	51	78	700

Tabla18. Condiciones de operación en la etapa de reacción.

- 1.3.2 De esta manera se deben continuar con la operación bajo condiciones de régimen estable hasta complementar 30 días.
- 1.3.3 Tomar y registrar manualmente los datos de operación cada hora hasta concluir con el programa de evaluación.
- 1.3.4 Realizar el muestreo de producto obtenido de la planta, durante cada prueba. Al finalizar la última prueba se realizar paro normal.

1.4 Muestreo y Frecuencia.

- 1.4.1 Se deberá tomar una muestra de la carga alimentada.
- 1.4.2 Para cada una de las pruebas, deberán contabilizarse en su totalidad el producto de un día de operación, es decir se incorporan las dos muestras obtenidas (cada 12 horas).
- 1.4.3 Las pruebas deberán recuperarse de forma individual de acuerdo a como se describe en el desarrollo experimental, se obtiene una muestra aproximadamente de 1100 ml.
- De cada muestra obtenida se deberán tomar las siguientes cantidades:
- a) Tomar una muestra de 250 ml para la determinación de análisis Físicos como son: peso específico, carbón Conradson, insolubles en n-heptano.
 - b) Tomar una muestra de 250 ml para la determinación de análisis Químicos por vía Húmeda, determinación de azufre y nitrógeno total.
 - c) Tomar una muestra de 250 ml para la determinación de metales por la técnica de emisión de Plasma, determinación de níquel y vanadio.
 - d) Tomar una muestra de 250 ml para determinación de sedimentos totales.
 - e) Tomar una muestra en un vial para el análisis de destilación simulada.
- 1.4.4 Cada 6 horas se deberá realizar un análisis cromatográfico del producto gaseoso de los separadores de alta y baja presión en el cromatógrafo conectado en línea a la salida de la planta.

1.5. Paro normal de la unidad

- 1.5.1 Al término de la última prueba, suspender alimentación de carga de residuo al reactor.
- 1.5.2 Disminuir la temperatura del reactor de 415 °C a 150 °C a razón de 30 °C/h y disminuir la velocidad de agitación de 700 a 100 r.p.m.
- 1.5.3 Bajar al mínimo los niveles de los Separadores FA-02, FA-03 y FA-04.
- 1.5.4 Disminuir el flujo de hidrógeno a 78 l/h.
- 1.5.5 Disminuir gradualmente la presión de la planta de 200 Kg/cm² a razón de 10 Kg/cm² cada 30 minutos.
- 1.5.6 Al tener 10 kg/cm en la planta y 200 °C en el Reactor, drenar el contenido del Reactor por la válvula correspondiente (válvula localizada antes del precalentador).
- 1.5.7 Cambiar el control de temperatura de la carga a "cero-manual" y drenar perfectamente la carga del recipiente.

1.6 Lavado de la planta.

- 1.6.1 Cargar el recipiente de carga con diesel e incrementar la temperatura en el diesel a 60 °C, a razón de 40°C/h.
- 1.6.2 Suspender el flujo de hidrógeno y alinear flujo de nitrógeno.
- 1.6.3 Mantener el calentamiento en líneas.
- 1.6.4 Con la planta presionada a 10 kg²/cm, iniciar la alimentación de diesel hacia al planta a razón de 1000 ml/h (o máximo flujo alcanzado por la bomba).
- 1.6.5 Mantener alineado el sistema de control de nivel (válvulas y filtros) de los Separadores, y establecer un set point de 3" de H₂O en el control de nivel de cada Separador.
- 1.6.6 Mantener las siguientes condiciones de temperatura: Separadores FA-02 en 100°C, FA-03 en 80°C y FA-04 en 100°C, Precalentador en 100°C y reactor en 200°C.
- 1.6.7 Hacer circular el diesel por la planta por un periodo de 8 horas o hasta que el diesel drenado en el Recipiente de producto salga limpio.
- 1.6.8 Al tener diesel limpio en el drenado del recipiente de producto suspender lavado de planta.
- 1.6.9 Suspender alimentación de diesel y aprovechando la presión que tiene la Planta drenar completamente todas las líneas y equipos purgando por los puntos bajos de los equipos Separadores FA-02. FA-03. FA-04, Reactor, Recipiente de ligeros (FA-05), Trampa de Ligeros (FA-06) y Recipiente de Producto (FA-08).
- 1.6.10 Efectuar un barrido con nitrógeno de toda la planta por espacio de 10 minutos purgando por los puntos bajos de los equipos. Hacer pasar el gas nitrógeno a través de las válvulas de control de nivel de los Separadores.
- 1.6.11 Purgar celdas diferenciales de presión en ambas tomas de presión.

1.7 Descarga de catalizador

- 1.7.1 Mantener las siguientes condiciones de temperatura: Separadores FA-02 en 100 °C, FA-03 en 80°C y FA-04 en 100 °C.
- 1.7.2 Disminuir temperatura en Reactor de 200°C a temperatura ambiente, a razón de 30 °C/h.
- 1.7.3 Disminuir temperatura en Precalentador de 100 °C a temperatura ambiente, a razón de 30 °C/h.
- 1.7.4 Suspender el calentamiento en líneas.
- 1.7.5 Cuando el Reactor tenga temperatura ambiente y presión atmosférica descargar la canastilla del catalizador y efectuar la limpieza mecánica del reactor.

1.8 Recomendaciones

- 1.8.1 Verificar periódicamente la presión de hidrógeno en el cilindro de suministro para evitar que la planta se quede sin alimentación de este gas y evitar la carbonización de la carga en alguna sección de la planta.
- 1.8.2 Verificar su peso de las latas empleadas para coleccionar el producto. Al concluir el muestreo de hidrocarburo líquido pesar la lata con el producto en la misma balanza utilizada para verificar su peso.
- 1.8.3 Tornar la muestra del producto líquido drenado del SBP en lata con tapa perforada, la cual debe de estar inmersa en una lata de mayor volumen conteniendo hielo seco para minimizar la evaporación de productos ligeros.
- 1.8.4 Mantener las trampas para ligeros con la cantidad suficiente de hielo seco para lograr condensar y evitar el arrastre de esta fracción en la corriente gaseosa.
- 1.8.5 Verificar periódicamente el PH de la solución de sosa en el Neutralizador para asegurar una buena remoción de azufre del gas producto que se envía a desfogue.

2.4 VARIABLES DE OPERACIÓN PARA LAS UNIDADES EXPERIMENTALES.

VARIABLE
❖ Temperatura
❖ Presión Total
❖ Espacio velocidad
➤ Efectos difusionales
❖ Propiedades de la Carga
❖ Relación H ₂ /HC
❖ Pureza de hidrógeno
❖ Consumo de catalizador

2.4.1 EFECTOS DE TEMPERATURA.

El efecto de la temperatura debe de ser estudiado a fin de determinar el rango de operabilidad de la unidad para evitar que las reacciones de desintegración se realicen únicamente por la modificación en la componente térmica y no por la catalítica. Si las temperaturas en el reactor no son homogéneas se originarán velocidades de reacción diferentes en distintos puntos. A nivel industrial el efecto de distintos sistemas, como el de lecho fijo, a la misma temperatura producirá mayor desintegración con tendencia a producción de coque y por tanto una menor recuperación en el producto líquido. Sin embargo, en el caso de los sistemas de lecho ebullente y CSTR el efecto de la temperatura es moderada y no debe producir evidencias superiores en la recuperación del producto líquido salvo en el análisis de sedimentos que viéndose incrementados por la modificación del tipo de contacto, la producción de coque se vea reducida respecto al reactor de lecho fijo. La temperatura debe mantenerse en el rango adecuado de operabilidad manteniendo el nivel de actividad y así mantener el nivel de carbón al mínimo retardando la desactivación del catalizador.

2.4.2 PRESIÓN TOTAL

La presión total del sistema beneficiará la operación a través de la reducción de la producción de coque y compuestos de baja relación C/H, el incremento en la presión será una reducción aún más pronunciada del nivel de coque producido, sin embargo es difícil estimar cual sería el comportamiento de la producción de sedimentos ya que probablemente con incrementos pequeños de presión la reducción de los compuestos promotores de coque se anulen pero los de sedimentos no se vean afectados por lo que se necesiten incrementos de presión más elevadas.

Por otra parte a nivel industrial se ha encontrado que las reacciones de hidrotratamiento se ven beneficiadas en los sistemas de lecho fijo vs lecho ebullente.

Presión parcial del hidrógeno: Debido a que el componente principal dentro de la reacción lo constituyen el H_2 , el incremento de su presión parcial realizará modificaciones similares a la obtenidas con la presión total.

2.4.3 ESPACIO VELOCIDAD

Representa la relación de una unidad de volumen de reactivos que pasan por una unidad de volumen de catalizador por unidad de tiempo. Al disminuir el espacio velocidad y manteniendo las variables restantes sin cambio, se incrementa el grado de hidrotratamiento hasta un cierto límite, debido al aumento del tiempo de contacto entre la carga y el catalizador en el reactor. Sin embargo, la formación de coque y sedimentos también se incrementan.

Al comparar esta variable en los sistemas de lecho fijo, lecho ebullente y lecho CSTR se puede definir la correcta transformación de los valores para nuestro estudio:

$$LHSV = \frac{\text{Flujo vol / h}}{\text{vol.del.catalizador}} \quad \text{Lecho fijo}$$

$$LHSV = \frac{\text{Flujo vol / h}}{(\text{vol.del catalizador}) * f(\text{exp ansi3n}) + g(\text{reposici3n})} \quad \text{Lecho ebullente}$$

donde: f es funci3n del catalizador expandido
 g es funci3n del catalizador de reposici3n

$$LHSV = f(LHSV_{lf}) * g(\text{agitaci3n}) \quad \text{Lecho CSTR}$$

Debe notarse que la agitaci3n en el reactor CSTR modifica directamente el LHSV por lo que existe una relaci3n dependiente del LHSV y esta 3ltima variable. Lo que genera una flexibilidad en la operaci3n permitiendo manejar los diversos niveles de flujo y volumen de cargado del catalizador en la canastilla del reactor CSTR.

2.4.4 EFECTOS DIFUSIONALES

Las variables que intervienen en la modificaci3n de los efectos difusionales son:

- ◆ Distribuci3n del lecho catalitico en el reactor
 - ❖ Grado de compactaci3n del catalizador que a su vez modifica la caida de presi3n en el lecho.
 - ❖ Distribuci3n del perfil de flujo sobre el lecho catalitico (canalizaciones)
 - ❖ Efecto t3rmico de la reacci3n directamente sobre el catalizador

♦ Velocidad de agitación o equivalente

- ❖ Contacto forzado de las partículas de catalizador con las moléculas de los reactivos favoreciendo las reacciones de transformación al procesar más de una vez la misma molécula.
- ❖ El lecho en movimiento y el lecho CSTR se pueden representar como una reacción de un solo paso, repetida varias veces.

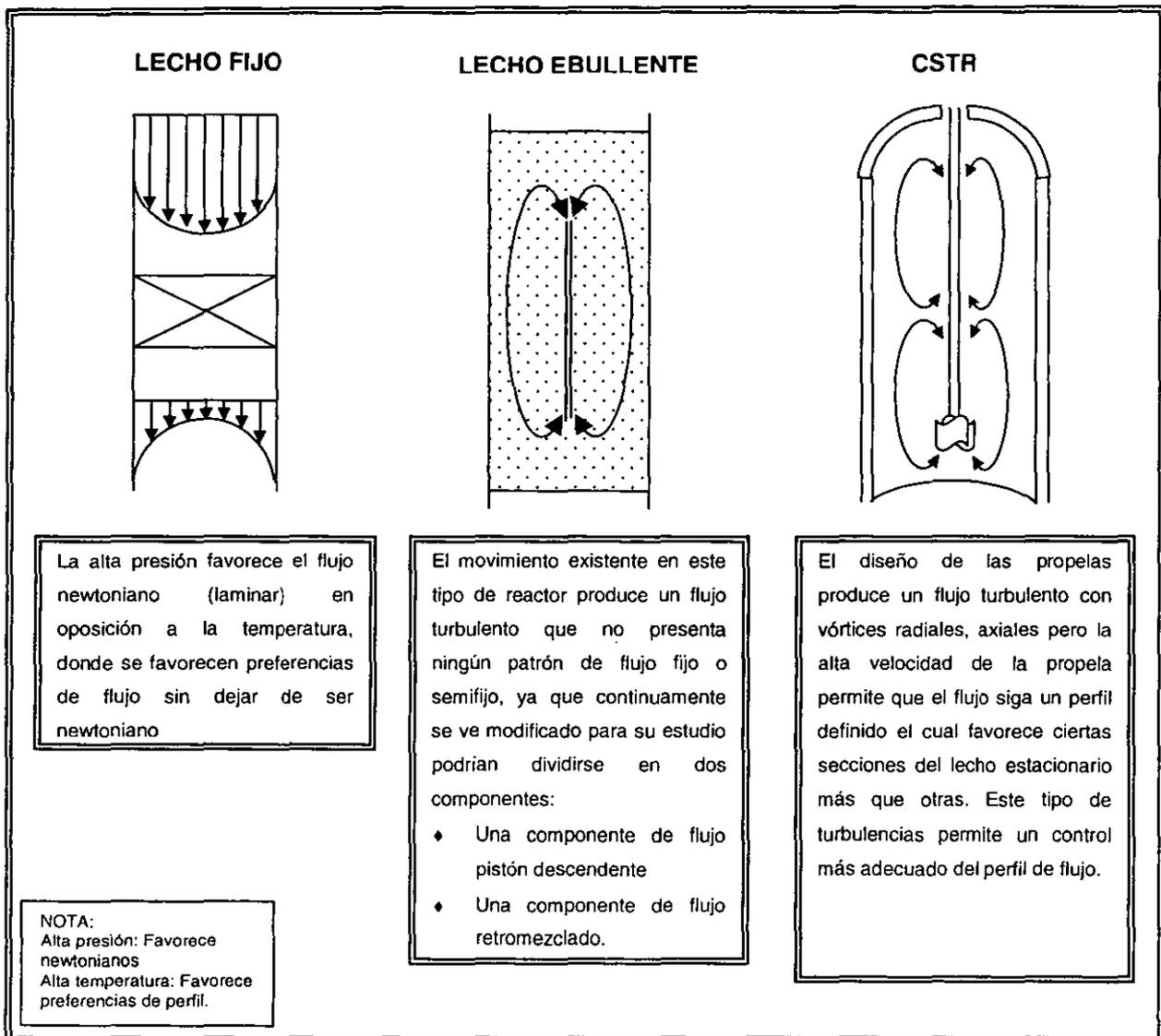


Figura 20 Tipo de flujo para las diferentes clases de reactores y efecto de las variables.

2.4.5 PROPIEDADES DE LA CARGA.

Los residuos de alto vacío son alimentaciones con mayor dificultad a convertir catalíticamente, porque contienen, en una forma concentrada, más de las impurezas que están presentes en el crudo junto con concentrados de asfaltenos y metales (esencialmente níquel y vanadio). La variación en las propiedades de alimentación de la carga fresca provoca variaciones en el requerimiento térmico, lo cual se refleja con el incremento en la concentración de sedimentos. Por lo cual el nivel de conversión tenderá a disminuir al aumentar la carga, disminuyendo los rendimientos de los productos. La calidad de la carga es una variable que no puede ser ajustada en la unidad catalítica, el tipo de hidrocarburo que se alimenta a la unidad de H-Oil son determinantes en la distribución y calidad de productos.

2.4.6 RELACIÓN H_2/HC .

Se ha observado que a un mayor valor de relación se obtiene un menor depósito de carbón sobre el catalizador aumentando con ello la vida de éste hasta un cierto límite, dado por las condiciones de operación y contaminantes de la carga. La presión parcial de hidrógeno aumenta la velocidad de reacción sobre todo cuando las cargas contienen compuestos pesados de azufre que incrementan el consumo de hidrógeno. En algunos diseños de reactores de hidrotreamiento se puede usar la inyección de hidrógeno para compensar el consumo del mismo y mantener la relación H_2/HC en un cierto nivel.

2.4.7 PUREZA DEL HIDRÓGENO.

Es conveniente verificar si se ha presentado alguna disminución en la pureza y suministro del hidrógeno a la unidad o pérdida de hidrógeno por fugas o alta solubilidad del hidrógeno en el producto líquido ya que esto puede originar que entren en competencia varias reacciones del proceso y por lo tanto se llegue a afectar al comportamiento global del catalizador. La pureza del hidrógeno es importante en la alimentación ya que éste se involucra en los mecanismos y el grado de conversión es afectado debido a que no se obtiene la calidad óptima requerida.

2.4.8 MANEJO DEL CATALIZADOR.

El cargado de catalizador en nuestras unidades de evaluación se llevo a cabo siempre bajo la filosofía de lograr una compactación uniforme de catalizadores en el lecho catalítico a fin de evitar, asentamientos, canalización y/o flujos preferenciales durante el ciclo de operación. Si nuestro catalizador no es manipulado adecuadamente presentara problemas tales como la generación de finos provocando la formación de sedimentos tempranamente, otro problema es que los catalizadores de hidrodésintegración presentan capacidad higroscópica por lo tanto es necesario evitar la exposición a medios húmedos ya que genera un bajo desempeño de este.

A nivel Industrial, el exacto control del nivel del catalizador en el reactor es esencial para el éxito de la operación, ya que es necesario asegurarse que el lecho catalítico este expandido. Sin embargo, la expansión no debe ser tan grande que el catalizador rebase el tope del reactor en la unidad de refinería. La detección del nivel se realiza mediante dos fuentes radioactivas y dos detectores de radiación, tal como se esquematiza en la Figura 9. Estos últimos están montados en la parte externa del reactor y registran la intensidad de la radiación que atraviesa el lecho catalítico, en el interior del reactor, así como las paredes del mismo. La presencia o ausencia del catalizador en cada nivel se aprecia midiendo la intensidad de la radiación, ya que el sólido absorbe más radiación que el líquido solo. El nivel del catalizador expandido debe mantenerse entre ambos detectores. De igual manera debe de considerarse que cuando un catalizador presenta una actividad elevada permitirá llevar a cabo la reacción a temperaturas bajas, una presión conveniente, bajo tiempo de contacto y como resultado se minimizaran posibles degradaciones térmicas, disminuyendo el aporte de energía y cuando se diseña una nueva planta el tamaño del reactor puede reducirse. Es importante definir las características del proceso que generalmente permitan identificar los rendimientos respecto al consumo del catalizador, esto se realiza mediante dos relaciones reciprocas:

- ◆ El consumo de catalizador por tonelada de producto generado.
- ◆ Las toneladas de producto obtenido por hora y kilogramo de catalizador consumido.

2.5 PARÁMETROS CINÉTICOS.

En la industria química podemos encontrar diversas situaciones de procesos catalizados por sólidos, por ejemplo en un proceso en el cual se presentan una gran variedad de reacciones simultáneas o consecutivas con una variación en la distribución de productos, empleando un catalizador sólido con una composición y superficie real altamente heterogénea, las etapas elementales del proceso podrían dar cinéticas muy complejas y habría que desarrollar modelos

catalizador sólido con una composición y superficie real altamente heterogénea, las etapas elementales del proceso podrían dar cinéticas muy complejas y habría que desarrollar modelos cinéticos con una gran cantidad de parámetros, modelos que no están desarrollados y que tal vez nunca lo estén. La anterior situación real dista mucho de los modelos cinéticos comúnmente desarrollados que utilizan reacciones simples y académicas como $A \rightarrow P$, en fase homogénea y con cinéticas de orden n . Pero también se puede encontrar que muchas veces al estudiar un aspecto concreto y parcial de un fenómeno se desarrollan modelos que introducen numerosos datos, constantes, parámetros, etc., que en la realidad industrial muchas veces son difíciles de conocer, optando entonces por modelos o tratamientos mucho más simplificados, es así que, gracias a estudios realizados por varios investigadores generan modelos que se apeguen lo más posible a las cinéticas reales y que al mismo tiempo sean accesibles para aplicarse en la industria. Por lo tanto la cinética de nuestro estudio puede ser simulada por un modelo pseudocinético. Las expresiones que representan al modelo son:

Para la ecuación de velocidad para las reacciones de HDT se considera la siguiente expresión generalizada de orden n :

$$\frac{dC_A}{dt} = -k_{HDT} C_A^n$$

Así: C_A es la concentración de las especies estudiadas
 t es el tiempo espacial
 k_{HDT} es la constante global de velocidad de reacción para las reacciones de hidrotratamiento como HDS, HDN y HDM
 n es orden de reacción.

Para las reacciones de HDS se considera de orden 1.5 para las familias de azufre con lo que se tiene la siguiente expresión:

$$\frac{1}{C_S^{1/2}} - \frac{1}{C_{S0}^{1/2}} = \frac{k_{HDS} * t}{2} \quad \text{ó} \quad \frac{1}{C_S^{1/2}} - \frac{1}{C_{S0}^{1/2}} = 2 * LHSV$$

Donde: LHSV es el espacio velocidad = $1/t$

Para las reacciones de HDN se considera orden 1 para las familias de nitrógeno con lo que se tiene la siguiente expresión:

$$\ln \left(\frac{C_{N_0}}{C_N} \right) = \frac{k_{HDN}}{LHSV}$$

Ahora para el contenido de metales (HDM) tenemos para el vanadio $n=1$ y para el níquel $n=1$:

Para el vanadio:

$$\text{Ln} \left(\frac{C_{V_0}}{C_V} \right) = \frac{k_{HDM}}{LHSV}$$

Para el níquel:

$$\text{Ln} \left(\frac{C_{Ni_0}}{C_{Ni}} \right) = \frac{k_{HDM}}{LHSV}$$

Los ordenes de reacción utilizados en las respectivas evaluaciones son considerados como pseudordenes u ordenes aparentes de reacción, esto es por que toman en cuenta las reacciones de todos los compuestos de cada uno de los heteroátomos presentes en la carga: ya que no es posible determinar el orden de reacción para cada uno de los compuestos heteroatómicos presentes en la alimentación al proceso y por que las características, tanto físicas como químicas, de las cargas no son del todo constantes.

