



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO
PROGRAMA DE MAESTRÍA Y DOCTORADO EN INGENIERÍA
INGENIERÍA QUÍMICA – INGENIERÍA DE PROCESOS

PROPUESTA DE ESQUEMA GENERAL DE REACCIÓN PARA EL MEJORAMIENTO
DE CRUDO MAYA: ANÁLISIS CINÉTICO

TESIS
QUE PARA OPTAR POR EL GRADO DE:
MAESTRO EN INGENIERÍA

PRESENTA:
I.Q. ISABEL MONTERO GARCÍA

TUTOR O TUTORES PRINCIPALES
DR. JORGE FERNANDO RAMÍREZ SOLIS, FACULTAD DE QUÍMICA
DR. ROGELIO CUEVAS GARCÍA, FACULTAD DE QUÍMICA

CIUDAD UNIVERSITARIA, SEPTIEMBRE, 2022



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.

JURADO ASIGNADO:

Presidente: Dr. Cuevas García Rogelio

Secretario: Dr. Sánchez Minero José Felipe

1er. Vocal: Dr. Torres Mancera León Pablo

2do. Vocal: Dr. Ortiz Moreno Hugo

3er. Vocal: Dra. Rayo Mayoral Patricia

Lugar o lugares donde se realizó la tesis: Unidad de Investigación en Catálisis (UNICAT), Facultad de Química, Conjunto E. Universidad Nacional Autónoma de México, Ciudad Universitaria.

TUTOR DE TESIS:

Dr. Jorge Fernando Ramírez Solís

FIRMA

Contenido

Índice de Figuras.....	iv
Índice de tablas.....	vii
Resumen.....	viii
1. Introducción.....	1
1.1 Demanda energética mundial.....	1
1.2 Petróleo.....	2
1.3 Composición del petróleo.....	3
1.4 Modelo Coloidal.....	4
1.5 Petróleo en México.....	5
2. Antecedentes.....	7
2.1 Procesamiento de crudo pesado.....	7
2.2 Problemas de procesar crudo pesado.....	7
2.3 Tecnologías para el mejoramiento del crudo.....	13
2.3.1 Procesos no catalíticos.....	14
2.3.1.1 Desasfaltado por solvente.....	14
2.3.1.2 Procesos Térmicos.....	14
2.3.1.2.1 Gasificación.....	14
2.3.1.2.2 Coquización.....	15
2.3.1.2.3 Coquización Retardada.....	15
2.3.1.2.4 Coquización Fluidizada.....	15
2.3.1.2.5 Coquización Flexible (Flexi-coking).....	15
2.3.1.2.6 Viscorreducción (Visbreaking).....	15
2.3.2 Procesos Catalíticos.....	16
2.3.2.1 Craqueo catalítico fluidizado (FCC).....	16
2.3.2.2 Craqueo Catalítico de Fluidos Residuales (RFCC).....	16
2.3.2.3 Hidroprocesamiento.....	17
2.3.2.3.1 Hidroprocesamiento en Lecho Fijo.....	18
2.3.2.3.2 Hidroprocesamiento en Lecho Fluidizado.....	19
2.3.2.3.3 Hidroprocesamiento en Lecho Ebulente.....	19
2.3.2.3.4 Hidroprocesamiento en fase Slurry.....	19
2.3.3 Importancia del catalizador.....	20
2.3.4 Reacciones de mejoramiento.....	21
2.3.4.1 Craqueo térmico.....	21

2.3.4.2 Craqueo catalítico	22
2.3.4.2.1 Reacciones de ion carbonio.....	23
2.3.4.2.1.1 Isomerización de ion carbonio	23
2.3.4.2.1.2 Transferencia de hidruro	24
2.3.4.2.1.3 Transferencia de grupo alquilo.....	25
2.3.4.2.1.4 Formación y ruptura de enlace C-C	25
2.3.4.2.2 Craqueo catalítico en compuestos puros.....	25
2.3.4.2.3 Craqueo en parafinas.....	26
2.3.4.2.4 Craqueo en olefinas	26
2.3.4.2.5 Craqueo en cicloparafinas	27
2.3.4.2.6 Craqueo en alquilaromáticos	28
2.3.4.2.7 Reacciones que ocurren durante el craqueo catalítico	29
2.3.4.3 Hidrotratamiento.....	29
2.3.4.3.1 Hidrodesulfuración (HDS)	30
2.3.4.3.2 Hidrodesnitrogenación (HDN).....	31
2.3.4.3.3 Hidrodesoxigenación (HDO)	32
2.3.4.3.4 Hidrodesmetalización (HDM)	32
2.3.4.3.5 Reacciones de saturación.....	32
2.3.4.3.6 Hidrocraqueo (HDC)	33
2.3.4.3.7 Hidrodesasfaltenización (HDA).....	33
2.3.4.4 Formación de Coque.....	34
2.3.4.4.1 Vía térmica	35
2.3.4.4.2 Vía catalítica.....	36
2.3.5 Catalizadores para mejoramiento de crudo	38
2.3.5.1 Soporte.....	40
2.3.5.1.1 Negro de Humo.....	41
2.3.5.1.1.1 Microestructura	41
2.3.5.1.1.2 Propiedades Morfológicas.....	42
2.3.5.1.1.3 Componentes Superficiales	46
2.3.5.1.1.4 Dispersión en el medio.....	48
2.3.6 Modelos Cinéticos.....	49
2.3.6.1 Técnica de Lumping.....	50
3. Hipótesis	55
4. Objetivos	55
5. Modelo cinético	55