Una de las grandes ventajas de los sistemas CSTR es la facilidad con que se realiza el control de la temperatura. Los reactivos que entran en el recipiente de inmediato entran a un gran volumen de fluido que ha reaccionado parcialmente y, debido a la agitación, no tienden a producirse zonas calientes. Así, la temperatura tiene una marcada influencia sobre la velocidad de las reacciones químicas. En 1889 Arrhenius explicó esta dependencia mediante una forma exponencial partiendo de la ecuación de Van't Hoff:

$$k = A \exp \left(\frac{-E_A}{RT} \right)$$

Donde: **A** = Factor de frecuencia

E_A = Energía de activación

T = Temperatura

R = Constante de los gases

Para evaluar las constantes **A** y **E_A** a partir de datos de **k** a diferentes temperaturas es necesario transformar la ecuación anterior a una forma lineal mediante logaritmos:

$$\text{Ln } k = \text{Ln } A - \frac{E_A}{R} \left(\frac{1}{T} \right)$$

Al graficar $1/T$ contra $\ln k$, con la pendiente de la recta se calcula la energía de activación (**E_A**) y con la ordenada al origen el factor de frecuencia (**A**), si se desea conocer **E_A** en el intervalo de temperaturas correspondientes a dos puntos experimentales, tenemos las siguientes ecuaciones:

$$\ln \frac{k_2}{k_1} = \ln A - \frac{E_a}{R} \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right)$$

En algunos casos los datos experimentales de las variaciones de la constante cinética respecto a la temperatura no representan un comportamiento lineal lo cual se debe a diferentes factores, los más frecuentes son:

1. El mecanismo de la reacción cambia en el intervalo de temperaturas estudiado
2. La forma de la expresión cinética empleada no corresponde a la reacción
3. Otros fenómenos tales como la difusión, son suficientemente lentos que controlan la reacción
4. La dependencia de la temperatura del factor de frecuencia (A) empieza a ser importante.

La actividad relativa, es uno de los parámetros de comparación utilizados con mayor frecuencia en los estudios cinéticos. La actividad relativa se define como la relación entre las constantes de velocidad de reacción, del catalizador prototipo que se va a someter a evaluación, y el catalizador designado como de referencia.

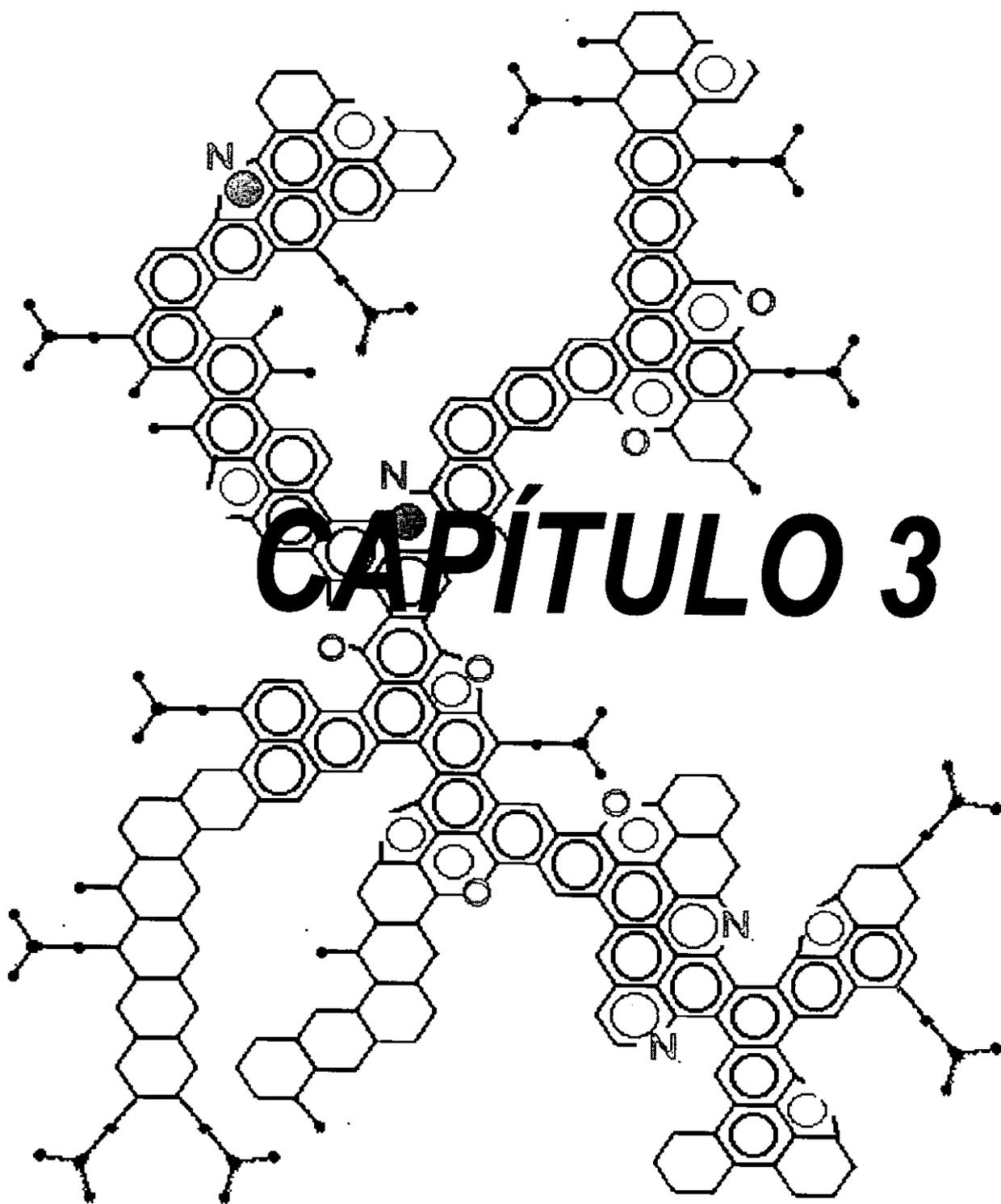
$$\alpha = \frac{k_p}{k_r}$$

Donde: α = Actividad relativa

k_p = constante de velocidad de reacción del catalizador prototipo

k_r = constante de velocidad de reacción del catalizador industrial

A pesar que la actividad relativa es reiteradamente usada, se tiene que aclarar que es una propiedad que solo es una comparación entre dos catalizadores (el de estudio vs el de referencia), esto es que solo nos indica la o las diferencias entre uno y otro catalizador, sin tomar en cuenta el efecto real que esto produce, hacia el mejoramiento del producto que se desea obtener, que es el principal objetivo del catalizador.



3.1 RESULTADOS A NIVEL MICRORREACCIÓN Y PLANTA PILOTO DEL CATALIZADOR COMERCIAL DE REFERENCIA VS CATALIZADORES PROTOTIPOS.

Dentro de la hidrodésintegración de residuo, se exigen consideraciones cuidadosas al definir el diseño del catalizador y al ejecutar la evaluación de su desempeño. Este trabajo trata sobre los aspectos con respecto a la evaluación y desactivación de catalizadores para fracciones residuales, es así que, considerando la información bibliográfica e información técnica referente a la operación de unidades industriales de hidrodésintegración se definieron bases y criterios para establecer algunas proyecciones que sean tan cercanas a la realidad a partir de la operación de los sistemas tanto de microrreacción como a escala piloto.

La evaluación del comportamiento catalítico se llevó a cabo empleando un equipo de reacción por lotes con agitación, en el caso del estudio, para el sistema de microrreacción este fue adaptado para conocer el desempeño del catalizador en condiciones de operación cortas, este tipo de pruebas dieron luz sobre factores que causan la desactivación, como por ejemplo, el tipo de carga que es alimentada, altas temperaturas, envenenamiento del catalizador como la formación de coque y sedimentos, etc.

En el caso de la escala piloto, es posible observar proporciones diversas pero en todas lo más importante es que todos o casi todos los requerimientos industriales estén presentes como son: condiciones de operación similares a las de nivel industrial, manejo de cargas reales, largos periodos de operación, contaminantes o impurezas presentes en la carga, etc. En esta etapa es donde se presentan los mayores problemas de escalamiento como se mencionó previamente en las páginas 65-66, por si mismos los experimentos a escala planta piloto pueden no ofrecer todos los requerimientos necesarios para el escalamiento de procesos complejos y en algunos casos será necesario otras experimentaciones a escala intermedias entre piloto e industrial.

La experimentación aplicada en estos sistemas en el desarrollo de catalizadores permitieron modificar las propiedades del catalizador a través de retroalimentar los datos obtenidos a las etapas de síntesis y caracterización de propiedades físicas y químicas.

A pesar de que los estudios cinéticos se llevan a cabo en sistemas de microrreacción en regímenes ideales y a condiciones lo más cercanas a las industriales, los proyectados a escala piloto permiten obtener información más cercana a la realidad debido a que en esta escala se consideran problemas tales como distribuciones de temperaturas no ideales en el reactor, problemas de reacciones secundarias indeseables, entre otras consideraciones.

Debe de notarse claramente que la expresión obtenida a nivel planta piloto no permite determinar los mecanismos de reacción y solo se trata de una relación empírica que ajusta de manera aceptablemente precisa los datos obtenidos en la experimentación.

Como un todo, la evaluación de catalizadores para residuo requiere sistemas sofisticados y altamente integrados que consideren los aspectos mencionados en los capítulos anteriores, es importante determinar no sólo el rendimiento de los productos si no, la vida útil que los catalizadores puedan proporcionar, en la Tabla 19 se muestra un resumen de las condiciones establecidas en la realización de estas evaluaciones y de igual forma se muestran los datos que son requeridos para obtener las características deseadas para ambos sistemas, generando así los criterios más apropiados en la implementación de un posible comportamiento a nivel industrial.

INFORMACIÓN REQUERIDA PARA LA EVALUACIÓN DEL CATALIZADOR	NIVEL MICRORREACCIÓN	PLANTA PILOTO
Carga máxima, ocupando toda la capacidad disponible	✓	✓
Mínimo consumo de energía y de productos químicos	✓	✓
Productos bien especificados	✓	
Continuidad operativa, obtenida a través de los cuidados operativos y tratamiento con prioridad de los equipos por parte de las personas de operación, mantenimiento e inspección:		
◆ Peso del catalizador	✓	✓
◆ Volumen del catalizador	✓	✓
◆ Temperatura de Operación	✓	✓
◆ Presión	✓	✓
◆ Tiempo de Operación	✓	✓
◆ LHVS	✓	✓
◆ Agitación	✓	✓
◆ Temperatura de Reacción	✓	
◆ Consumo de Hidrógeno	✓	✓
◆ Presión de Hidrógeno constante	✓	✓
Conversión de la fracción 538 °C+	✓	✓
HDS %	✓	✓
HDN%	✓	✓
HDM%	✓	✓
Rendimiento Líquido	✓	
Cuidados y optimización operativa de todas las secciones de la Unidad:	✓	✓
Selección del catalizador adecuado, considerando:		
◆ Actividad adecuada	✓	✓
◆ Selectividad para los productos deseados	✓	✓
❖ Nafta	✓	✓
❖ Querosina	✓	✓
❖ Diesel	✓	✓
❖ Gasóleo	✓	✓
❖ Residuo	✓	✓
Cuidados con los aspectos de seguridad y de medio ambiente	✓	✓
Desactivación		
◆ Formación de coque	✓	✓
◆ Formación de sedimentos		✓
◆ Carbón depositado en catalizador	✓	✓
Cinética Intrínseca	✓	

Tabla 19. Información requerida para la evaluación del catalizador a nivel microrreacción y planta piloto.

Para el caso de microrreacción se realizaron las evaluaciones siguiendo el procedimiento que anteriormente fue descrito en el capítulo 2, la experimentación aplicada a este sistema permitió determinar propiedades de la actividad de diferentes catalizadores. Cada evaluación se realizó solamente una vez, debido a que el sistema permite obtener datos representativos y confiables para el desempeño del catalizador prototipo, fue necesario realizar pruebas de evaluación de catalizadores comerciales, que son empleados actualmente en el proceso de hidrodesintegración, esto generó la obtención de datos y su análisis permitió obtener un sistema confiable para aplicarse a los catalizadores prototipos. Esta evaluación permitió generar criterios tanto para ser considerados en la síntesis como en la evaluación del desempeño requerido para los catalizadores prototipos, la comparación realizada entre los datos industriales y los obtenidos en la evaluación del catalizador comercial fueron únicamente de carácter práctico, es decir, se determinaron selectividades, conversiones y rendimientos los cuales permitieron obtener de una manera más rápida y confiable el desempeño generado por los catalizadores. La comparación también permitió adquirir criterios que fueron utilizados para establecer las necesidades y condiciones de operación cuando se realizaron las pruebas a nivel planta piloto. Hay que señalar que debido a las características de los residuales son difíciles de recuperar, al final de la evaluación, se tiene que realizar una verificación de lo que se ha recuperado tanto del hidrocarburo como del catalizador empleado, por lo que a continuación se ejemplifica el balance de materia respectivo del catalizador comercial evaluado ver, Tabla 20.

BALANCE DE MATERIA	
Cantidad de materia a la entrada del sistema	
Peso del Reactor, [g].	5880.00
Peso del Hidrocarburo, [g]	30.10
Peso del Catalizador, [g]	6.00
Peso del Reactor + Hidrocarburo + Catalizador, [g]	5916.10
Cantidad de materia a la salida del sistema	
Peso del Reactor + Hidrocarburo + Catalizador, [g]	5914.00
Reactor vacío (sin Hidrocarburo + Catalizador), [g]	5881.00
Hidrocarburo + Catalizador producto, [g]	34.00
Peso retenido en reactor, [g]	1.00
%Peso retenido en reactor, [%peso]	2.77%
Pérdidas de (Hidrocarburo + Catalizador), [g]	2.10
Pérdidas de (Hidrocarburo + Catalizador), [% peso]	5.82%

Tabla 20. Balance de materia de la evaluación del catalizador comercial a nivel microrreacción.

Para esta prueba se puede observar la pérdida neta del 5.82% peso de la muestra al inicio de la operación, esta pérdida generalmente se debe a la acumulación que se presenta en el sistema es decir la cantidad de carbón retenido en las propelas y paredes del reactor.

Un análisis típico de gases se muestra en la Tabla 21 en donde los subíndices indican a los tipos de compuesto al que se están refiriendo, es decir para los compuestos con C1, indica metano, C₂ indican todos aquellos compuestos como el propano, propeno, propino, etc.

Gas Producto, % mol									PM
H ₂	C ₁	C ₂	C ₃	C ₄	C ₅	C ₆	H ₂ S	Total	Promedio
97.32	0.99	0.40	0.23	0.08	0.02	0.00	0.96	100.00	2.71

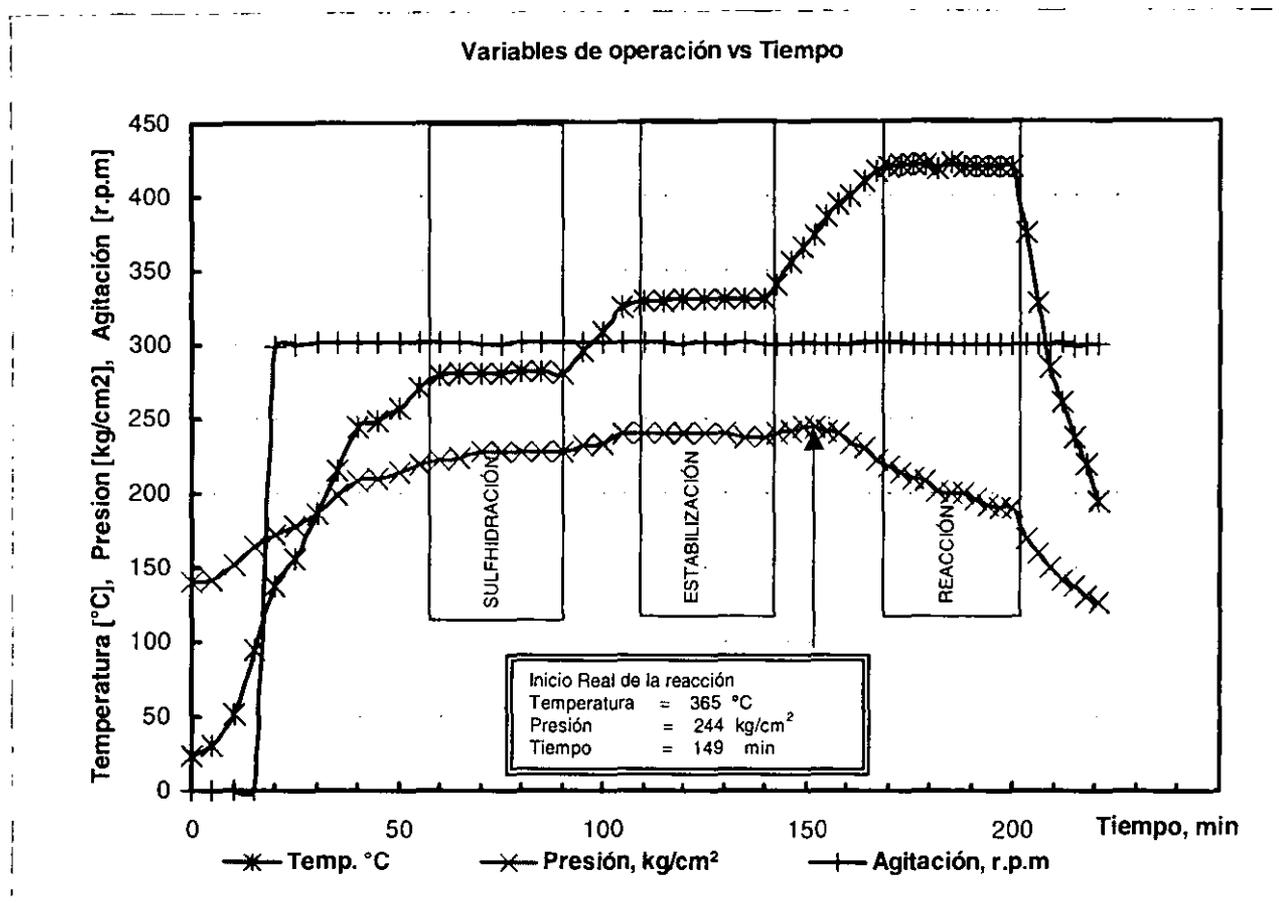
Tabla 21. Análisis de gases para Microrreacción.

Para la comprobación de las etapas de evaluación, en la Tabla 22, se muestra el comportamiento que fue sugerido en la metodología descrita previamente, esto permite observar las verdaderas condiciones de operación como son la temperatura, la presión, el volumen del gas a las cuales fueron sometidos los catalizadores.

	Inicio	Sulfhidración	Estabilización	Reacción	Fin				
Temperatura, Inicial/Final, [°C]	18.00	280.00	281.00	330.00	334.00	420.00	422.00	422.00	293.00
Presión, Inicial/Final, [kg/cm²]	140.00	208.00	211.00	222.00	214.00	193.00	167.00	167.00	135.00
Volumen del Gas Inicial, [ml]	61.09	61.09	61.09	61.09	61.09	61.09	61.091	61.09	61.09
Peso del Gas, [g]	0.693	0.541	0.548	0.530	0.508	0.401	0.4685	0.468	0.465

Tabla 22. Etapas de la evaluación.

La representación esquemática de las etapas del sistema de microrreacción es ilustrada en la Gráfica 1, podemos apreciar el comportamiento de cada etapa en donde se analizaron variables de operación como temperatura [°C], presión [kg/cm²] y agitación [r.p.m.], uno de los puntos más representativos del presente gráfico es el comportamiento de la temperatura y presión en la etapa de la reacción. Aquí podemos observar que el inicio de la reacción que se lleva a cabo mucho antes de las condiciones de reacción industriales, la presión comienza a descender debido al consumo de hidrógeno que requieren las reacciones de hidrodeseintegración y dado que no presenta una compensación de hidrógeno el comportamiento es más representativo, todo esto a temperaturas elevadas como se muestra en la Gráfica 1. Todo esto permitió la generación de criterios para establecer condiciones a otros niveles experimentales desde la etapa de sulfhidración hasta la etapa de la reacción y su comportamiento con un mayor tiempo de prueba.



Gráfica 1 Variables de operación vs Tiempo de operación

Todos los catalizadores evaluados presentaron un comportamiento similar por lo que se analiza en forma general con la Gráfica 1.

Para la evaluación de catalizadores de hidrodeseintegración, existen ciertos lineamientos de carácter generalizado que pueden ser útiles en los programas de desarrollo y evaluación de éstos, que permita diferenciar un catalizador bueno de uno malo; de tal manera que las propiedades más relevantes se puedan obtener en un tiempo relativamente corto, y que los resultados se conviertan en conclusiones cuantitativas sobre la variabilidad del catalizador. Con el fin de evaluar la relación que existe entre las propiedades físico-químicas y la actividad catalítica de las reacciones presentes en la hidrodeseintegración como son: HDS, HDN, HDNi y HDV, se realizó la evaluación a nivel microrreacción de los catalizadores que se prepararon en el IMP, los cuales poseen características que permiten tener un mejor desempeño es decir, un contenido de metales constantes pero diferentes propiedades superficiales como: diámetro promedio de poros, volumen de poro, área superficial, etc.

3.1.1 COMPORTAMIENTO EN LAS REACCIONES DE HDT PARA LOS CATALIZADORES PROTOTIPOS EVALUADOS

Las características de los catalizadores prototipos evaluados se muestran en la siguiente Tabla 23.

PROPIEDAD	CATALIZADOR COMERCIAL	CAT-P1	CAT-P2	CAT-P3	CAT-P4	CAT-P5	CAT-P6
Forma	cilíndrica	cilíndrica	cilíndrica	cilíndrica	cilíndrica	cilíndrica	cilíndrica
Área superficial, [m ² /g]	180	179	167	194	235	174	191
Vol. De poro, [cm ³ /g]	0.75	0.65	0.73	0.50	0.56	0.50	0.65
Diámetro de poro promedio. [Å]	166	155	164	110	128	124	111
Densidad compacta, [g/cm ³]	0.64	0.56	0.52	0.65	0.61	0.63	0.62
Resistencia a la fractura, [kg/partícula]	1.60	1.68	0.92	1.29	1.02	1.44	1.43
Distribución de volumen de poro, [%]							
< 100 Å	8.10	13.23	17.57	17.01	10.23	16.32	12.62
100-200 Å	59.23	55.87	44.49	53.69	33.35	60.05	79.77
200-1000 Å	10.65	17.34	14.74	15.54	16.60	13.79	10.24
1000-5000 Å	15.12	15.21	20.58	13.87	20.20	8.32	8.12
>5000 Å	8.36	0.00	4.13	3.26	6.23	1.13	1.56
Níquel [%peso]	2.5	2.4	2.6	1.33	2.02	2.5	2.8
Molibdeno [%peso]	11.9	11.0	8.1	9.95	9.78	10.9	9.1

Tabla 23. Propiedades de catalizadores prototipos experimentales e industrial.

Como se puede observar en la Tabla 24, los catalizadores evaluados (CAT-P) presentan resultados que se encuentran dentro de los rangos de magnitud del comportamiento del catalizador de referencia evaluado industrialmente. De las observaciones más importantes que se pueden hacer respecto a las caracterizaciones esta el hecho de que la gravedad API de la carga es baja, propia de un residuo de vacío de un crudo pesado, al pasar por la hidrodeseintegración el residuo reduce su peso específico incrementando su gravedad API a niveles similares a los de un gasóleo pesado carga a FCC cuyo rango está entre 10.1 y 27.7. Por lo que se refiere a los metales las concentraciones de Ni y V se encuentran dentro de los rangos de comportamiento esperado.

CARACTERIZACIÓN	CARGA	CCEM	CAT-P1	CAT-P2	CAT-P3	CAT-P4	CAT-P5	CAT-P6
Peso específico	1.033	0.926	0.925	0.926	0.926	0.929	0.923	0.938
Gravedad API [°API]	3.00	20.88	21.09	20.83	20.78	20.32	21.36	18.87
Carbón Conradson [%peso]	20.78	7.37	8.547	7.126	8.64	9.13	8.16	10.16
Azufre, [% peso]	6.20	0.764	1.131	1.424	1.72	1.695	0.788	1.680
Nitrógeno Total, [ppm, peso]	5210	3327	1907	2847	2579	2275	932	2917
Níquel, [ppm, peso]	48.6	21.02	14.46	24.16	24.04	35.9	24.6	35.87
Vanadio, [ppm, peso]	209.4	15.8	17.2	34.0	54.8	51.9	98.7	63.5

CCEM: Catalizador comercial evaluado a nivel microrreacción.

CAT-P: Catalizador prototipo experimental.

Tabla 24. Caracterización de Carga y Productos.

La actividad catalítica de los catalizadores en las reacciones de HDT se determinó en base a los niveles de HDS, HDN, HDNi y HDV que presentaron durante la evaluación. A fin de comparar los resultados obtenidos en la evaluación del catalizador comercial de referencia a nivel microrreacción (CCEM) vs. su comportamiento a nivel industrial (CCEI) se puede observar en la Tabla 25 y 27 las diferencias absolutas obtenidas. Como se puede apreciar en estas tablas el error es menor al 3% casi en todos los casos. De igual forma en las Tablas 26, y 28 se aprecian los resultados que se obtuvieron en la evaluación de seis catalizadores prototipos CAT-P vs el catalizador industrial de referencia, ver Gráficas 4, 5 y 6. Los porcentajes de conversión, HDS, HDN, HDNi y HDV se calcularon por medio de un balance de materia respecto al contenido total de cada componente entre la carga y el producto. Esto se puede representar en una conversión fraccional para cada componente como se muestra a continuación que se refiere a la proporción de un reactivo que reacciona en el sistema ver Gráficas 2 y 3.

$$\%HDS = \frac{N_{S_o} - N_{S_p}}{N_{S_o}} \times 100$$

$$\%HDN = \frac{N_{N_o} - N_{N_p}}{N_{N_o}} \times 100$$

$$\%HDM = \frac{N_{M_o} - N_{M_p}}{N_{M_o}} \times 100$$

$$Conversión_{Fracción538^{\circ}C} = \frac{N_{CARGA \text{ fracción}538^{\circ}C+} - N_{PRODUCTO \text{ fracción}538^{\circ}C+}}{N_{CARGA \text{ fracción}538^{\circ}C+}} \times 100$$

Donde:

N_{x_o} : concentración inicial

N_{x_p} : concentración producto

X: especie analizada

	CCEI	CCEM	DIFERENCIA ABSOLUTA
Desintegración. % peso	11.7	13.3	1.6
Fracción Pesada % peso	28.8	30.86	5.06
Conversión % peso	51.8	54.59	2.79

Tabla 25. Comparación de los resultados del catalizador comercial evaluado industrialmente vs catalizador comercial evaluado en microrreacción.

	CCEI	CCEM	DIFERENCIA ABSOLUTA
HDS [%peso]	58.59	57.21	1.38
HDN [%peso]	36.20	33.05	3.15
HDNi [%peso]	57.29	56.75	0.54
HD V [%peso]	72.51	70.60	1.91

Tabla 26 Comparación de las reacciones de HDT para la evaluación del catalizador Industrial vs planta de microrreacción.

	Carga	CCEM	CAT-P1	CAT-P2	CAT-P3	CAT-P4	CAT-P5	CAT-P6
Desintegración. % peso	-	11.31	12.15	10.67	11.64	7.78	13.19	12.07
Fracción Pesada % peso	61.33	30.86	20.90	21.10	22.44	28.11	18.60	20.55
Conversión % peso	-	54.59	65.92	65.60	63.41	54.17	69.67	66.50

Tabla 27. Comparación de resultados de evaluación de los catalizadores prototipos vs. el catalizador comercial de referencia evaluado en microrreacción.

	CCEM	CAT-P1	CAT-P2	CAT-P3	CAT-P4	CAT-P5	CAT-P6
HDS [%peso]	57.21	81.76	77.03	72.26	72.66	87.29	72.90
HDN [%peso]	33.05	63.40	45.36	50.50	56.33	82.11	44.01
HDNi [%peso]	56.75	70.25	50.29	50.53	26.13	49.38	26.19
HD V [%peso]	70.60	91.79	83.76	73.83	75.21	52.87	69.68

Tabla 28. Comparación de los resultados de la reacciones de HDT: HDS, HDN, HDNi y HDV en la evaluación a nivel microrreacción de los prototipos vs el catalizador comercial de referencia.

Para evaluar el desempeño del hidrot ratamiento se realizó el cálculo de las constantes de velocidad de reacción y actividad relativa, respecto para el catalizador industrial, como para los prototipos, considerando las características mencionadas en el Capítulo 2. En la Tabla 29, se muestran los valores de la actividad relativa α , que es uno de los parámetros de comparación utilizados con mayor frecuencia en los estudios cinéticos. La definición de la actividad relativa α es la relación entre las constantes de velocidad de reacción del catalizador prototipo y el catalizador de referencia, evaluados a las mismas condiciones de operación. Para nuestro estudio, si los valores de α son menores a la unidad se entiende que los catalizadores prototipos no presenta un desempeño superior al catalizador de referencia, pero en el caso contrario que estos sean mayor que la unidad, deberemos entender que estamos superando al catalizador de referencia. Así también, se debe considerar que la actividad relativa es una propiedad que solo es una comparación entre los prototipos y el catalizador de referencia es decir indica las diferencias particulares en una reacción sin tomar en cuenta el efecto global que la reacción de hidrodeseintegración produce hacia el mejoramiento del producto. Es por eso que para realizar una evaluación descriptiva de los prototipos fue necesario asignar un puntaje evaluatorio a cada uno de los parámetros obtenidos que reflejaran un acercamiento a la calidad real del producto basándose en la experiencia de cada uno de los parámetros evaluados.

ORDEN		CCEM	CAT-P1	CAT-P2	CAT-P3	CAT-P4	CAT-P5	CAT-P6
1.5	K_{HDS}	7.174	4.831	4.216	3.237	3.317	5.686	3.574
	α	1	0.673	0.588	0.451	0.462	0.793	0.498
1	K_{HDN}	2.167	4.507	2.919	3.153	3.749	6.749	2.802
	α	1	2.080	1.347	1.455	1.730	3.115	1.293
1	K_{HDNI}	4.049	5.436	3.376	3.157	1.371	2.670	1.467
	α	1	1.343	0.834	0.780	0.338	0.659	0.362
1	K_{HDV}	12.484	11.208	8.782	6.011	6.312	2.950	5.764
	α	1	0.898	0.703	0.482	0.506	0.236	0.462

α ACTIVIDAD RELATIVA

Tabla 29. Resultados de Constantes de velocidad y actividad relativa para las evaluaciones realizadas.

En la Tabla 30 se muestra la puntuación asignada para cada parámetro analizado de acuerdo al valor de importancia que representa en el proceso. Posteriormente, se realizó la comparación del desempeño de los prototipos evaluados con los parámetros indicados generando así las

Tablas 31 y 32, en donde se pueden apreciar los diversos puntajes obtenidos para cada prototipo. El catalizador de referencia tiene un puntaje de 100 como base.

Hidrodesintegración			Hidrotratamiento		
PARÁMETRO	% PESO	PUNTUACIÓN	PARÁMETRO	α	PUNTUACIÓN
Desintegración.	7-14	0-45	HDS	0 - 1	0 - 50
Fracción Pesada	31-18	0-10	HDN	0 - 1	0 - 20
Conversión	53-70	0-45	HDNi	0 - 1	0 - 15
			HDV	0 - 1	0 - 15

(a)

(b)

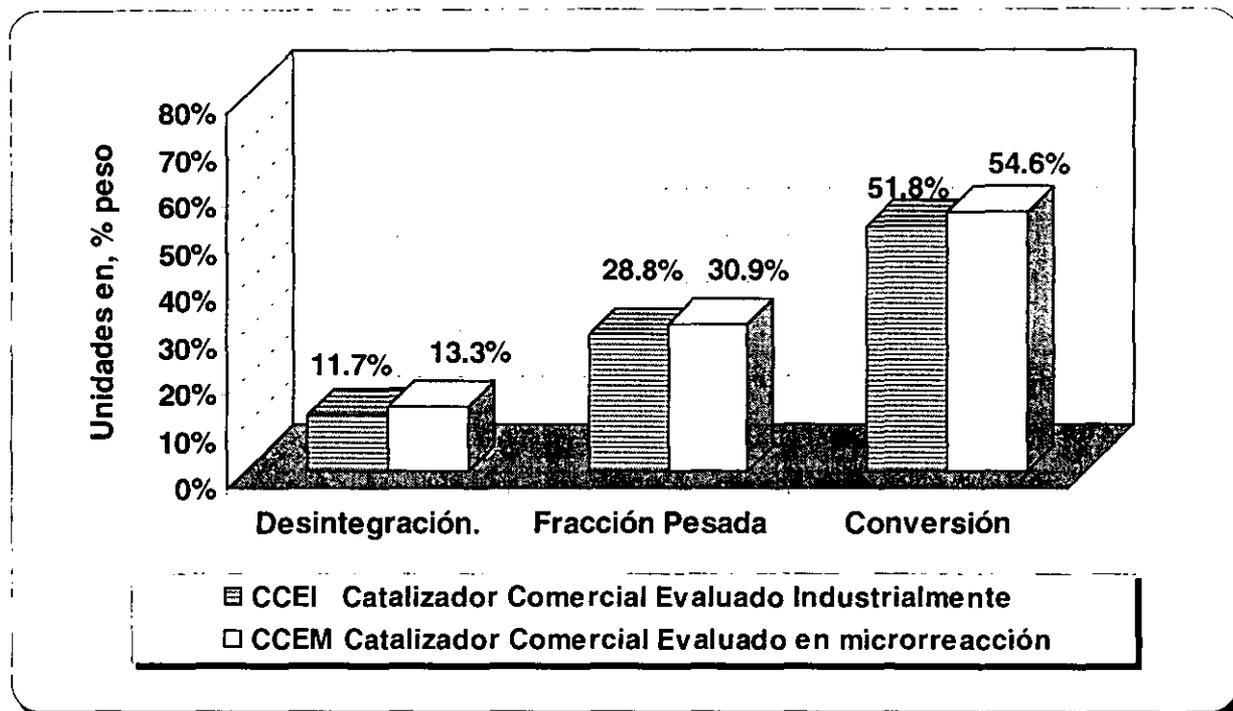
Tabla 30. Puntaje para evaluar la calidad de la (a) hidrodesintegración y el (b) hidrotratamiento obtenidos en la evaluación.

	HDS	HDN	HDNi	HDV	PUNTUACIÓN
CCEP	50	20	15	15	100
CAT-P1	34	42	20	13	109
CAT-P2	29	27	13	11	80
CAT-P3	23	29	12	7	71
CAT-P4	23	35	5	8	71
CAT-P5	40	62	10	4	116
CAT-P6	25	26	5	7	63

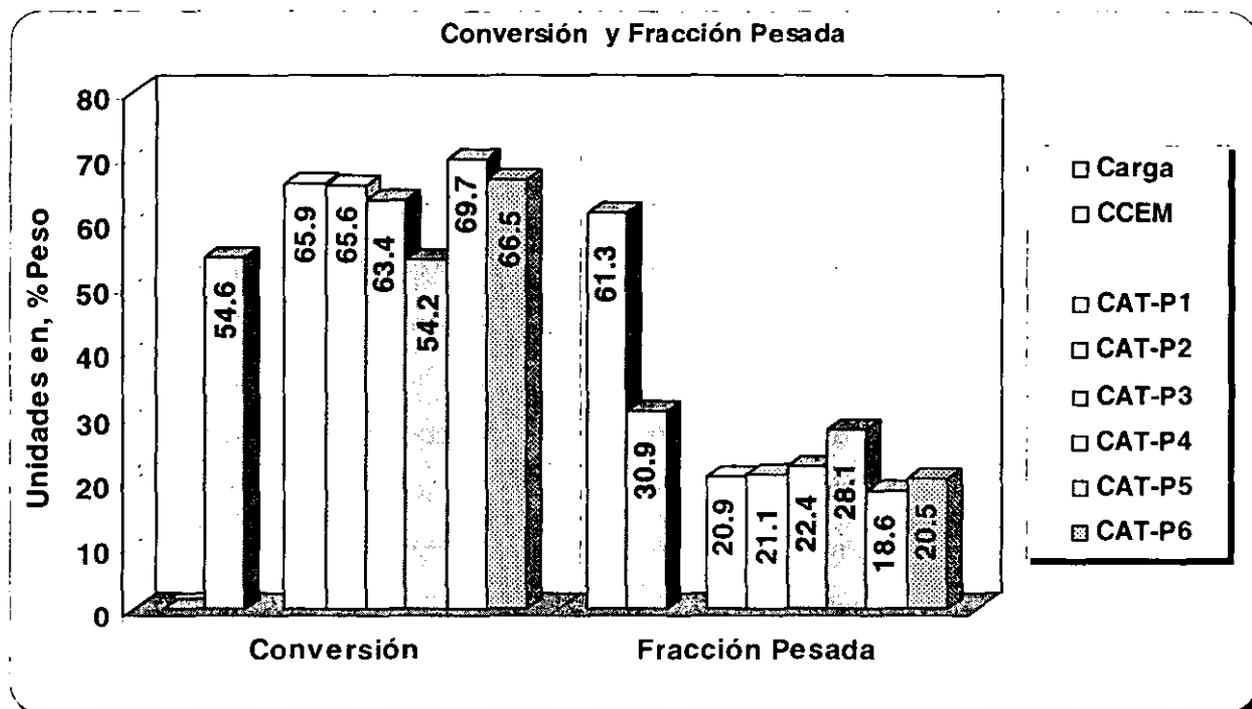
Tabla 31. Puntuación obtenida de los prototipos evaluados a nivel microrreacción en las reacciones de HDT basándose en la actividad relativa.

	Desintegración.	Fracción Pesada	Conversión	PUNTUACIÓN
CCEP	41	2	4	47
CAT-P1	33	3	34	70
CAT-P2	24	3	33	60
CAT-P3	30	4	28	62
CAT-P4	5	9	3	17
CAT-P5	40	1	44	85
CAT-P6	33	2	36	71

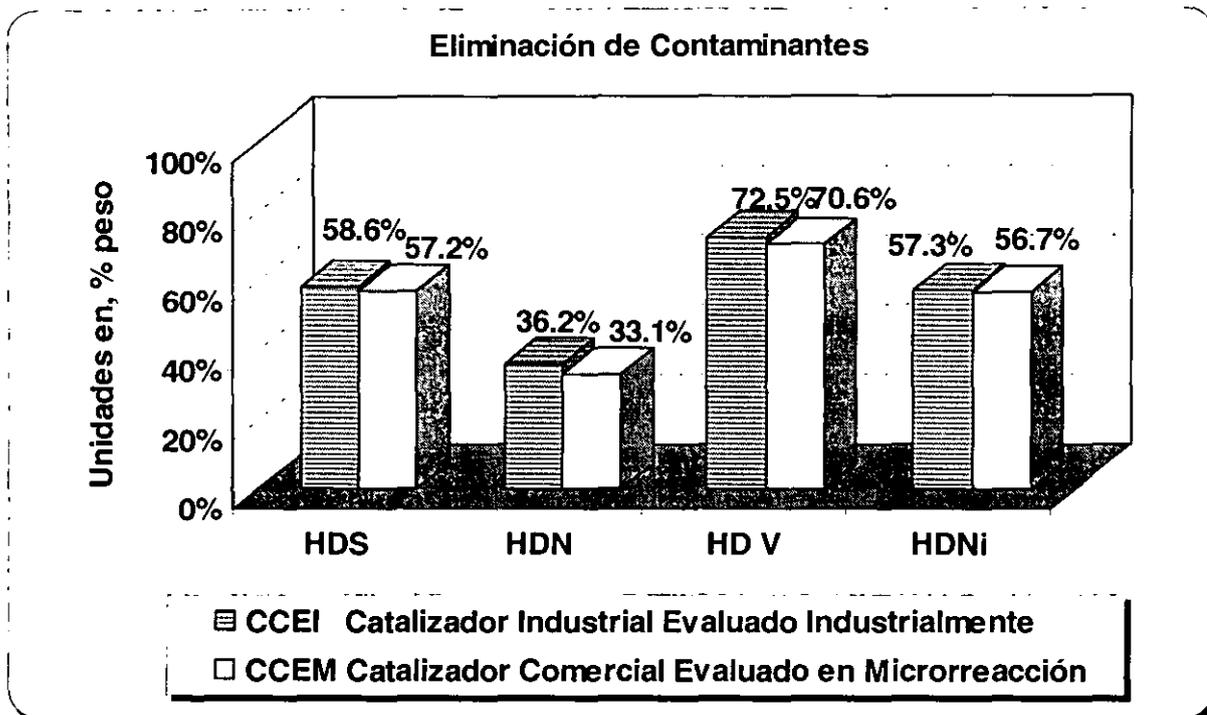
Tabla 32. Puntuación obtenida de los prototipos evaluados a nivel microrreacción en la conversión de la carga, desintegración y fracción pesada



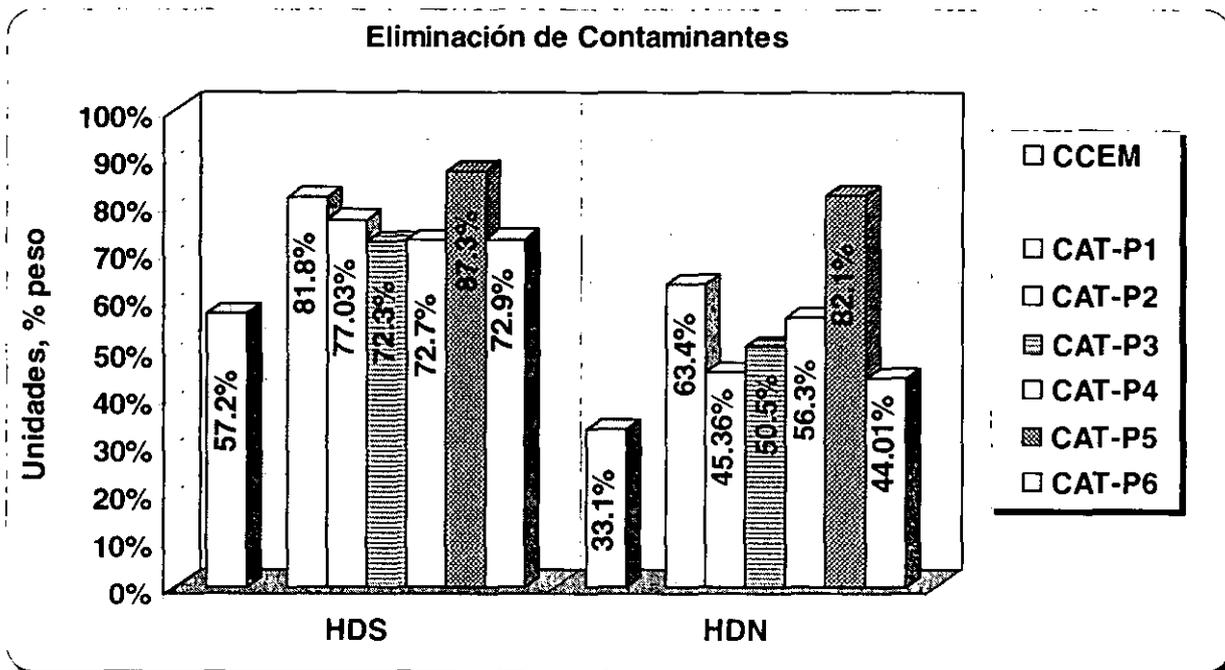
Gráfica 2 Comparación del comportamiento industrial del catalizador comercial vs evaluación a nivel microrreacción.



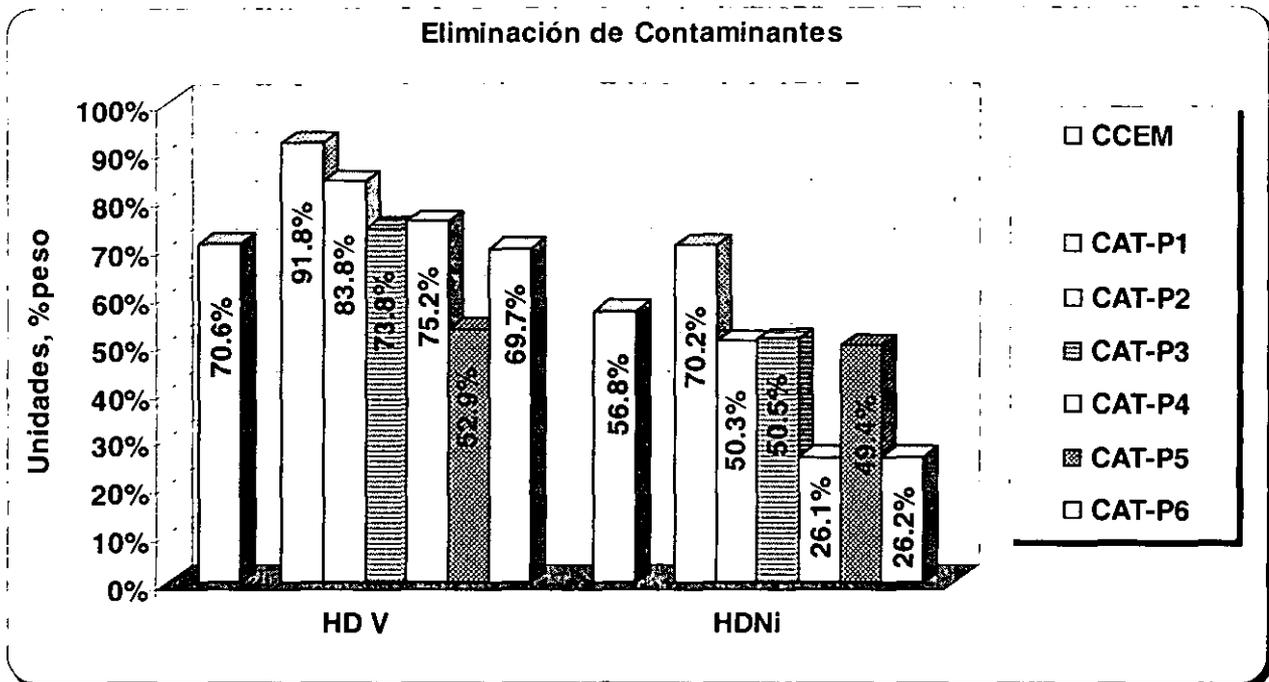
Gráfica 3. Comparación de resultados para la conversión y fracción pesada de carga residual para los catalizadores prototipos vs. el catalizador comercial de referencia evaluado en microrreacción.