6. Planteamiento de ecuaciones diferenciales.....	57
6.1 Resolución del sistema de ecuaciones diferenciales.....	59
6.2 Resolución de mínimos cuadrados no lineales.....	61
6.3 Obtención de los parámetros de ajuste (coeficientes cinéticos).....	63
7. Datos Experimentales.....	64
7.1 Rendimiento.....	68
7.2 Selectividad.....	69
7.3 Conversión.....	69
8. Análisis y discusión de resultados.....	69
8.1 Caso 1. Prueba-error de valores iniciales a las constantes de reacción.....	70
8.2 Caso 2. Implementación de cinética de segundo orden respecto a residuo de vacío (VR).....	75
8.3 Caso 3. Restricción de formación de sólidos a partir de cortes ligeros.....	78
8.4 Caso 4. Omisión de la obtención de sólidos a partir de gasóleo.....	82
8.5 Caso 5. Acotamiento del valor de la constante k_{17} (GOV→S).....	84
8.5.1 Residuo de Vacío (VR).....	87
8.5.2 Gasóleo de Vacío (GOV).....	88
8.5.3 Gasóleo (GO).....	89
8.5.4 Querosina (KE).....	90
8.5.5 Nafta (NAP).....	90
8.5.6 Formación de Gas (GAS).....	91
8.5.7 Sólidos (S).....	92
8.5.8 Estudio de los Rendimientos.....	93
8.5.9 Validación de las constantes de reacción.....	93
9. Conclusiones.....	102
10. Referencias.....	105
11. Anexo A.....	113

Índice de Figuras

Capítulo 1	
Figura 1.1	Consumo mundial de energía por energético, 2019.
Figura 1.2	Clasificación de crudo por gravedad API y viscosidad.
Figura 1.3	Composición SARA a) Saturados, b) Aromáticos, c) Resinas y d) Asfaltenos.
Figura 1.4	Modelo coloidal para el crudo.
Figura 1.5	Localización de las regiones nacionales.
Figura 1.6	Producción de crudo por activos a miles de barriles diarios.
Capítulo 2	
Figura 2.1	Compuestos en el petróleo acorde a su punto de ebullición.
Figura 2.2	Compuestos de oxígeno en el crudo.
Figura 2.3	Molécula de asfalteno.
Figura 2.4	Relación entre gravedad API y la relación H/C de petróleo.
Figura 2.5	Fraccionamiento de petróleo por uso de solventes.
Figura 2.6	Reactores de hidroprocesamiento.
Figura 2.7	Mecanismo de adición de un catión a una molécula insaturada.
Figura 2.8	Mecanismo de protonación de una molécula aromática.
Figura 2.9	Reacción de remoción de un electrón de una molécula eléctricamente neutra.
Figura 2.10	Reacción de fisión heterolítica
Figura 2.11	Reacción de isomerización de la carga.
Figura 2.12	Mecanismo de isomerización de doble enlace.
Figura 2.13	Mecanismo de isomerización de n-pentano.
Figura 2.14	Reacción de transferencia de hidruro.
Figura 2.15	Reacción de transferencia del grupo alquilo.
Figura 2.16	Mecanismo de reacción de craqueo de parafinas.
Figura 2.17	Mecanismo de reacción de craqueo en olefinas.
Figura 2.18	Mecanismo de reacción de craqueo de cicloparafinas cortas.
Figura 2.19	Mecanismo de reacción de craqueo de ciclohexano.
Figura 2.20	Mecanismo de reacción de ciclación
Figura 2.21	Ruta de reacción de HDS de dibenzotiofeno.
Figura 2.22	Ruta de reacción de HDN de quinolina.
Figura 2.23	Ruta de reacción de HDM de metaloporfirinas.
Figura 2.24	Reacción de saturación de olefinas.
Figura 2.25	Mecanismo de reacción de HDC de n-parafina.
Figura 2.26	Ruta de reacción de conversión térmica.
Figura 2.27	Esquema de separación de fase en la formación de coque de termólisis de residuos.
Figura 2.28	Reacción de polimerización de olefinas conjugadas.
Figura 2.29	Rutas de acoplamiento de moléculas nafténicas.
Figura 2.30	Mecanismo de formación de componentes de coque.
Figura 2.31	Formación de coque a partir de hidrocarburos en catalizadores ácidos o bifuncionales.
Figura 2.32	Modelo de negro de humo propuesto por Heckman y Hardling en 1966.
Figura 2.33	a) Estructura turboestrática, b) Apilamiento turboestrático
Figura 2.34	Partícula de Negro de Humo partida a la mitad.
Figura 2.35	a) STM del negro de humo N330, b) Modelo de superficie partícula primaria de negro de humo.
Figura 2.36	SEM negro de humo.
Figura 2.37	TEM de diferentes negros de humo de horno.
Figura 2.38	Categoría de agregados de negro de humo.
Figura 2.39	Estructura química superficial del negro de humo.
Figura 2.40.	Esquema de reacción de dos lumps propuesto por Quader y Hill.
Figura 2.41.	Esquema de reacción de tres lumps propuesto por Callejas y Martínez.