Gráfica 4. Comparación de las reacciones de HDT para la evaluación del catalizador Industrial vs. planta de microrreacción.



Gráfica 5 Comparación de los resultados de las reacciones de HDS y HDN en la evaluación a nivel microrreacción de los prototipos vs. el catalizador comercial de referencia.



Gráfica 6. Comparación de los resultados de las reacciones de HDNi y HDV en la evaluación a nivel microrreacción de los prototipos vs el catalizador comercial de referencia.

3.1.2 SELECTIVIDAD

En general se entiende por selectividad a un determinado producto, la cantidad del mismo obtenida en relación al total de reactante transformado. La selectividad tiene un papel importante ya que es uno de los factores de mayor importancia en la consideración de un sistema, valores bajos de selectividad suponen pérdidas elevadas de materias primas, problemas en la eliminación de productos indeseables y en general un mayor costo de operación.

La selectividad de un proceso interviene cuando el sistema a transformar puede evolucionar bajo las condiciones de operación en muchas direcciones termodinámicamente posibles, el catalizador favorece fuertemente una de estas reacciones, la selección del mismo permite orientar a voluntad la transformación. Para realizar los cálculos de selectividad a productos valiosos obtenidos de la hidrodeseintegración de residuales, se utilizó la técnica de destilación simulada (ASTM D-2887) que permite obtener la destilación de un producto tan pesado como el residuo de vacío mediante cromatografía de alta presión, con el empleo de un equipo HP-2710. En la Figura 21, se muestran los resultados típicos de una destilación simulada y los cortes definidos para la calidad de los hidrocarburos obtenidos. A partir de los datos de la destilación

simulada (método ASTM D-2887) se obtiene los siguientes datos de selectividad de acuerdo a los cortes de cada producto. Se observa que los resultados obtenidos en la planta piloto vs el comportamiento del catalizador comercial de referencia aplicado actualmente a nivel industrial presentan niveles similares a las mismas condiciones de operación, sin embargo la distribución de los productos varía para la selectividad a diesel y residuo sin convertir como se muestra en la Tabla 33 y la Gráfica 7, por otra parte también se puede apreciar el comportamiento del CCEP con los catalizadores prototipos presentando la información que muestra en la Tabla 34 y Gráfica 8 y 9.

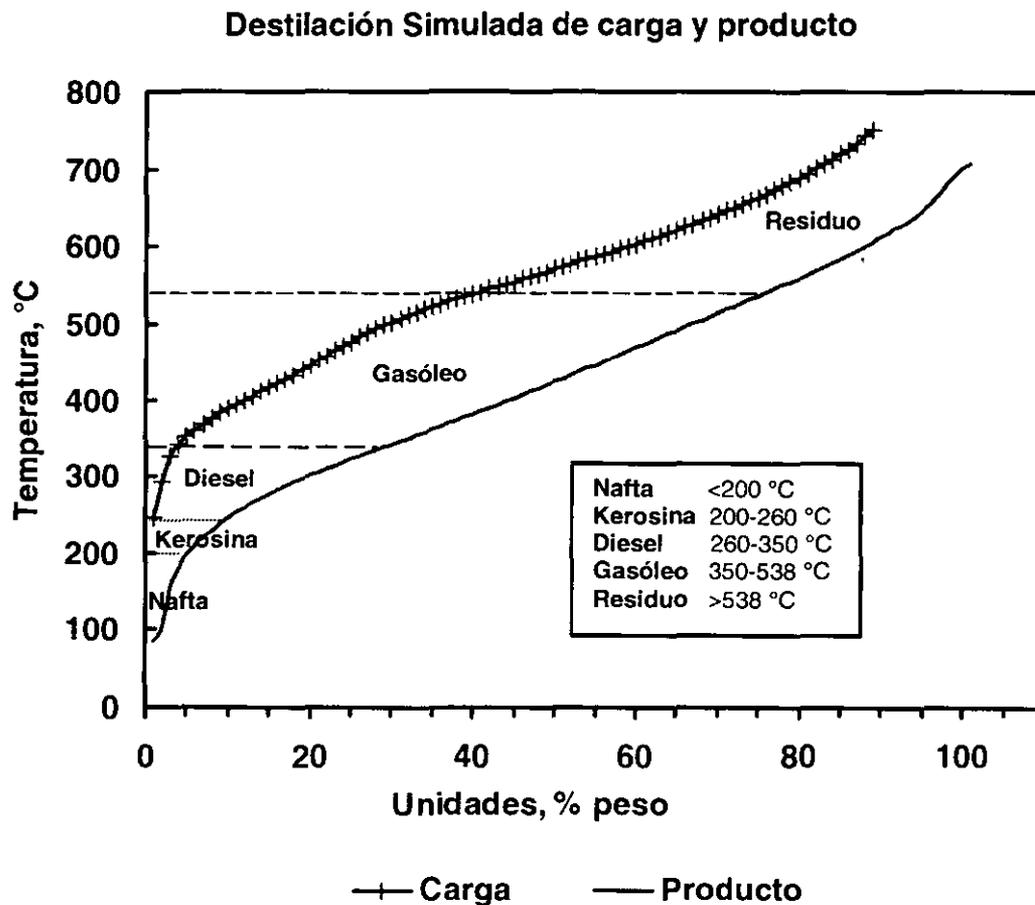


Figura 21. Destilación simulada de carga y producto.

	CCEI	CCEM	DIFERENCIA ABSOLUTA
Nafta <200°C, % peso	5.28	4.65	0.63
Kerosina 200-260°C % peso	6.01	4.52	1.49
Diesel 260-350°C % peso	15.90	13.83	2.07
Gasóleo 350-538°C, % peso	44.88	46.14	1.26
Residuo 538°C+, % peso	28.83	30.86	2.03

Tabla 33. Comparación de la distribución de productos para el comportamiento del catalizador de referencia a nivel industrial vs. planta de microrreacción.

	CARGA	CCEM	CAT-P1	CAT-P2	CAT-P3	CAT-P4	CAT-P5	CAT-P6
Nafta <200°C, % peso	0.00	4.65	6.56	5.33	6.39	3.89	7.17	5.40
Kerosina 200-260°C % peso	0.00	4.52	7.80	7.33	7.23	5.54	8.25	9.05
Diesel 260-350°C % peso	3.86	13.83	20.26	20.48	19.13	18.86	22.15	22.12
Gasóleo 350-538°C, % peso	34.81	46.14	44.48	45.76	44.81	43.60	43.83	42.88
Residuo 538°C+, % peso	61.33	30.86	20.90	21.10	22.44	28.11	18.60	20.55

Tabla 34. Comparación de la distribución de productos de los prototipos experimentales vs. el catalizador comercial de referencia evaluado a nivel microrreacción.

El porcentaje de selectividad hacia un producto determinado está dado por la relación de la cantidad de producto generado entre la cantidad de materia obtenida de los productos con valor agregado Tabla 35:

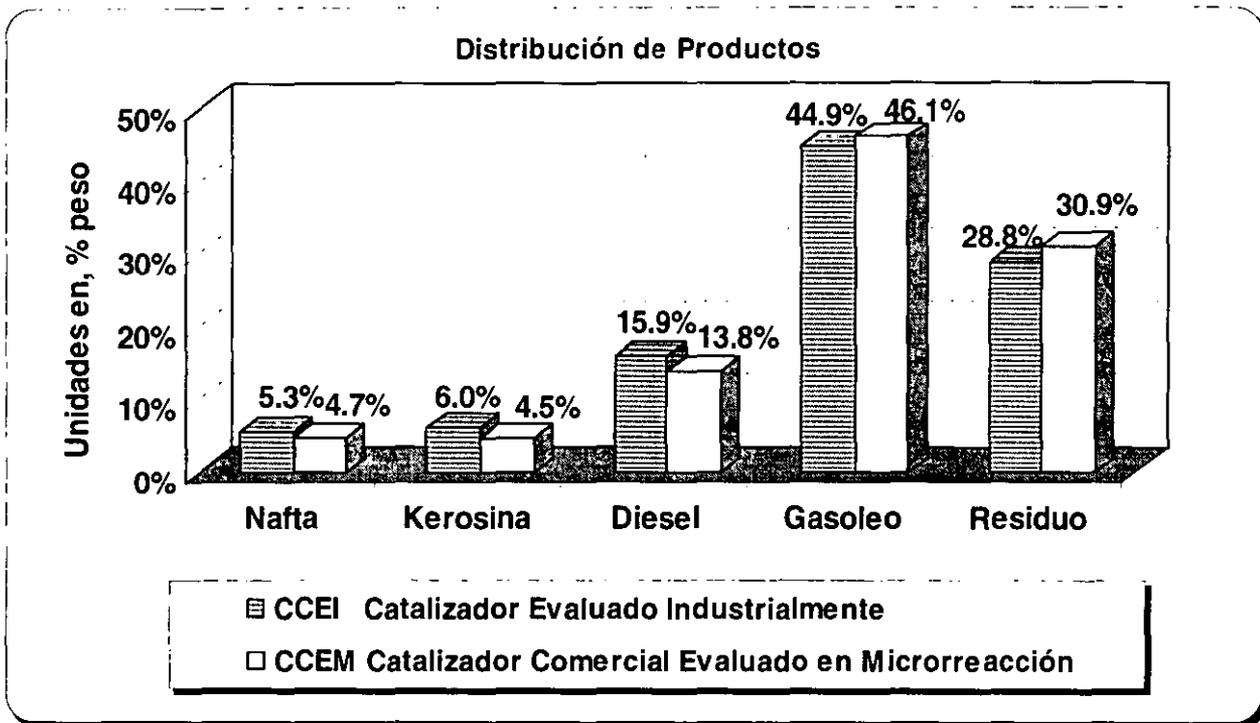
$$Selectividad \% = \frac{N_{\text{producto } i}}{\sum_{i=1}^n N_{\text{Productos } i}} * 100$$

Donde:

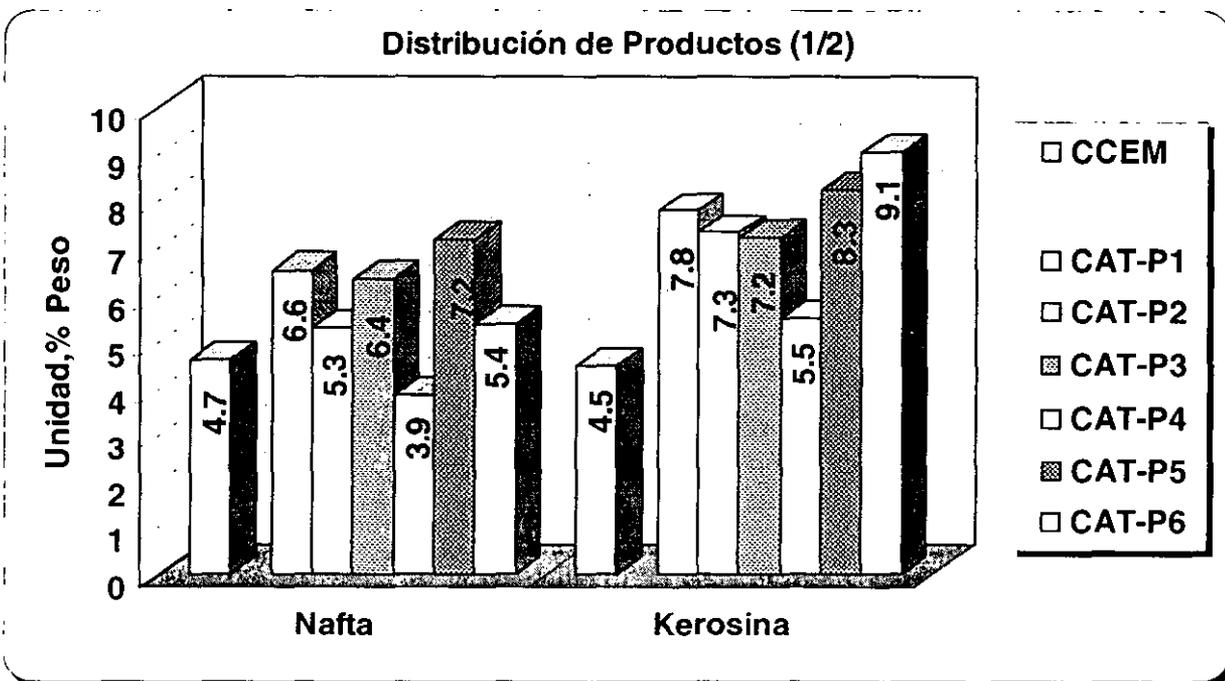
N cantidad de materia del producto a la salida del sistema

	CCEM	CAT-P1	CAT-P2	CAT-P3	CAT-P4	CAT-P5	CAT-P6
Nafta <200°C, % peso	6.73%	8.30%	6.76%	8.24%	5.41%	8.80%	6.80%
Kerosina 200-260°C % peso	6.54%	9.86%	9.29%	9.32%	7.70%	10.14%	11.40%
Diesel 260-350°C % peso	20.0%	25.61%	25.95%	24.67%	26.23%	27.22%	27.84%
Gasóleo 350-538°C, % peso	66.73%	56.23%	57.99%	57.77%	60.65%	53.84%	53.97%

Tabla 35. Resultados de Selectividad de los prototipos experimentales vs. el catalizador comercial de referencia evaluado a nivel microrreacción.

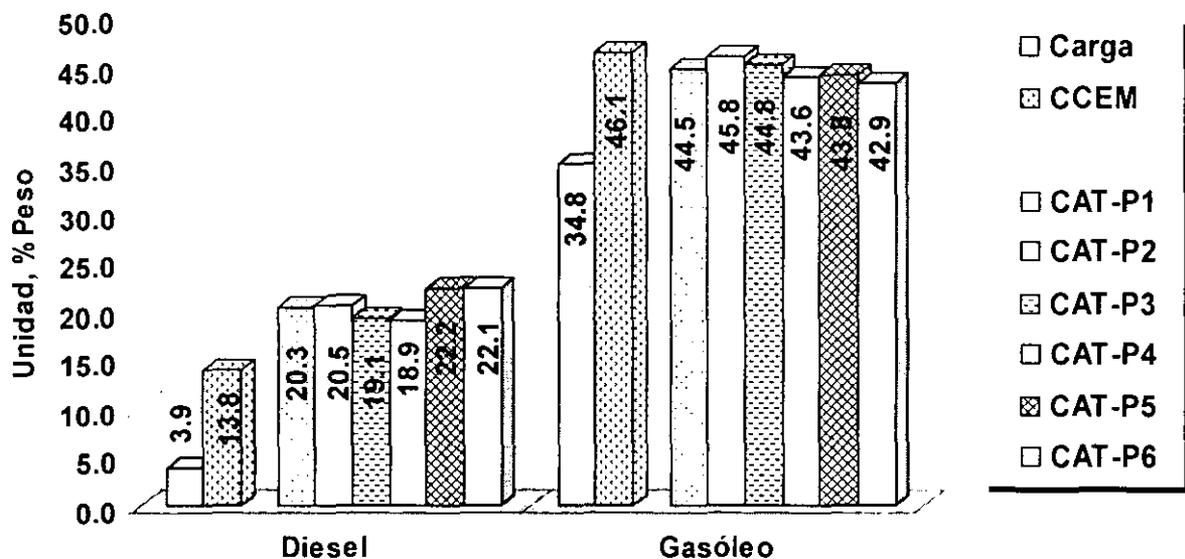


Gráfica 7. Comparación de la distribución de productos para el comportamiento del catalizador de referencia a nivel industrial vs. planta de microreacción.



Gráfica 8. Comparación de la distribución de productos de los prototipos experimentales vs. el catalizador comercial de referencia evaluado a nivel microreacción.

Distribución de Productos (2/2)



Gráfica 9. Comparación de la distribución de productos de los prototipos experimentales vs. el catalizador comercial de referencia evaluado a nivel microrreacción.

3.1.3 RENDIMIENTO DE LOS CORTES.

Las expresiones que sirven para el cálculo del rendimiento de destilados se desarrollaron en base a un modelo de reacción en el que se acuerda que los productos de reacción se pueden agrupar solo en nafta, kerosina, diesel y gasóleo obtenidos de la hidrodeseintegración del residuo de vacío y queda definido como la fracción del producto obtenido entre el reactivo que ha reaccionado y se ha convertido en producto, así tenemos las siguientes expresiones para cada grupo:

$$R_{Nafta < 200^{\circ}C} = \frac{N_{Nafta-producto} - N_{Nafta-carga}}{N_{fracción\ 538^{\circ}C\ carga} - N_{fracción\ 538^{\circ}C\ producto}}$$

$$R_{Kerosina\ 200-300^{\circ}C} = \frac{N_{Kerosina-producto} - N_{Kerosina-carga}}{N_{fracción\ 538^{\circ}C\ carga} - N_{fracción\ 538^{\circ}C\ producto}}$$

$$R_{Diesel\ 300-350^{\circ}C} = \frac{N_{Diesel-producto} - N_{Diesel-carga}}{N_{fracción\ 538^{\circ}C\ carga} - N_{fracción\ 538^{\circ}C\ producto}}$$

$$R_{Gasóleo\ 350-500^{\circ}C} = \frac{N_{Gasóleo-producto} - N_{Gasóleo-carga}}{N_{fracción\ 538^{\circ}C\ carga} - N_{fracción\ 538^{\circ}C\ producto}}$$

los resultados de rendimientos se muestran en la Tabla 36.

	CCEM	CAT-P1	CAT-P2	CAT-P3	CAT-P4	CAT-P5	CAT-P6
Nafta	15.25%	16.23%	13.26%	16.43%	11.71%	16.77%	13.24%
Kerosina	14.83%	19.29%	18.23%	18.58%	16.67%	19.31%	22.20%
Diesel	32.72%	40.57%	41.31%	39.28%	45.15%	42.82%	44.77%
Gasóleo	37.18%	23.90%	27.21%	25.70%	26.47%	21.11%	19.79%

Tabla 36. Rendimientos a productos valiosos obtenidos por la hidrodesintegración de residuos de vacío utilizando prototipos vs. catalizador comercial de referencia evaluado a nivel microrreacción.

De la misma manera como se procedió para la asignación de puntuación para la evaluación del comportamiento en las reacciones de hidrodesintegración e hidrotreamiento se asignó una puntuación para la selectividad y el rendimiento obtenido de acuerdo con lo valioso de los productos. En la Tabla 37 se muestra la puntuación asignada de acuerdo a los rangos obtenidos con otros catalizadores, tanto industriales como prototipos, es así que los productos más valiosos tienen el puntaje más alto. En las tablas 38 y 39 se obtienen la puntuación de los parámetros de selectividad y rendimiento para cada catalizador de estudio.

	% SELECTIVIDAD	PUNTUACIÓN		% RENDIMIENTO	PUNTUACIÓN
Nafta	4.5-9	0-35	Nafta	11-17	0-35
Kerosina	6-12	0-25	Kerosina	15-23	0-25
Diesel	16-28	0-20	Diesel	38-46	0-20
Gasóleo	50-68	0-20	Gasóleo	19-28	0-20

Tabla 37. Puntuación para la evaluación de la Selectividad y Rendimiento a productos valiosos.

	Nafta	Kerosina	Diesel	Gasóleo	PUNTUACIÓN
CCEM	17	2	7	19	45
CAT-P1	30	16	16	7	69
CAT-P2	18	14	17	9	57
CAT-P3	29	14	14	9	66
CAT-P4	7	7	17	12	43
CAT-P5	33	17	19	4	73
CAT-P6	18	23	20	4	65

Tabla 38. Puntaje obtenido por los prototipos para la selectividad a productos valiosos.

	Nafta	Kerosina	Diesel	Gasóleo	PUNTUACIÓN
CCEM	12	3	1	18	34
CAT-P1	31	13	6	11	61
CAT-P2	13	10	8	18	50
CAT-P3	32	11	3	15	61
CAT-P4	4	5	18	17	44
CAT-P5	34	13	12	5	64
CAT-P6	13	23	17	2	54

Tabla 39. Puntaje obtenido por los prototipos para el rendimiento a productos valiosos.

3.1.4 FORMACIÓN DE SEDIMENTOS Y CARBÓN DEPOSITADO EN EL CATALIZADOR.

Los catalizadores prototipos de hidrodésintegración para la evaluación son sujetos a severas condiciones dinámicas a nivel industrial. La fricción entre las partículas del catalizador y la propela de las autoclaves tienden a generar fracturas y producir finos de catalizador. Dichos fragmentos se aglomeran junto con los hidrocarburos parcialmente transformados formando sedimentos en el reactor, lo cual proporciona información valiosa de las características mecánicas de los catalizadores evaluados y así tener un criterio, sobre las propiedades que deben presentar para evitar la formación de sedimentos. En la gráfica 10, 11 y 12 se analiza la formación de sedimentos, tanto para el catalizador industrial como para los prototipos experimentales en donde se presenta una mejoría en la reducción de éstos. De igual manera, que en las pruebas anteriores se le asignó una puntuación a la formación de sedimentos, pero en este caso, el prototipo que presenta la menor formación de sedimentos será el que mayor puntaje obtenga. Este análisis se observa en las Tablas 40, 41, 42 y 43.

El efecto de las reacciones colaterales puede generar la reducción de la actividad del catalizador "ensuciando" su superficie. El ensuciamiento del catalizador es debido a la formación de residuos carbonosos con un déficit de Hidrógeno depositados en la superficie del catalizador usualmente en reacciones que involucra procesos con cargas pesadas. El coque formado en el catalizador físicamente bloquea el acceso de los reactantes al sitio activo en la cubierta generando principalmente la desactivación. La formación de carbón sobre los catalizadores evaluados Gráfica 12.

	CCEI	CCEM	DIFERENCIA ABSOLUTA
Sedimentos en el producto líquido [% peso]	2.82	3.01	0.19
Carbón en el catalizador. [% peso]	10.10	16.77	6.67

Tabla 40. Comportamiento de la generación de sedimentos y carbón depositado en el catalizador de referencia a nivel Industrial vs su evaluación en microrreacción

	CARGA	CCEM	CAT-P1	CAT-P2	CAT-P3	CAT-P4	CAT-P5	CAT-P6
Sedimentos % peso	0.25	3.01	2.505	1.92	2.95	1.86	2.18	1.69
Carbón en el catalizador. % peso	-	16.77	10.5	10.84	11.56	10.76	11.74	8.33

Tabla 41. Comportamiento de la generación de sedimentos y carbón depositado en el catalizador comercial evaluado vs. los prototipos evaluados a nivel microrreacción.

	RANGO %PESO	PUNTUACIÓN
Sedimentos	1.5-3.5	80-8
Carbón en el catalizador.	8-17.	20-0

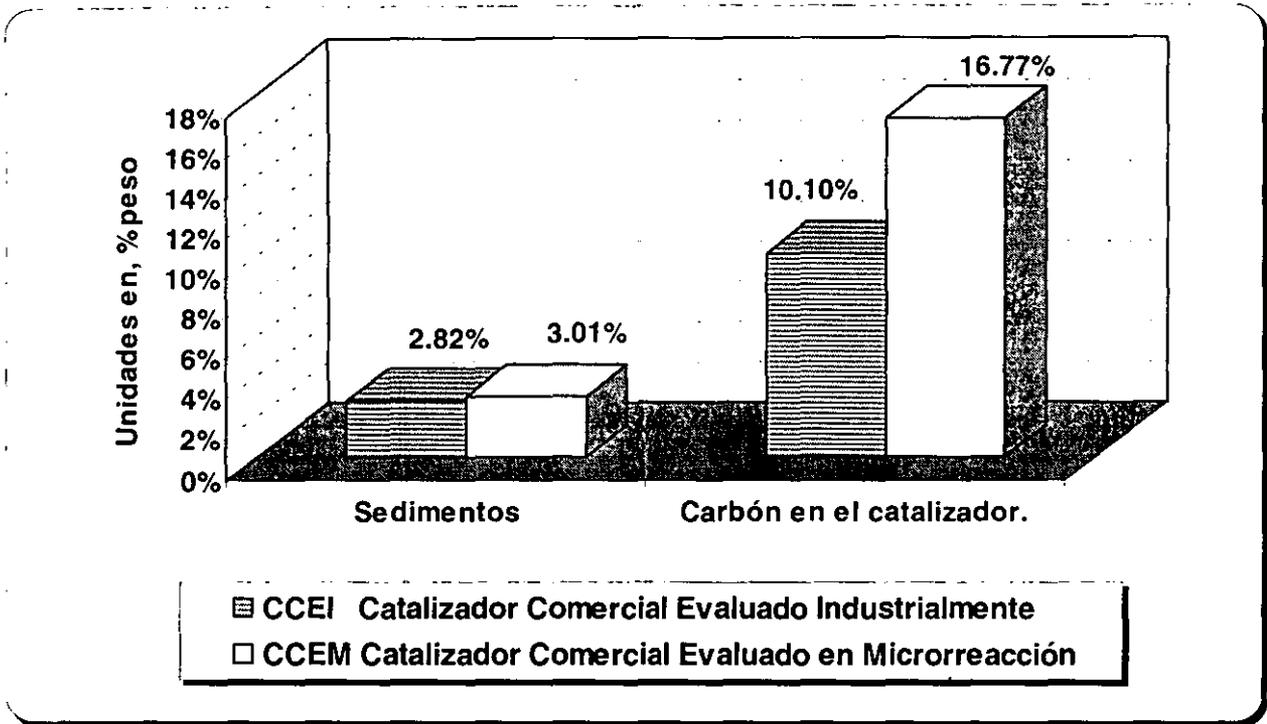
Tabla 42. Rangos de puntuación para la evaluación de sedimentos y carbón en el catalizador.

	Sedimentos	Carbón en el catalizador.	PUNTUACIÓN
CCEM	20	1	21
CAT-P1	40	14	54
CAT-P2	63	14	77
CAT-P3	22	12	34
CAT-P4	66	34	100
CAT-P5	53	12	65
CAT-P6	72	19	91

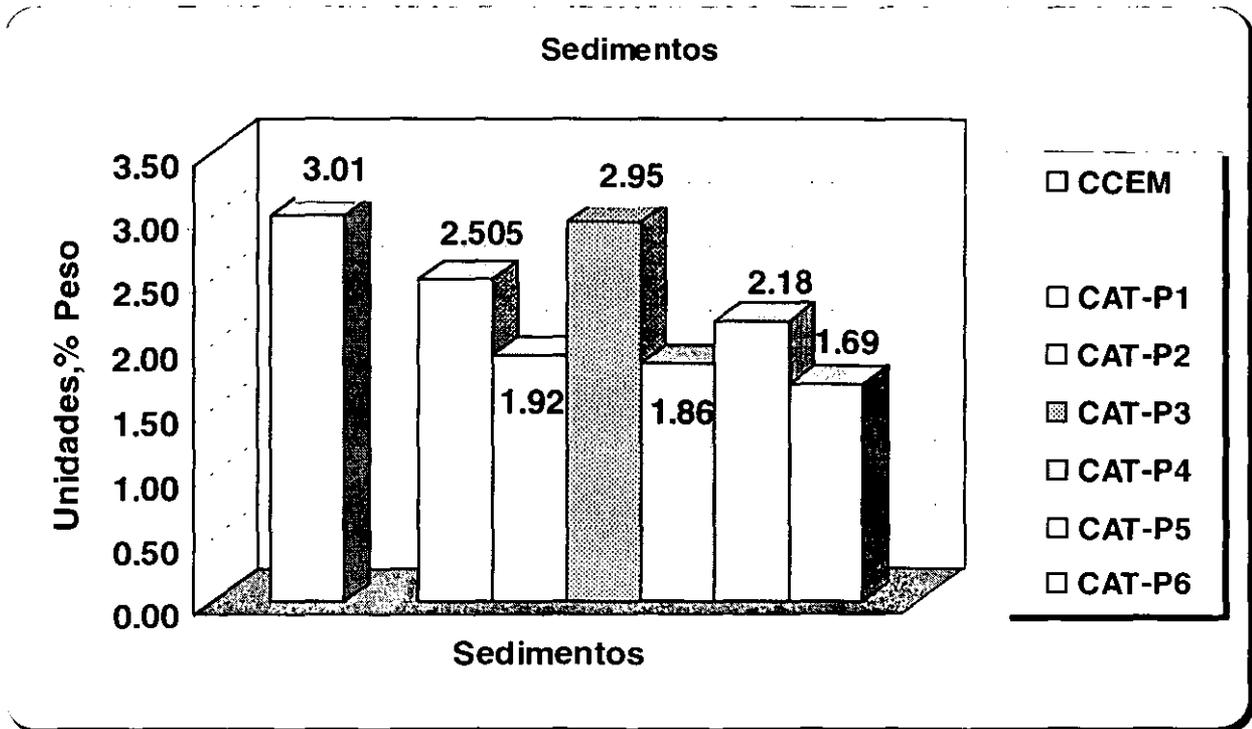
Tabla 43. Valores para la evaluación de sedimentos y carbón en el catalizador.

PROPIEDAD	CCEM	CAT-P1	CAT-P3	CAT-P5
Sedimentos [%peso]	2.505	1.92	2.18	1.69
Área superficial	180	179	194	174
Resistencia a la fractura [kg/partícula]	1.60	1.68	0.92	1.44
Distribución de volumen de poro, [%]				
< 100 Å	8.10	13.23	17.01	16.32
100-200 Å	59.23	55.87	53.69	60.05
200-1000 Å	10.65	17.34	15.54	13.79
1000-5000 Å	15.12	15.21	13.87	8.32
>5000 Å	8.36	0.00	3.26	1.13

Tabla 44. Propiedades de los catalizadores que presentaron una menor generación de sedimentos.

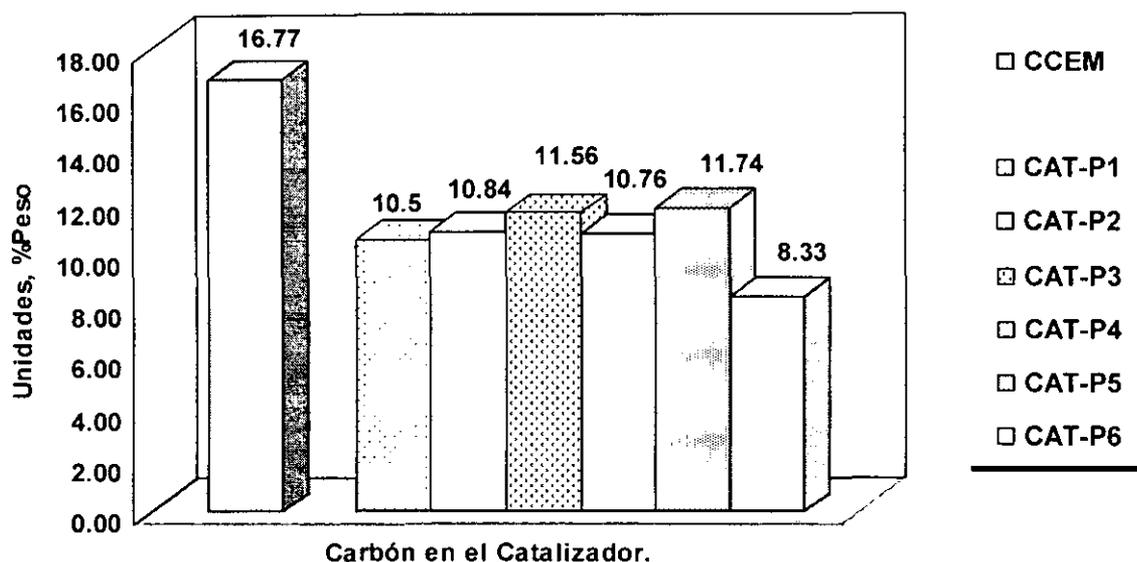


Gráfica 10. Comportamiento de la generación de sedimentos y carbón depositado en el catalizador de referencia a nivel Industrial vs su evaluación en microrreacción



Gráfica 11. Comportamiento de la generación de sedimentos en el catalizador comercial evaluado vs los prototipos evaluados a nivel microrreacción

Carbón en el Catalizador



Gráfica 12. Comportamiento del carbón depositado en el catalizador comercial evaluado vs los prototipos evaluados a nivel microrreacción.

3.1.5 ANÁLISIS DE RESULTADOS A NIVEL MICRORREACCIÓN

	SELECTIVIDAD DE PRODUCTO VALIOSOS	RENDIMIENTO DE PRODUCTOS VALIOSOS	CONVERSIÓN DESINTEGRACIÓN FRACCIÓN PESADA	REACCIONES HDT	SEDIMENTOS	PUNTUACIÓN TOTAL
CCEM	45	34	47	100	21	247
CAT-P1	69	61	70	109	54	363
CAT-P2	58	49	60	80	77	324
CAT-P3	66	61	62	71	34	294
CAT-P4	43	44	17	71	100	275
CAT-P5	73	64	85	116	65	403
CAT-P6	65	54	71	63	91	345

Tabla 45. Puntuación Final de los prototipos evaluados a nivel microrreacción.

	PUNTUACION	% DESEMPEÑO
CCEM	247	100.0%
CAT-P1	363	147.0%
CAT-P2	324	131.2%
CAT-P3	254	119.0%
CAT-P4	275	111.3%
CAT-P5	403	163.2%
CAT-P6	345	139.7%

Tabla 46. Porcentaje de desempeño de las evaluaciones realizadas a nivel microrreacción.

De estos resultados se puede apreciar lo siguiente:

- ❖ Se desarrollo la metodología correspondiente para la evaluación de catalizadores a nivel microrreacción, en general el desempeño de los catalizadores prototipos CAT-P5, CAT-P1 y CAT-P6, superan al catalizador de referencia alrededor de un 40-64 % en desempeño, ver Tabla 46. La calidad del producto obtenido a partir de la aplicación de los catalizadores CAT-P5, CAT-P1 y CAT-P6 presentan una mejora en: la gravedad API en $\sim 12^\circ$ API, con una reducción de metales de 258 a ~ 85 ppm, al igual que una disminución en el contenido de azufre de 6% a ~ 1.5 %peso, y nitrógeno de 5212 a ~ 1920 ppm, también se logra una reducción del carbón residual Conradson de 61% a 51% peso.
- ❖ Para beneficiar significativamente los catalizadores de hidrodeseintegración sin pérdida de rendimiento líquido, se recomienda el empleo de catalizadores que estén soportados por un material de óxido refractarios del tipo de la gamma alúmina o mezcla gamma alúmina-silica, con área superficial de 180-200 m²/g, volumen de poro 0.6-0.7 cm³/g, con una distribución del volumen de poro de 55-79 % para diámetros de poro de 100-200 Å; 10-17 % para diámetros de poro de 200-1000 Å y 8-15 % para diámetros de 1000-5000 Å. Se debe tener una resistencia a la fractura igual o superior de 1.4 kg/partícula. La formulación del catalizador se debe contemplar con un contenido de níquel y molibdeno de 2.5-2.8 %peso Ni y 9-12 %peso de Mo.
- ❖ De la evaluación de los catalizadores CAT-P5, CAT-P1 y CAT-P6, se observa un incremento de la fracción pesada entre 66-69 % peso vs 54.6 % peso a las mismas condiciones de operación . A pesar del incremento en la conversión se observsa una reducción de aproximadamente del 44-17 % en la formación de sedimentos respecto al de referencia.
- ❖ La distribución de los productos valiosos se ve favorecida con el catalizador CAT-P5 el cual presenta un 65 % de mejora sobre el catalizador comercial, favoreciéndose hacia los productos ligeros como son nafta con en 2.07%, kerosina 3.6 % y diesel 7.22%.
- ❖ Las reacciones de HDT se ven beneficiadas principalmente hacia la HDN al incrementar en 208%, 108% y 29 % para los catalizadores la actividad sobre el catalizador industrial, ofreciendo así una HDN con un nivel más profundo y desfavorecer la formación de sedimentos que se forman a partir de núcleos de concentraciones de complejos metálicos de vanadio. Para la HDNi, el catalizador CAT-P1 es el único que presenta un mejor desempeño respecto al catalizador industrial del 34.3%.

3.2 RESULTADOS COMPARATIVOS DEL CATALIZADOR COMERCIAL EN PLANTA PILOTO vs CATALIZADORES PROTOTIPO EVALUADO A NIVEL PLANTA PILOTO

Para el caso a nivel planta piloto se realizaron las evaluaciones siguiendo la metodología previamente definida en el capítulo 2, la experimentación aplicada a este sistema permite determinar propiedades de la actividad catalítica de las especies analizadas. Fue necesario realizar la evaluación del catalizador comercial a esta escala para tener conocimiento de su desempeño, este análisis permitió generar criterios de evaluación sobre las condiciones de operación y comportamientos requeridos para los catalizadores prototipos. De igual forma que en microrreacción, la comparación realizada del catalizador comercial y los catalizadores prototipos se requirió principalmente en datos de carácter práctico, es decir se determinaron la distribución de productos valiosos de acuerdo con la selectividad, la conversión alcanzada con respecto a la carga residual alimentada, el desempeño que se obtuvo para las reacciones de HDT (HDS, HDN y HDM), esta información permiten conocer el mejor desempeño de los catalizadores. La comparación también permite adquirir criterios que puedan ser utilizados para establecer las condiciones de operación cuando se realicen pruebas en el ámbito industrial.

Con el objeto de probar la actividad catalítica de los prototipos experimentales se evaluó a nivel planta piloto el catalizador prototipo CPEPP, comparativamente con un catalizador comercial CCEPP, el cual presenta las características mostradas en la Tabla 47.

PROPIEDAD	CATALIZADOR		
	CCEPP	CPEPP	
Forma	cilíndrica	cilíndrica	
Área superficial, m ² /g	180	188	
Volumen de poro, cm ³ /g	0.75	0.67	
Diámetro promedio de poro Å	166	157	
Densidad compacta, g/cm ³	0.64	0.63	
Resistencia a la fractura, kg/particula	1.60	1.83	
Distribución de volumen de poro, %	< 100 Å	8.10	12.70
	100-200 Å	59.23	63.80
	200-1000 Å	10.65	20.36
	1000-5000 Å	15.12	10.24
	>5000 Å	8.36	4.36
Ni, %peso	2.5	2.1	
Mo, %peso	11.9	10.8	

Tabla 47. Caracterización de propiedades del catalizador comercial y prototipo evaluados.

De manera similar a microrreacción, debido a las características de los residuales es difícil recuperar al final de la evaluación todo el hidrocarburo y el catalizador empleado, por lo que se tiene que realizar una verificación de lo que se ha recuperado, por lo que a continuación se ejemplifica el balance de materia respectivo del catalizador comercial evaluado. En la Figura 22 y Tabla 48 se pueden apreciar las principales corrientes involucradas en el proceso de hidrodesintegración, la distribución de la fase gaseosa y la fase líquida, en esta última se observa la distribución de las fracciones más importantes de valor agregado. Para los cálculos respectivos de conversión y selectividad se emplearon las mismas ecuaciones que para la evaluación a microrreacción.

Ecuaciones empleadas para los cálculos a nivel planta piloto.

$$\%HDS = \frac{N_{S_o} - N_{S_p}}{N_{S_o}} \times 100$$

$$\%HDN = \frac{N_{N_o} - N_{N_p}}{N_{N_o}} \times 100$$

$$\%HDM = \frac{N_{M_o} - N_{M_p}}{N_{M_o}} \times 100$$

Donde:

N_{x_o} : concentración inicial

N_{x_p} : concentración producto

X : especie analizada

$$Conversion_{Fracción\ 538^{\circ}C^{+}} = \frac{N_{CARGA\ fracción\ 538^{\circ}C^{+}} - N_{PRODUCTO\ fracción\ 538^{\circ}C^{+}}}{N_{CARGA\ fracción\ 538^{\circ}C^{+}}} \times 100$$

A partir de los datos de la destilación simulada (método ASTM D-2887) se obtiene los siguientes datos de selectividad de acuerdo a los cortes de cada producto; nafta <200°C, kerosina 200-260°C, diesel 260-350°C, gasóleo 350-538°C y residuo 538°C⁺.

$$\%Selectividad = \frac{N_{producto\ deseado}}{\sum_1^n N_{producto\ i}} \times 100$$

Donde:

N = Cantidad de materia del producto a la salida del sistema

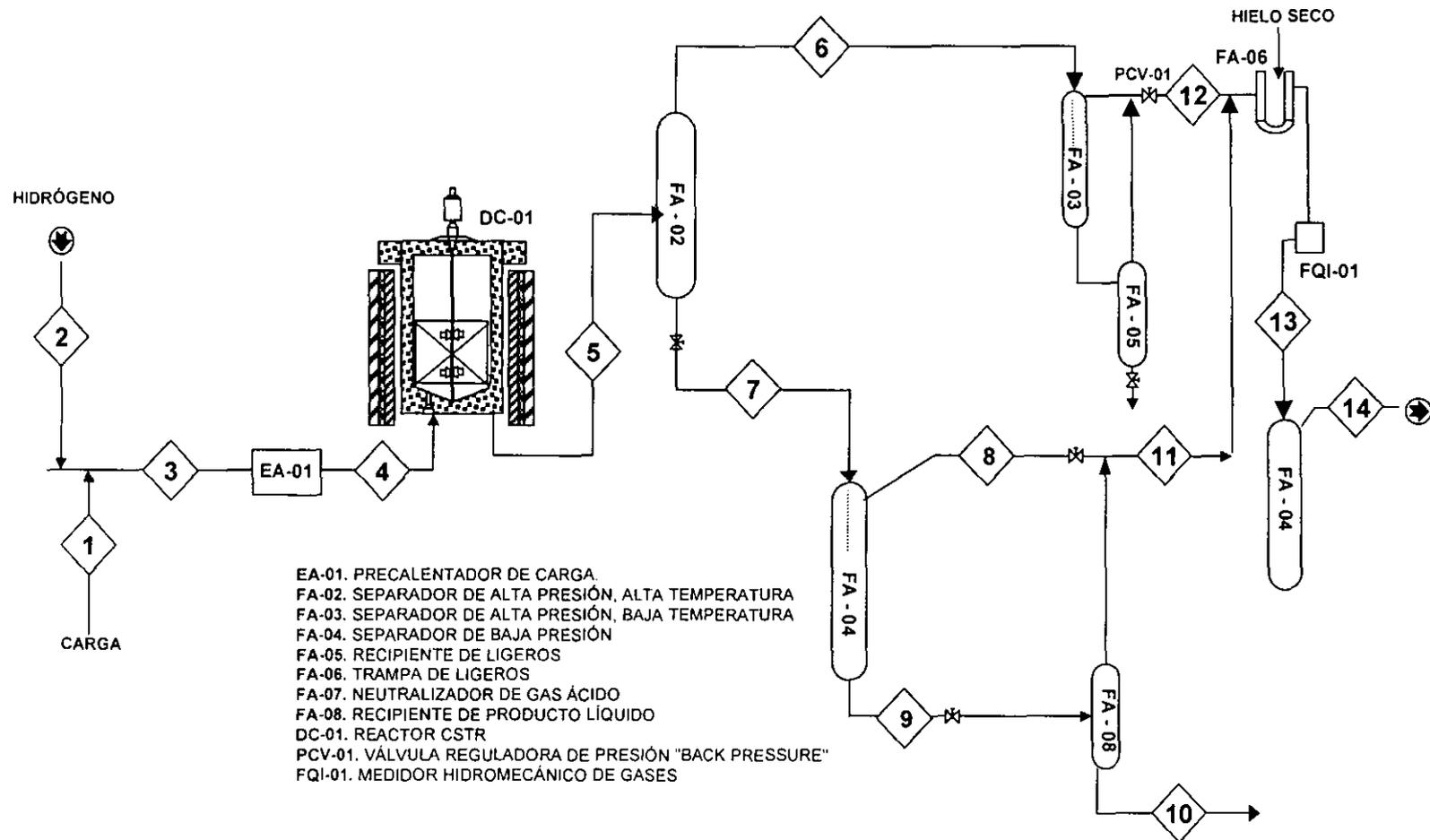


FIGURA 22. Diagrama de flujo simplificado para el balance de planta piloto de hidrodeseintegración.