Figura 2.42. Esquema de reacción de cuatro lumps propuesto por Aboul-Gheit.	
Figura 2.43. Esquema de reacción de tres lumps propuesto por Yui y Sanford.	
Figura 2.44. Esquema de reacción de cuatro lumps propuesto por Orocko.	
Figura 2.45. Esquemas de reacción a diferentes regímenes de temperatura a) bajo, b) medio y c) alto.	
Figura 2.46. Esquemas de reacción para hidrocraqueo de crudos pesados. a) Esquema de reacción general, b) Esquema de reacción simplificado.	
Capítulo 5	
Figura 5.1 Esquema general de reaccion para el hidrocraqueo de saturados aislados.	
Figura 5.2 Esquema de reacción simplificado para el hidrocraqueo de saturados aislados.	
Capítulo 6	
Figura 6.1. Esquema de reacción generalizado de mejoramiento de crudo pesado.	
Figura 6.1.1. Representación gráfica del método de un solo paso.	
Figura 6.1.2. Representación gráfica del método Runge-Kutta 1er orden.	
Figura 6.2.1. Representación gráfica del método trust region.	
Figura 6.2.2. Representación del funcionamiento del método trust region.	
Figura 6.3.1. Diagrama de flujo de algoritmo de resolución.	
Capítulo 7	
Figura 7.1. Distribución de lumps a través del tiempo.	
Capítulo 8	
Figura 8.1. Balance de masa. Caso 1. a) con valores iniciales de las constantes 0.01, b) con valores iniciales de las constantes obtenidos por el ajuste.	
Figura 8.2. Balance de masa a) y b) ajustes obtenidos con valores similares de las constantes de reacción.	
Figura 8.3. Análisis de sensibilidad 1.	
Figura 8.4. Esquema de reacción simplificado 1.	
Figura 8.5. Balance de masa. Caso 2.	
Figura 8.6. Análisis de sensibilidad 2.	
Figura 8.7. Esquema de reacción simplificado 2.	
Figura 8.8. Balance de masa. Caso 3.	
Figura 8.9. Análisis de sensibilidad 3.	
Figura 8.10. Esquema de reacción simplificado 3.	
Figura 8.11. Balance de masa. Caso 4.	
Figura 8.12. Balance de masa. Caso 5.	
Figura 8.13. Análisis de sensibilidad 5.	
Figura 8.14. Esquema de reacción simplificado 5.	
Figura 8.15. Perfil de distribución de lumps respecto al tiempo.	
Figura 8.16. Perfil de concentración del lump VR.	
Figura 8.17. Perfil de concentración del lump GOV.	
Figura 8.18. Perfil de concentración del lump GO.	
Figura 8.19. Perfil de concentración del lump KE.	
Figura 8.20. Perfil de concentración del lump NAP.	
Figura 8.21. Perfil de concentración del lump GAS.	
Figura 8.22. Perfil de concentración del lump S.	
Figura 8.23. Perfil del rendimiento de los lumps.	
Figura 8.24. Balance de masa VR. a) con valores de constantes del esquema general propuesto, b) con nuevos valores de constantes ajustados por el programa.	
Figura 8.25. Balance de masa GOV. a) con valores de constantes del esquema general propuesto, b) con nuevos valores de constantes ajustados por el programa.	
Figura 8.26. Balance de masa GO. a) con valores de constantes del esquema general propuesto, b) con nuevos valores de constantes ajustados por el programa.	