BALANCE DE MATERIA

CORRIENTE	◇ 1 ◇	◇ 2 ◇	◇ 3 ◇	◇ 4 ◇	◇ 5 ◇	◇ 6 ◇	◇ 7 ◇	◇ 8 ◇	◇ 9 ◇	◇ 10 ◇	◇ 11 ◇	◇ 12 ◇	◇ 13 ◇	◇ 14 ◇
VARIABLE														

Producto Gaseoso

Gas [l/h]		90	90	90	90.40	85.65					4.75	85.65	90.4	90.4
H₂ [%mol]		99			93.8	93.37					93.85	93.84	93.84	93.84
C₁-C₆ [%mol]					4.41	4.95					1.14	0.89	2.03	2.03
CO₂ + Aire [%mol]		1			1.38	1.35					3.01	3.14	2.57	2.54
H₂S [%mol]					0.37	0.33					2.00	2.13	1.56	1.56

Distribución Producto Líquido

Hidrocarburo[ml/h]	61.50			61.50	60.48		59.47		58.48	56.46				
Hidrocarburo[g]	750			750	738		725		713	689				
Nafta [%peso]	0.00			4.71	4.71		4.71		4.71	4.71				
Kerosina [%peso]	0.00			5.35	5.35		5.35		5.35	5.35				
Diesel [%peso]	0.00			11.47	11.47		11.47		11.47	11.47				
Gasóleo [%peso]	11.56			38.80	38.80		38.80		38.80	38.80				
Residuo [%peso]	88.44			39.67	39.67		39.67		39.67	39.67				
Temperatura [°C]	120	25	115	200	300	120	120	25	85	25	25	25	25	25
Presión [kg/cm²]	200	60	200	200	200	200	3.0	0.75	0.75	0.75	0.75	200	0.75	0.75

Tabla 48. Balance de materia para el proceso de hidrodeseintegración a nivel planta piloto.

3.2.1 COMPORTAMIENTO EN LAS REACCIONES DE HDT PARA LOS CATALIZADORES EVALUADOS A NIVEL PLANTA PILOTO.

En las siguientes Gráficas 13 a 24 se muestran los comportamientos del catalizador comercial evaluado en planta piloto [CCEPP] y del catalizador prototipo evaluado en planta piloto [CPEPP], a fin de tener una idea más respecto al comportamiento de estos catalizadores se muestran los valores obtenidos para periodos de tres días; aunque la caracterización de los productos se hace de manera continua y durante toda la evaluación, tal y como se menciona en la metodología del Capítulo 2. Los gráficos se encuentran acompañados de tablas donde se muestra la variable analizada.

Como se puede observar en la Tabla 49 y 50, las propiedades de los residuos procesados en la Unidad de planta piloto presentan características que están dentro de los rangos de magnitud del comportamiento del catalizador de referencia evaluado industrialmente. De las observaciones más importantes que se pueden hacer respecto a las caracterizaciones esta el hecho de que la gravedad API de la carga es aproximadamente 3°API y los productos obtenidos de los catalizadores evaluados presentan resultados que se encuentran dentro de los rangos de magnitud esperados. El comportamiento del catalizador de referencia evaluado presenta 18 a 16 °API en promedio y para el prototipo alrededor de 21 a 17 °API, esto nos indica un buen desempeño para ambos catalizadores. Por lo que se refiere a los metales, las concentraciones de Ni y V se encuentran dentro de los rangos de comportamiento esperado.

DIAS CARACTERIZACIÓN	Carga	DIAS					
		5	10	15	20	25	30
Azufre , [% peso]	6.2	1.06	0.96	1.21	1.42	1.46	1.58
Nitrógeno Total , [ppm]	5210	3016	2992	3544	3774	3734	3770
Níquel , [ppm]	48.6	31.7	16.5	17.6	18.2	17.8	20.2
Vanadio , [ppm]	209.6	60.7	36.5	39.1	41.7	38.6	46.2
Metales Totales , [ppm]	257.6	92.4	53.0	56.7	59.9	56.4	66.4
Insolubles n-Heptano , [% peso]	ND	4.35	3.17	5.18	3.89	5.18	5.38
Carbón Conradson , [% peso]	20.78	9.20	7.06	9.06	9.69	9.75	9.80
Peso específico, 20/4 °C	1.033	0.95	0.94	0.95	0.95	0.95	0.95
Gravedad API	3.00	16.5	18.0	16.9	16.45	16.25	16.3

ND= no determinado

Tabla 49. Caracterización del producto líquido del catalizador comercial evaluado.

DIAS							
CARGA	5	10	15	20	25	30	
CARACTERIZACIÓN							
Azufre, [% peso]	6.20	0.83	1.17	1.52	1.69	1.99	2.07
Nitrógeno Total, [ppm]	5210	1520	2537	3103	2872	3540	3310
Níquel, [ppm]	48.6	22.8	27.0	26.4	26.6	26.5	26.4
Vanadio, [ppm]	209.4	75.1	69.1	61.6	60.4	71.5	78.0
Metales Totales, [ppm]	257.6	97.9	96.1	88.0	87.0	98.0	104.4
Insolubles n-Heptano, [% peso]	ND	4.30	2.35	5.42	4.03	6.68	6.43
Carbón Conradson, [% peso]	20.78	6.96	8.54	10.2	10.0	10.5	10.7
Peso específico, 20/4 °C	1.033	0.92	0.92	0.94	0.94	0.94	0.95
Gravedad API	3.00	21.0	21.0	18.9	19.0	18.3	17.2

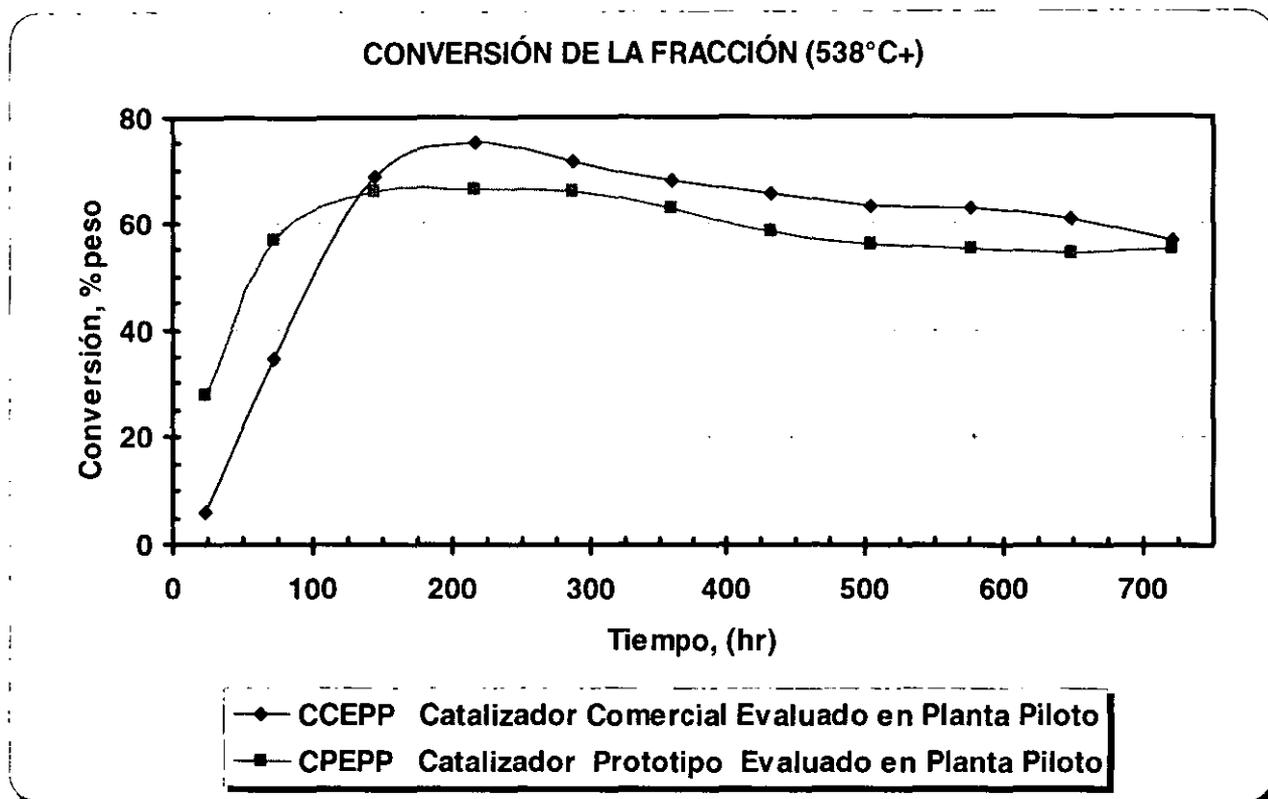
ND= no determinado

Tabla 50. Caracterización del producto líquido del catalizador prototipo evaluado

En la Gráfica 13 se muestra el comportamiento de la conversión de la fracción 538°C⁺, se observa que a medida que se incrementa el tiempo de operación para el estado de reacción, la conversión tiende hacerse constante, el desempeño del catalizador comercial es favorecido con respecto al catalizador prototipo, pero esto puede ser hasta cierto punto contraproducente, pues se sabe que si se presenta una conversión elevada es posible obtener un incremento en la formación de sedimentos, misma que tiende a generar problemas, tanto a nivel planta piloto, como a escala industrial. En la Tabla 51 se muestra el comportamiento de los catalizadores en intervalos de tres días de caracterización de productos y evaluación teniendo en consideración.

DIAS	CONVERSIÓN (% peso)		DIFERENCIA CCEPP vs CPEPP
	CCEPP	CPEPP	
1	5.84	27.75	-21.91
3	34.72	56.52	-21.80
6	68.58	65.93	2.65
9	75.00	66.34	8.66
12	71.44	66.00	5.44
15	67.87	62.66	5.21
18	65.49	58.13	7.36
21	63.10	56.08	7.02
24	62.78	55.11	7.67
27	60.68	54.14	6.54
30	56.71	55.01	1.70

Tabla 51. Conversión de la fracción 538°C⁺ para el catalizador comercial y prototipo.



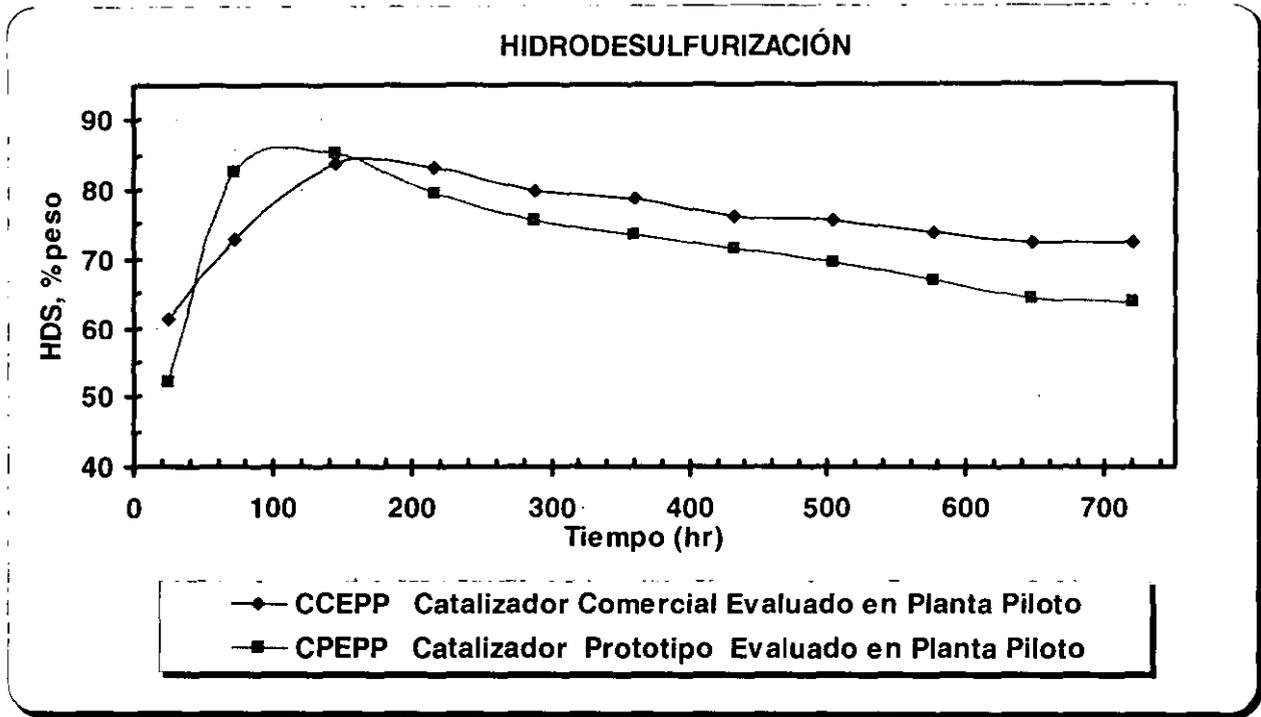
Gráfica 13. Comportamiento de la conversión de la fracción 538°C⁺ para el catalizador comercial evaluado y prototipo.

La actividad catalítica de los catalizadores en las reacciones de HDT se determinó basándose en los niveles de HDS, HDN, HDNi y HDV que presentaron durante la evaluación. A fin de comparar los resultados obtenidos en la evaluación del catalizador comercial de referencia a nivel planta piloto (CCEPP) vs el comportamiento del catalizador prototipo (CPEPP) se puede observar, en la Tabla 52, el desempeño de ambos mostrando así su comportamiento por largos periodos de operación, en las Gráficas 14,15,16 y 17 se muestra dicho comportamiento. Aquí podemos apreciar que a medida que la operación transcurre el catalizador comienza a perder actividad y esto se deba posiblemente al incremento en los niveles de la formación de sedimentos y la depositación de coque y metales sobre el catalizador.

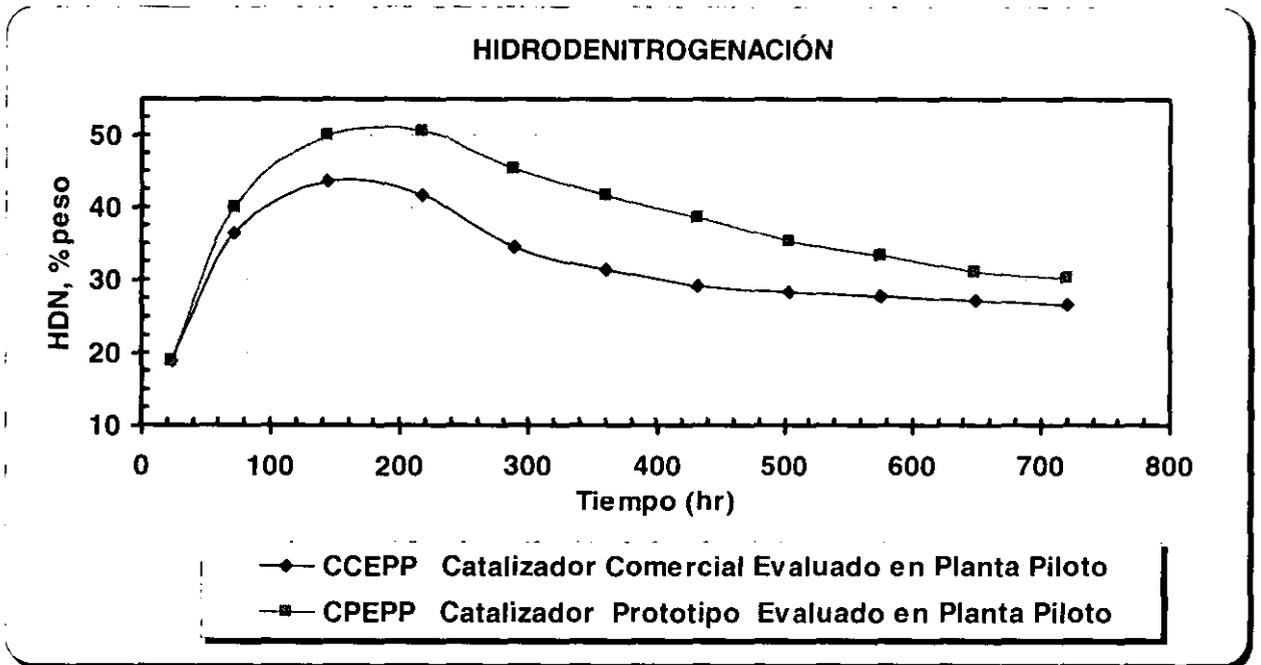
HDS(%peso)				HDN (%peso)			
DIAS	CCEPP	CPEPP	DIFERENCIA CCEPP vs. CPEPP	DIAS	CCEPP	CPEPP	DIFERENCIA CCEPP vs. CPEPP
1	61.44	52.01	9.43	1	19.0	19.0	0.0
3	72.90	82.68	-9.78	3	36.4	40.0	-3.60
6	83.86	85.07	-1.21	6	43.5	50.0	-6.50
9	83.12	79.42	3.70	9	41.7	50.6	-8.90
12	79.77	75.49	4.28	12	34.5	45.2	-10.70
15	78.71	73.27	5.44	15	31.4	41.6	-10.20
18	75.92	71.36	4.56	18	29.3	38.5	-9.10
21	75.35	69.45	5.90	21	28.4	35.4	-7.00
24	73.77	66.78	6.99	24	27.8	33.2	-5.40
27	72.18	64.10	8.08	27	27.3	31.1	-3.80
30	72.22	63.52	8.70	30	26.6	30.4	-3.80

HDV (%peso)				HDNi (%peso)			
DIAS	CCEPP	CPEPP	DIFERENCIA CCEPP vs. CPEPP	DIAS	CCEPP	CPEPP	DIFERENCIA CCEPP vs. CPEPP
1	47.24	47.24	0.00	1	40.96	40.96	0.00
3	73.20	59.53	13.67	3	52.39	40.81	11.58
6	88.32	82.98	5.34	6	57.16	77.57	-20.41
9	89.45	82.24	7.21	9	76.12	60.93	15.19
12	89.03	82.00	7.03	12	70.33	59.48	10.85
15	88.61	81.76	6.85	15	74.82	61.79	13.03
18	87.19	81.18	6.01	18	71.20	59.48	11.72
21	87.74	81.32	6.42	21	71.20	59.04	12.16
24	88.20	79.33	8.87	24	72.50	61.65	10.85
27	87.37	78.72	8.65	27	71.06	60.93	10.13
30	87.34	77.45	9.89	30	70.77	61.79	8.98

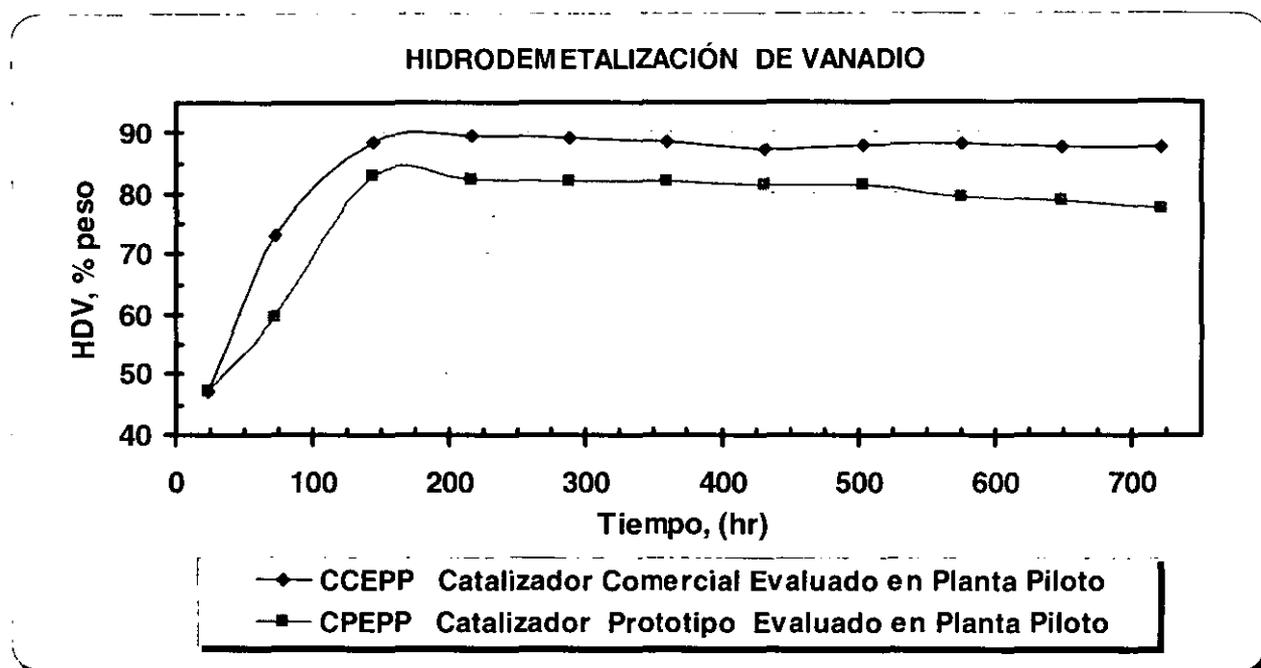
Tabla 52. Comparación de los resultados de las reacciones de HDT: HDS, HDN, HDV y HDNi, en la evaluación a nivel microrreacción del prototipo vs. el catalizador comercial de referencia.



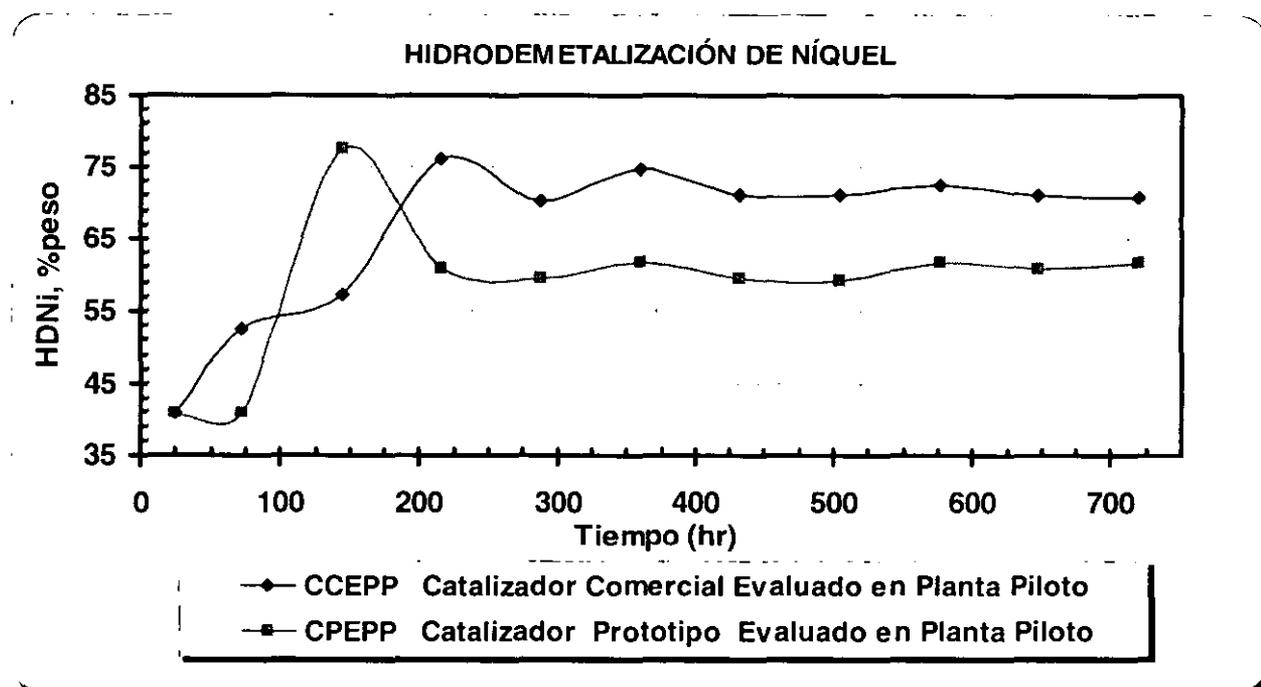
Gráfica 14. Comparación de los resultados de la reacciones de HDS en la evaluación a nivel planta piloto del prototipo vs el catalizador comercial de referencia.



Gráfica 15. Comparación de los resultados de la reacciones de HDN en la evaluación a nivel planta piloto de los prototipos vs el catalizador comercial de referencia.



Gráfica 16. Comparación de los resultados de las reacciones de HDV en la evaluación a nivel planta piloto de los prototipos vs el catalizador comercial de referencia.



Gráfica 17. Comparación de los resultados de las reacciones de HDNi en la evaluación a nivel planta piloto de los prototipos vs el catalizador comercial de referencia.

3.2.2 SELECTIVIDAD

Al igual que en el caso de microrreacción, se calculó la selectividad, la cual representa uno de los factores de mayor importancia en la consideración de un sistema dado que, valores bajos de selectividad suponen pérdidas elevadas de materias primas, problemas en la eliminación hacia los productos indeseables y en general un mayor costo de operación. La selectividad de un proceso interviene cuando el sistema a transformar puede evolucionar bajo las condiciones de operación en muchas direcciones termodinámicamente posibles, el catalizador favorece fuertemente una de estas reacciones, la selección del mismo permite orientar a voluntad la transformación.

A partir de datos de la destilación simulada (método ASTM D-2887) se obtiene los siguientes datos de selectividad de acuerdo a los cortes de destilación definidos para cada producto. Se observa de los resultados obtenidos en la planta piloto que, el catalizador comercial no presentó un mejor desempeño que el catalizador prototipo para la nafta y la kerosina, estos datos se encuentran en la Tabla 53, 54, 55 y las Gráficas 18, 19, 20 y 21.

NAFTA (%peso)				KEROSINA (%peso)			
DÍAS	CCEPP	CPEPP	DIFERENCIA CCEPP vs CPEPP	DÍAS	CCEPP	CPEPP	DIFERENCIA CCEPP vs CPEPP
1	0.00	0	0.00	1	0.36	1.32	-0.96
3	0.84	2.45	-1.61	3	1.80	3.38	-1.58
6	2.68	4.28	-1.60	6	5.16	5.91	-0.75
9	3.12	5.05	-1.93	9	5.50	5.95	-0.45
12	3.13	5.01	-1.88	12	5.75	6.09	-0.34
15	3.73	5.19	-1.46	15	5.91	5.75	0.16
18	3.27	4.71	-1.44	18	6.04	5.35	0.69
21	3.08	4.23	-1.15	21	5.92	5.40	0.52
24	3.81	4.54	-0.73	24	6.19	5.32	0.87
27	3.78	4.33	-0.55	27	5.82	5.13	0.69
30	3.62	4.42	-0.80	30	5.86	4.95	0.91

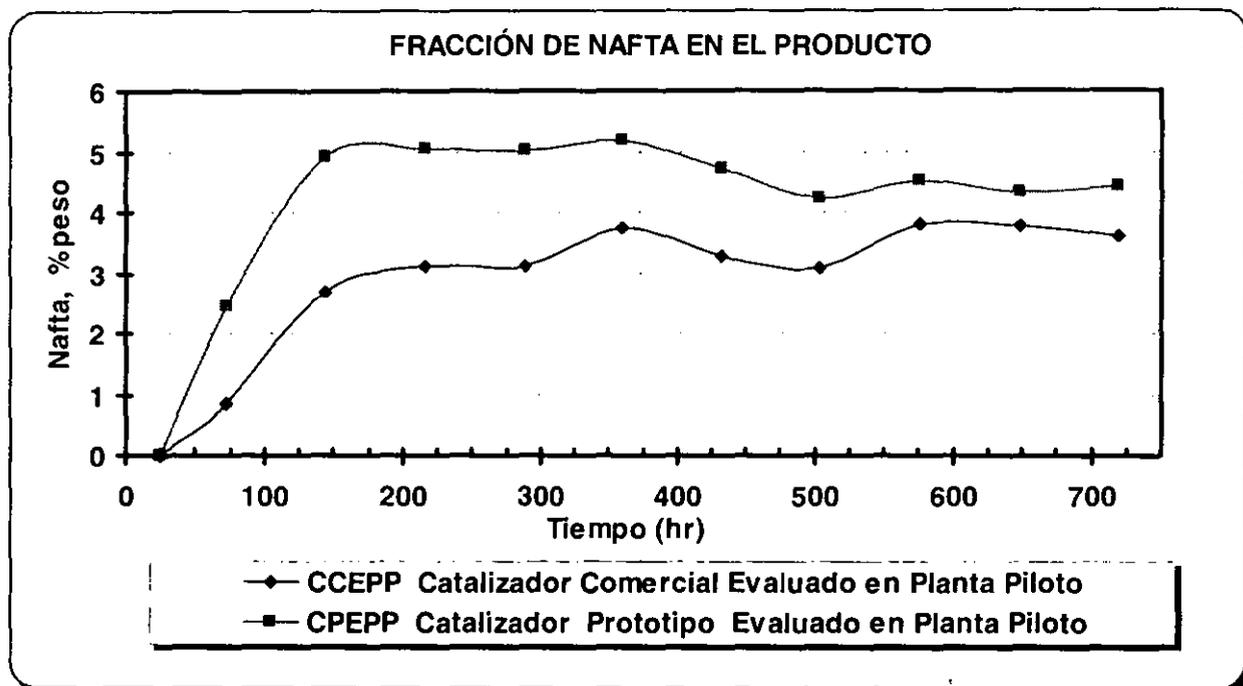
Tabla 53. Distribución de la fracción de nafta y kerosina en el producto líquido

DIESEL (%peso)				GASÓLEO (% peso)			
DÍAS	CCEPP	CPEPP	DIFERENCIA CCEPP vs CPEPP	DÍAS	CCEPP	CPEPP	DIFERENCIA CCEPP vs CPEPP
1	1.29	2.55	-1.26	1	15.72	33.33	-17.61
3	6.01	8.53	-2.52	3	33.54	45.31	-11.77
6	12.86	14.8	-1.93	6	41.97	44.03	-2.06
9	13.53	12.73	0.80	9	41.35	43.90	-2.55
12	13.42	12.8	0.62	12	41.58	42.81	-1.23
15	12.69	11.99	0.70	15	41.60	39.07	2.53
18	13.44	11.47	1.97	18	41.82	38.80	3.02
21	13.09	11.19	1.90	21	42.05	38.69	3.36
24	13.33	10.38	2.95	24	41.81	38.66	3.15
27	12.90	9.69	3.21	27	41.64	37.47	4.17
30	11.76	9.75	2.01	30	39.34	37.72	1.62

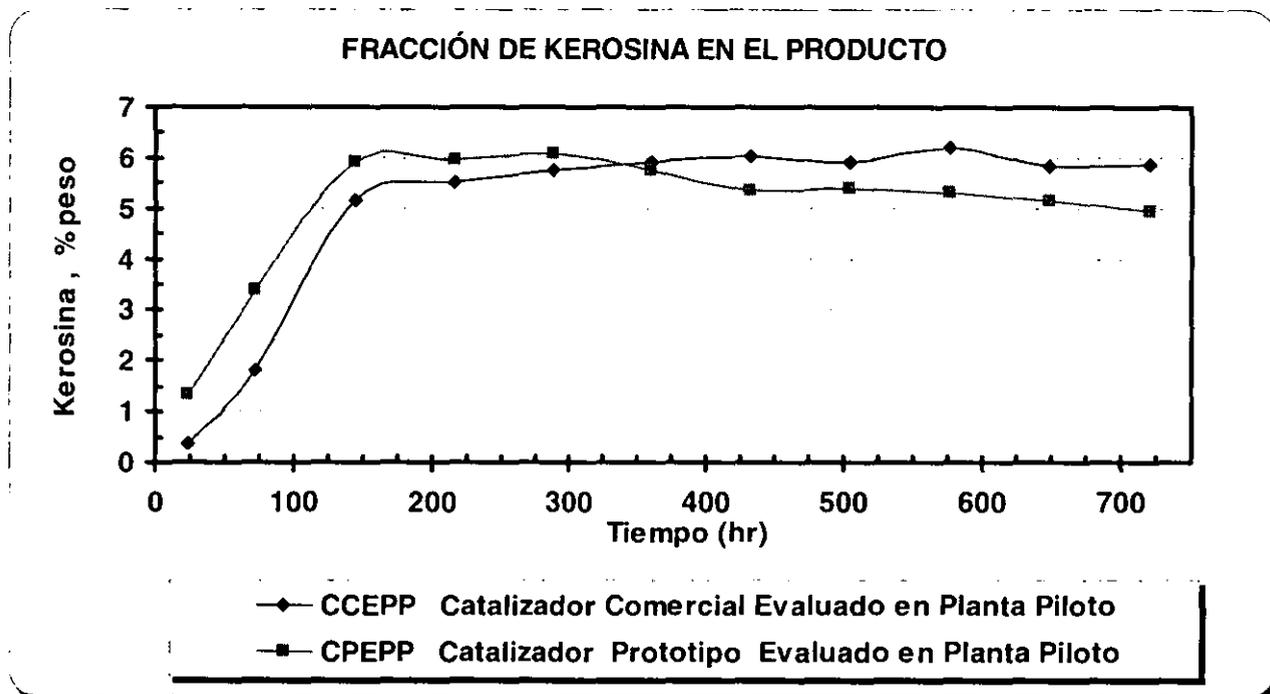
Tabla 54. Distribución de la fracción de diesel y gasóleo en el producto líquido.

RESIDUO (%peso)			
DÍAS	CCEPP	CPEPP	DIFERENCIA CCEPP vs CPEPP
1	82.63	62.80	19.83
3	58.80	40.33	18.47
6	37.33	32.00	5.33
9	37.12	32.38	4.74
12	36.56	33.86	2.70
15	36.07	38.00	-1.93
18	35.43	39.67	-4.24
21	35.86	40.50	-4.64
24	34.86	41.10	-6.24
27	35.86	43.40	-7.54
30	39.43	43.20	-3.77

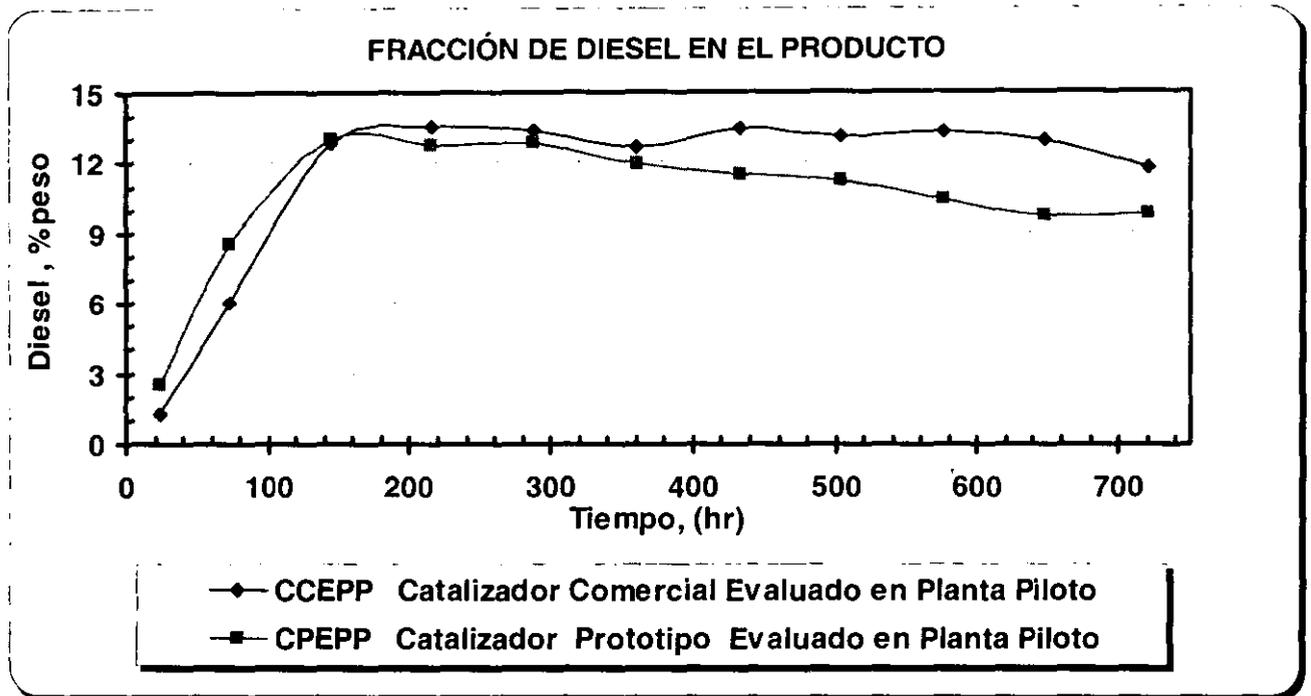
Tabla 55. Distribución de la fracción de residuo en el producto líquido.



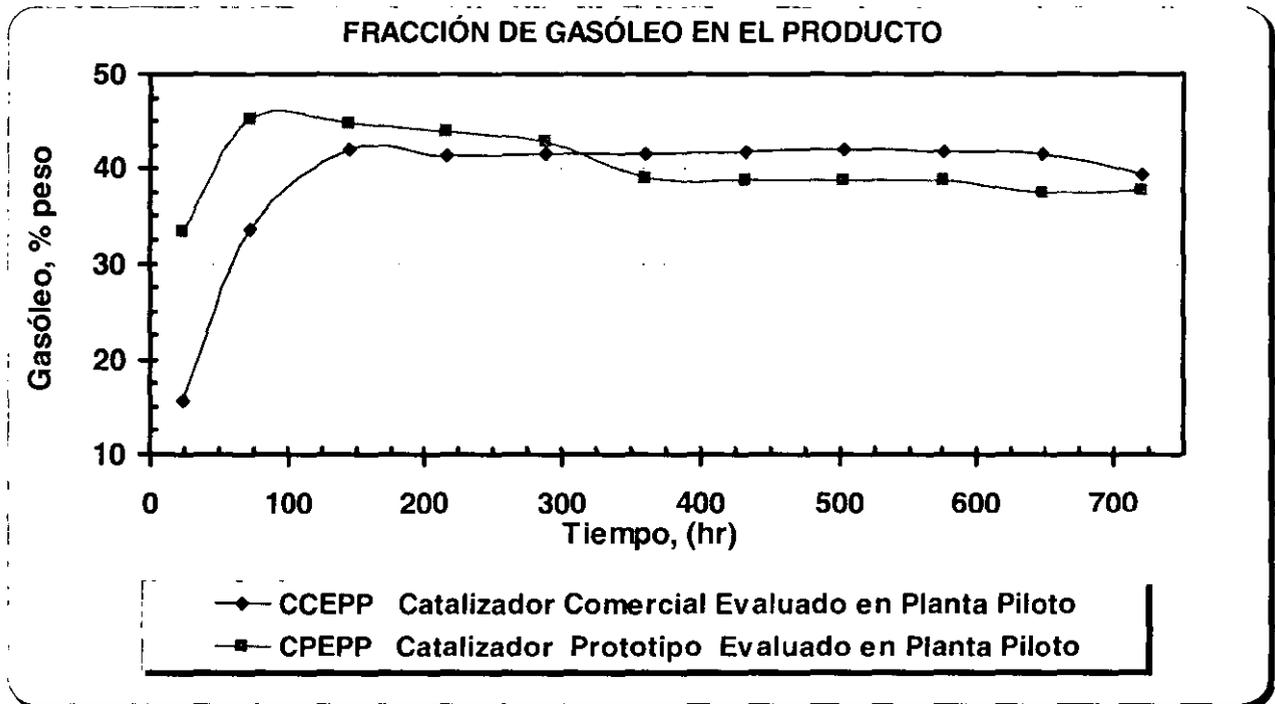
Gráfica 18. Comparación de la distribución de Nafta del prototipo experimental vs el catalizador comercial de referencia evaluado a nivel planta piloto.



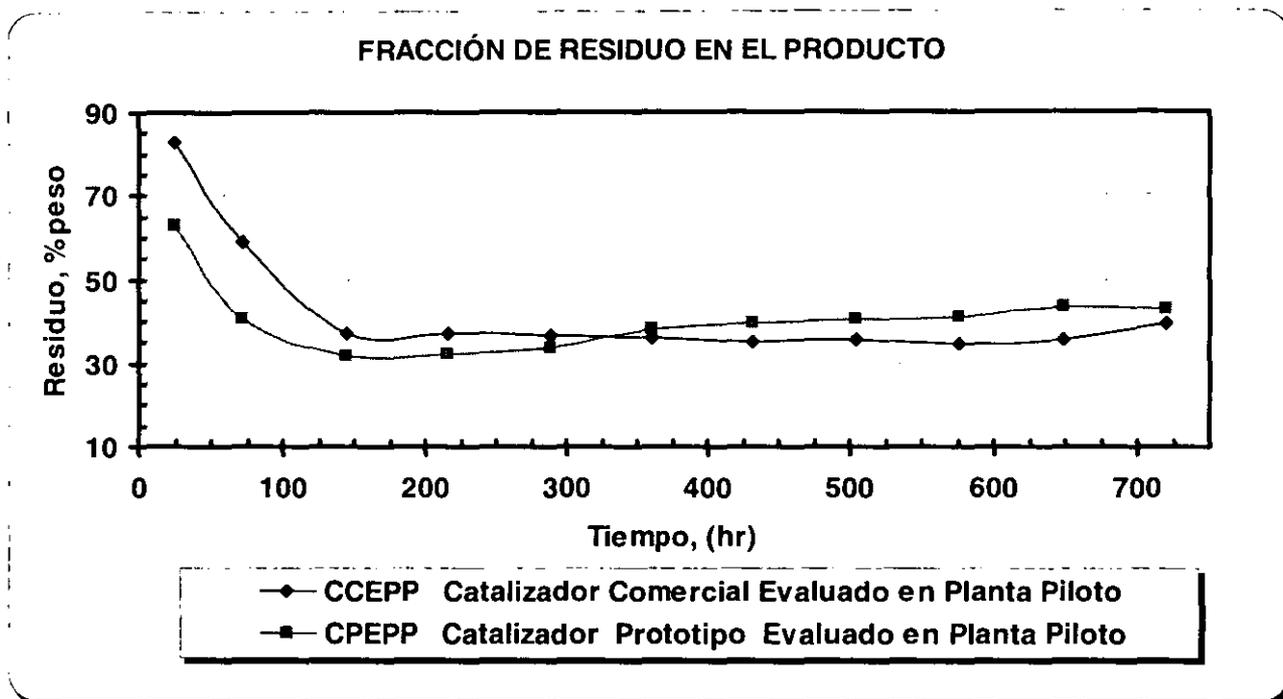
Gráfica 19. Comparación de la distribución de Kerosina del prototipo experimental vs el catalizador comercial de referencia evaluado a nivel planta piloto.



Gráfica 20. Comparación de la distribución de Diesel del prototipo experimental vs el catalizador comercial de referencia evaluado a nivel planta piloto.



Gráfica 21. Comparación de la distribución de Gasóleo del prototipo experimental vs el catalizador comercial de referencia evaluado a nivel planta piloto.



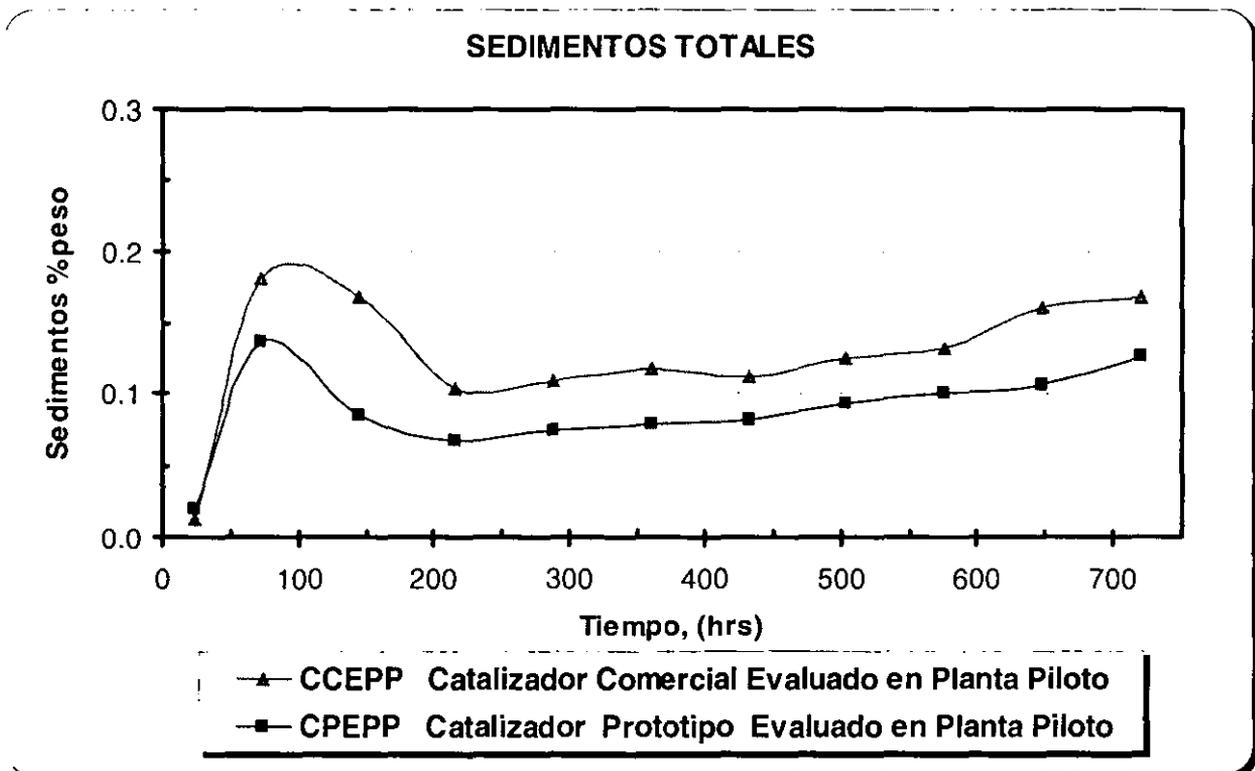
Gráfica 22. Comparación de la distribución de Residuo del prototipo experimental vs el catalizador comercial de referencia evaluado a nivel planta piloto.

3.2.3 FORMACIÓN DE SEDIMENTOS.

En las Gráficas 23 y 24 y las Tablas 56 y 57 se analiza la formación de sedimentos, tanto para el catalizador industrial como para el prototipo experimental, en donde se presenta una mejoría en la reducción de sedimentos para el catalizador experimental. Así se puede plantear lo siguiente; aun cuando se tengan catalizadores con una mejor distribución de productos, eliminación de compuestos metálicos o conversiones altas no implican que tengan un buen funcionamiento si la formación de sedimentos es grande ya que se debe evitar esto debido a los problemas que se mencionaron con anterioridad.

SEDIMENTOS TOTALES, (% peso)			
DIAS	CCEPP	CPEPP	DIFERENCIA CCEPP vs. CPEPP
1	0.013	0.020	-0.007
3	0.181	0.136	0.045
6	0.168	0.085	0.083
9	0.104	0.067	0.037
12	0.109	0.074	0.035
15	0.117	0.079	0.038
18	0.112	0.082	0.030
21	0.125	0.093	0.032
24	0.132	0.100	0.032
27	0.161	0.106	0.055
30	0.168	0.127	0.041

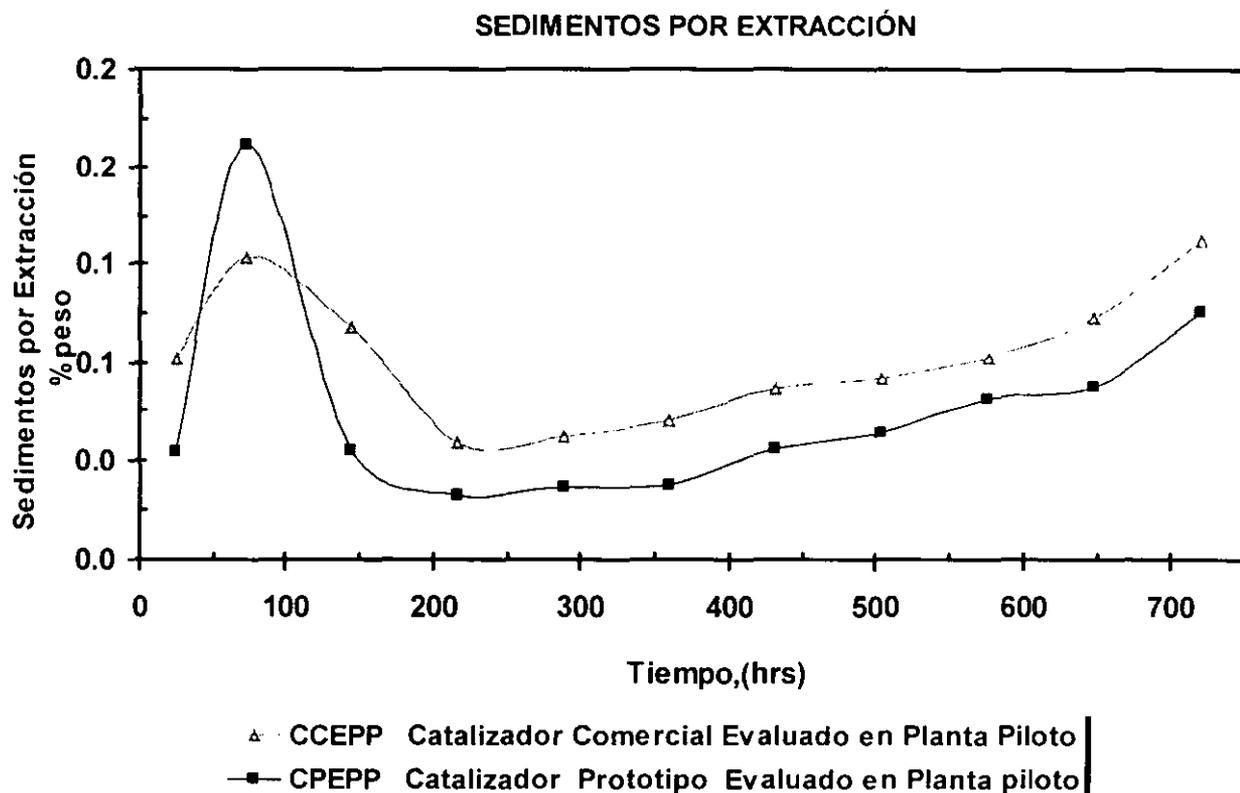
Tabla 56. Comportamiento de la generación de sedimentos totales en el catalizador comercial evaluado vs el prototipo nivel planta piloto.



Gráfica 23. Comportamiento de la generación de sedimentos totales en el catalizador comercial evaluado vs el prototipo evaluados a nivel planta piloto.

SEDIMENTOS POR EXTRACCIÓN (% peso)			
DIAS	CCEPP	CPEPP	DIFERENCIA CCEPP vs. CPEPP
1	0.081	0.043	0.038
3	0.123	0.169	-0.046
6	0.094	0.044	0.050
9	0.047	0.026	0.021
12	0.050	0.029	0.021
15	0.056	0.030	0.026
18	0.069	0.045	0.024
21	0.073	0.051	0.022
24	0.082	0.065	0.017
27	0.098	0.070	0.028
30	0.130	0.101	0.029

Tabla 57. Comportamiento de la generación de sedimentos por extracción en el catalizador comercial evaluado vs el prototipo nivel planta piloto.



Gráfica 24. Comportamiento de la generación de sedimentos por extracción en el catalizador comercial evaluado vs el prototipo evaluados a nivel planta piloto.

3.2.4 ANÁLISIS DE RESULTADOS A NIVEL PLANTA PILOTO.

De estos resultados se puede apreciar lo siguiente:

- ❖ En general la calidad global del producto, de las evaluaciones realizadas en planta piloto; cuantificada por la gravedad API es mejorada notablemente, hacia el catalizador prototipo evaluado (CPEPP) presentando una gravedad ~19.3 API vs ~16.7 API del catalizador comercial (CCEPP).
- ❖ El beneficio de la evaluación del catalizador prototipo evaluado se observa en la reducción de sedimentos, aproximadamente del 69 % respecto al catalizador comercial, presentando una conversión del 56.7 % peso vs. 57.47 % peso del catalizador comercial. Para el catalizador prototipo presentan una área superficial de 188 m²/g, un volumen promedio de poro de 0.67 cm³/g, con una distribución del volumen de poro 63 % con diámetros de poro de 100-200 Å; 20.3 % con diámetros de poro de 200-1000 Å, 10.2 % con diámetros de 1000-5000 Å, se tiene una resistencia a la fractura de 1.83 kg/partícula, para la parte activa del catalizador se debe contemplar un contenido de níquel y molibdeno de 2.1 % peso Ni y 10.8 % peso de Mo.
- ❖ Las reacciones de HDT se ven beneficiadas principalmente hacia la HDN al incrementar en 7.73% de HDN sobre el catalizador industrial, ofreciendo así una HDN con un nivel más favorable para que no se favorezca la formación de sedimentos a partir de núcleos de concentraciones de complejos metálicos de vanadio. Para las reacciones de HDS, HDV y HDNi, el catalizador comercial presenta un mejor desempeño.
- ❖ Se ha observado que a medida que se incrementa el tiempo de operación para el estado de reacción la conversión tiende hacerse constante, el desempeño del catalizador comercial es favorecido en la obtención de productos valiosos con respecto al catalizador prototipo, como se puede apreciar en las Gráficas 18 a 21, pero esto no implica que el catalizador comercial presente un buen desempeño ya que puede tener una mejor conversión pero el costo de esto es el incremento de sedimento como se aprecia en la Figura 23 la cantidad de sedimentos aumento, a nivel industrial se permiten cantidades del 0.1% como máximas el tener un incremento de este límite implica dificultades en la operación del sistema involucrado.

3.3. CONCLUSIONES.

El desarrollo de catalizadores es actualmente practicado como un proceso interactivo en el cual nuevas formulaciones de estos son logradas usando información estructural y representación de datos. El objetivo es el de suministrar un mejoramiento significativo en los procesos existentes o para la inversión en nuevos procesos. Para minimizar el tiempo y costo referentes con el desarrollo de catalizadores es esencial, desde el punto de vista científico, ofrecer metodologías de experimentación que permitan definir de entre varias soluciones tecnológicas posibles una manera confiable y repetitiva de lograr una evaluación lo más cercana posible a las condiciones de operación industriales o donde se evaluarán finalmente los desarrollados.

La metodología elaborada en este trabajo de tesis es una buena alternativa para la evaluación de catalizadores de hidrodésintegración de residuales ya que permite obtener de una manera rápida y eficiente datos que se encuentran lo más cercanamente posible al comportamiento industrial. Las metodologías experimentales aplicadas a nivel microrreacción y planta piloto nos permitieron simular niveles semejantes de actividad catalítica para la transformación de residuos de petróleo las cuales se midieron a través de la conversión, rendimiento y selectividad de las fracciones ligeras de mayor valor comercial, así mismo se analizó la remoción de contaminantes mediante las reacciones de hidrodésulfuración (HDS), hidrodénitrogenación (HDN) e hidrodemetalización (HDM) y considerando a su vez el control exhaustivo en el análisis de la formación de sedimentos

Para el proceso de Hidrodésintegración es preciso encontrar catalizadores que posean características superiores como son: buena resistencia a la atrición y trituración, porque la pérdida de material origina varios inconvenientes entre los que cabe destacar el aumento de la caída de presión, cambio en la distribución del sólido en el interior del reactor, formación de coque y principalmente la formación de sedimentos. Los catalizadores deben también presentar un área superficial adecuada, resistencia al impacto para evitar su deterioro durante la carga del reactor, las propiedades de volumen de poro, distribución del volumen de poro preferentemente bimodal con mayor población de macroporos representa un papel importante debido a que el tamaño de molécula presentes en los residuos son complejas tanto en forma como en tamaño.

- Mejor diseño de las propiedades fisico-químicas y mecánicas que beneficien en:
 - Incremento en la actividad catalítica
 - Bajos niveles de sedimentos totales.
 - Mayor estabilidad catalítica
- Menor velocidad de desactivación por envenenamiento con metales.

El nivel de sedimentos es quizá el principal problema que se presenta cuando se tratan cargas residuales. De nuestro estudio en la formación de sedimentos tanto a nivel microrreacción y planta piloto, se puede plantear lo siguiente, aun cuando se tengan catalizadores con una mejor distribución de productos, eliminación de compuestos metálicos o conversiones altas no implican que tengan un buen funcionamiento si la formación de sedimentos es grande ya que se debe evitar esto debido a los problemas que se mencionaron en el trabajo.

3.4 BIBLIOGRAFÍA:

1. Furimsky Edward, Spent *Refinery catalysts: environment, safety and utilization*, *Catalysis Today*, April. 1996, Vol. 30, n. 4, p. 223-286.
2. PEMEX, *Seminario calidad de los combustibles en México*, *Petróleos Mexicanos*, México, 1994
3. PEMEX, *Anuario estadístico 1994 México*, *Petróleos Mexicanos*, México, p. 45-59.
4. Leffler W.L, *Petroleum refining*, *Penn-Well Publishing Company*, U.S.A Oklahoma, 1984
5. Instituto Mexicano del Petróleo, *Estudio de comportamiento de cargas reales y de diseño empleando el catalizador TX-2710 de la Unidad H-Oil de Tula Hgo.* Proyecto P.780, Delegación Regional Zona Centro, México 1999.
6. Klaus H., Mieczyslaw M, *Composition and analysis of heavy petroleum fraction*, *Marcer Dekker. Inc*, New York, 1994
7. Gray. Murray. R, *Upgrading petroleum residues and heavy oil*, *Marcer Dekker. Inc*, New York, 1996.
8. Rogel E, *Theoretical estimation of the solubility parameter distributions of asphaltenes, resin, and oils from crude oils and related materials*, *Energy & Fuels*, 1997, Nov, Vol.11, n. 4, p. 920-925.
9. Concawe, *Heavy fuel oils*. Product Dossier No 98/109 1997.
10. Shin-ichi Inoue., Takatsuka I., Wada Y., Nakata Shin-ichi, *A new concept for catalysts of asphaltene conversion* *Catalysis Today*, Aug. 1998, Vol. 43, n. 3-4, p. 225-232
11. Kinya Sakanishi., Yamashita N., Duayne-Whitehurst D. & Mochida I., *Depolymerization and demetallation treatments of asphaltene in vacuum residue*, *Catalysis Today*, Aug 1998, Vol. 43, n. 3-4, p.241-247
12. Levent A., Yan Su., Masahiro Hosokawa, *Structure and reactivity of petroleum-derived asphaltene*, *Energy & Fuels* 1999, Sep, Vol. 13, n. 9, p. 287-296.
13. ASTM, *Standard practice for density, relative density, or API gravity of crude petroleum and liquid petroleum products by hydrometer method*, *AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS*, 1990, Vol. 05.02, p. 462-466.
14. Instituto Mexicano del Petróleo, *Manual de evaluación de catalizadores*. División de Procesos de Refinación, México 1989.
15. Furimsky. E., *Selection of catalysts and reactors for hydroprocessing* *Applied catalysis A General*, Feb 1998, Vol. 171, n. 2, p.177-206.

16. HANDBOOK, **Refining Process**, *Hydrocarbon Processing*, Sep 1978, Vol. 57, n. 9, p. 101-136.
17. Ortiz R.J, **Evaluación Tecnológica para el hidrotreamiento de crudos pesados y su integración con los procesos de gasificación**, UNAM, México, 1994.
18. Edelman A.M, **Developments in thermal and catalytic cracking processes for Heavy Oil Proc.** *Then Word Petroleum Congress*, Bucharest, 1979, Vol. 4, p. 167-174.
19. Howell R.L., Hung C., **Catalyst selection important for residuum hydroprocessing**, *Oil & Gas Journal*, July 1985, n.19, p. 121-131.
20. HANDBOOK **Process LEDA**, *Hydrocrabon Processing México*, Nov. 1990
21. Tsamatsoulis D., Koutoulas N, **Improvement of characteristic reactions and properties of a heavy residue by catalytic hydrotreatment**, *FUEL*, June 1991, Vol. 70, n. 6, p. 741-746
22. Kubo Junichi, **Heavy Oil hydroprocessing with the addition of hydrogen-donating hydrocarbons derived from petroleum**, *Energy & Fuels*, Oct, 1996, Vol.10, n. 2, p. 474-481.
23. Scherzer. J., Gruia. A.J., **Hydrocracking science and technology**, *Marcer Dekker. Inc*, New York, 1996
24. Benito A.M., Martínez M.T., **Catalytic hydrocracking of an asphaltenic coal residue**, *Energy & Fuels*, Oct, 1996, Vol. 10, n. 6, p. 1235-1240.
25. Yang Ming-Gang., Nakamura. I., Fujimoto. K., **Hydro-thermal cracking of heavy oils and its model compound**, *Catalysis Today*, Aug 1998, Vol. 43, n. 3-4, p.273-280
26. Kawai. H, Kumata. F., **Free radical behavior in thermal cracking reaction using petroleum heavy oil and model compounds**, *Catalysis Today*, Aug 1998, Vol. 43, n. 3-4, p. 281-289
27. Michaud. P., Lemberon. J.L., **Hydrodesulfurization of dibenzothiophene and 4,6-dimethyldibenzothiophene: Effect of an acid component on the activity of a sulfided NiMo on alumina catalyst**, *Applied Catalysis*, Jan 1998, Vol. 169, n. 1, p. 343-353.
28. Dong D., Jeong S., Massoth F.E., **Effect of nitrogen compounds on deactivation of hydrotreating catalyst by coke**, *Catalysis Today*, 1997, n. 3, Vol.37, p.267-275
29. Topsøe H., Clausen B.S., **Hydrotreating catalysis**, Springer, UTHA, 1996.
30. Asoaka S., Nakata S., Shiroto Y., Tekeuchi C., **Characteristics of vanadium complexes in petroleum before and after hydrotreating**, *ACS Symposium Series 344*, American Chemical Society, Washington D.C, p. 275-289
31. Miki Y., Yamadaya., Oba M., Sugimoto Y., **Role of catalyst in hydrocracking of heavy oil**, *Journal of Catalyst*, 1983, Vol. 83, p. 371-383.

32. Sanford E.C., **Mechanism of coke prevention by hydrogen cracking during residuum hydrocracking**, *PREPR. DIV. PETROL. GEM. ACS*, Vol. 38, n. 2, p. 413-416.
33. Kressmann S., Morel F., Harle V., **Recent developments in fixed-bed catalytic residue upgrading**, *Catalysis Today*, 1998, Vol. 43, n. 9, p. 203-215.
34. Kasztelan S., Harle V., **Recent Developments in fixed bed catalytic residue upgrading**, *INTERNATIONAL SIMPOSIUM ON ADVANCES IN CATALYSIS AND PROCESSES FOR HAEVY OIL CONVERSION*, ACS, San Francisco, 1997, April 13-17, p. 340-342.
35. Edwards William Jr., **Slurry hydroprocessing staged process**, *EUROPEAN PATENT APLICATION*, 1991, No. 90310609.4.
36. Pruden B.B., **Heat of reaction and vaporization of feed and product in the thermal hydrocracking of Athabasca bitumen**, *CANMENT Report 76-30*, EMR Canada Ottawa, p. 25.
37. Eccles R.M., **H-Oil A flexible process for maximum distillate yield from vacuum residues**, *Chemie*, June, 1981, Vol. 34, n. 6, p. 256-258.
38. PEMEX, **Complex HDR unit H-Oil (design basis) Miguel Hidalgo refinery**, *PETRÓLEOS MEXICANOS*, 1995.
39. Eccles R.M., Gran A.M., Livingston W.B., **H-OIL TEXACO'S Design for flexibility**, *89th ANNUAL MEETING AMERICAN INSTITUTE OF CHEMICAL ENGINEERS*, San Antonio TX. U.S.A, 1982, March, p. 1-20.
40. Nongbri G. A., Clausen J. R., Huang D. E., Self D.E., Paul C.A., Rodarte A.I., **Resid hydrocracking-new frontiers**, *THE AMERICAN INSTITUTE OF CHEMICAL ENGINEERS SPRING NATIONAL MEETING*, Houston Texas, March, 1993.
41. Embaby M., **KNPC H-OIL Unit Performance and H-Oil catalyst**, *KUWAIT NATIONAL PETROLEUM COMPANY*, Kuwait, 1985.
42. Nurman C.S., Lake Ch.L., **H-OIL Process**, *UNITED STATE PATENT*, 1975, June, No. 3888761.
43. Nongbri G., Clausen A., **Commercial application of the ebullated bed technology**, *TEXACO RESEARCH AND DEVELOPMENT*, San Antonio Texas, 1989.
44. Ezra K.T., Mohammad H., Al-Mashan., Homould Al-Azmi, **The mixing aspects of NiMo and CoMo hydrotreating catalysts in ebullated-bed reactors**, *Catalysis Today*, 1999, Vol.48, p. 229-236.
45. Occelli M.L., Biz S., Auroux A., **Physicochemical properties of some metal supports for hydrotreating catalysts preparation**, *Applied Catalysis*, 1999, Vol. 179, n. 3, p. 117-129.

46. Rosal. F, **Catalizadores de hidrotratamiento. Estructura y propiedades**, *Ingeniería Química*, May, 1993, Vol. 102, n.4, p. 151-181.
47. Rosal. F, **Catalizadores de hidrotratamiento. Estructura y propiedades**, *Ingeniería Química*, June 1993, Vol. 102, n. 5, p. 175-181.
48. Dai *et al.* **Mild hydrocracking of heavy hydrocarbon feedstocks employing silica-alumina catalyst** U.S Patent & Trademark Office, United State, Jun 1994, No. 5320 743.
49. Nelson *et.al.*, **Catalyst with specified pore size distribution**, U.S Patent & Trademark Office, United State , Aug 1996, No. 5545602.
50. Campbell Ch. N., Dai E. P., **Mild hydrocracking of heavy oils with modified alumina based catalysts**, TEXACO RESEARCH AND DEVELOPMENT, San Antonio Texas, March 1993.
51. Grimblot J., **Genesis architecture and nature of site of Co(Ni)-MoS₂ supported hydroprocessing catalysts**, *Catalysis Today*, 1998, Vol. 41, p. 111-128.
52. Mochida I., Sakanishi H. **Heavy oil conversion assisted by carbon related material**, 213th NATIONAL AMERICAN CHEMICAL SOCIETY, San Francisco, April 13-17, 1997.
53. Stoepler W., Unger K.K, **The properties of commercial alumina base material and their effect on the manufacture of active porous alumina support by means of extrusion**, *INST. Für Anorganische Chemie und Analytisch*, Amsterdam, 1983.
54. IMP, **Manual de Operación de catalizadores IMP-DSD para hidrotratamiento**. Instituto Mexicano del Petróleo, México, 1994.
55. Sherwood Jr., **Hydroconversion process employing specified pore size distribution, median pore diameter by surface area, and pore mode by volumen**, U.S Patent & Trademark Office, United State, July, 1999, No 5928499.
56. Ricardson S.M., Nagaishi H., Gran M.R., **Initial coke deposition on a NiMo/γ-Al₂O₃ bitumen hydroprocessing catalyst**, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 1996, Vol. 35, n. 11, p. 3940-3950.
57. Dai E., **Spring national meeting**, AIChE, March 30, 1993, Session 72B.
58. Ono T., Ohguchi Y., **Control of the pore structure of porous alumina**, Preparation of Catalysis III, Elsevier Science Publishers 1983, p. 631-641.
59. Nongbri G., Nelson G., Farabee S., **Method for controlling sedimentation in an ebullated bed**, U.S Patent & Trademark Office, United State, Aug, 1991, No 5156733.
60. Sayles S.M., Livingston W.B., Bellinger M.P., **Method for controlling sedimentation in an ebullated bed**, U.S Patent & Trademark Office, United State, Nov, 1988, No 4898663.
61. Pratt R.E., Patel J.A., **Suppressing sediment formation in an ebullated bed**, U.S Patent & Trademark Office, United State, Feb, 1989, No. 5043056.

62 Galvan Rocha E., *Hidrodesintegración de residuos pesados del petróleo para la obtención de hidrocarburos valiosos y su integración en los esquemas de refinación nacional*. Instituto Politécnico Nacional, México 1994.