Figura 8.27. Balance de masa KE. a) con valores de constantes del esquema general propuesto, b) con nuevos valores de constantes ajustados por el programa.	
Figura 8.28. Balance de masa NAP. a) con valores de constantes del esquema general propuesto, b) con nuevos valores de constantes ajustados por el programa.	
Figura 8.29. Balance de masa GAS. a) con valores de constantes del esquema general propuesto, b) con nuevos valores de constantes ajustados por el programa.	
Figura 8.30. Balance de masa S. a) con valores de constantes del esquema general propuesto, b) con nuevos valores de constantes ajustados por el programa.	
Figura 11.1. Equipo experimental para el fraccionamiento de maltenos en resinas, aromáticos y saturados	

Índice de tablas

Capítulo 1	
Tabla 1.1	Clasificación de crudos.
Tabla 1.2	Isómeros de átomos de carbono en hidrocarburos.
Tabla 1.3	Caracterización de crudos de exportación en México.
Capítulo 2	
Tabla 2.1	Nomenclatura y tipos de compuestos orgánicos de azufre.
Tabla 2.2	Nomenclatura y tipos de compuestos orgánicos de nitrógeno.
Tabla 2.3	Estructura de compuestos orgánicos con oxígeno.
Tabla 2.4	Procesos para el mejoramiento de crudo pesado y residuos.
Tabla 2.5	Condiciones de operación de hidroprocesamiento en los diferentes tipos de reactores.
Tabla 2.6	Entalpías de enlace promedio.
Tabla 2.7	Tamaño de partícula y área superficial de negros de humo grado caucho.
Tabla 2.8	Área superficial y datos de porosidad de negros de humo normales y oxidados.
Tabla 2.9	Diámetro de agregado de negros de humo grado caucho.
Capítulo 6	
Tabla 6.1.	Temperatura de ebullición de diferentes cortes.
Capítulo 7	
Tabla 7.1.	Cortes obtenidos del mejoramiento de crudo.
Tabla 7.2.	Ajuste por temperatura de ebullición de cortes obtenidos del mejoramiento de crudo.
Tabla 7.3.	Relación porcentual de sólidos secos en sólidos totales.
Tabla 7.4.	Resultados experimentales
Capítulo 8	
Tabla 8.1.	Constantes correspondientes al mínimo localizado en la primera corrida.
Tabla 8.2.	Valores finales de las constantes con sólo una iteración.
Tabla 8.3.	Influencia de los valores iniciales de cada corrida en los valores ajustados.
Tabla 8.4.	Valores ajustados de las constantes de reacción.
Tabla 8.5.	Valores ajustados de las constantes de reacción.
Tabla 8.6.	Comparación de valores de las constantes de reacción.
Tabla 8.7.	Comparación de los valores ajustados de las constantes de reacción obtenidos del caso tres y el caso cuatro.
Tabla 8.8.	Comparación de los valores ajustados de las constantes de reacción obtenidos del caso cuatro y el caso cinco.
Tabla 8.9.	Constantes de reacción lump VR.
Tabla 8.10.	Constantes de reacción lump GOV.
Tabla 8.11.	Constantes de reacción lump GO.
Tabla 8.12.	Constantes de reacción lump KE.
Tabla 8.13.	Constantes de reacción lump NAP.
Tabla 8.14.	Constantes de reacción lump GAS.
Tabla 8.15.	Constantes de reacción lump S.

Resumen

El aumento en la demanda de energía, el decaimiento de reservas de crudo convencional y la explotación de las reservas disponibles de crudo pesado son problemáticas importantes que enfrenta la humanidad. Con el fin de abastecer la demanda energética, el tratamiento de crudos de baja calidad es objeto de estudio desde hace algunos años, la complejidad de su composición tiende a dificultar el proceso de mejoramiento previamente establecido, disminuyendo la eficacia de las operaciones unitarias y en consecuencia, el rendimiento de productos con valor agregado.

En la mejora catalítica de crudos pesados, la manera en que se presenta la serie de reacciones es clave para conocer cómo se lleva a cabo el proceso y con ello poder obtener las condiciones óptimas de reacción con el fin de maximizar el rendimiento de destilados y disminuir el rendimiento de productos no deseados, como lo son sólidos y gases y así evitar daños en los equipos de proceso.

Con el estudio cinético podemos obtener información importante sobre dicho proceso, es una herramienta básica que proporciona un mayor entendimiento sobre el curso de la reacción, por ello en el presente proyecto se aborda el mejoramiento de crudo pesado desde la perspectiva cinética, con el fin de obtener conocimiento detallado sobre la interacción entre todas las especies químicas empleando el enfoque lumping e incluyendo el estudio de sólidos en el sistema debido a que esta práctica no es común, es interesante conocer la participación de los mismos en el medio, ya que, de acuerdo a la calidad del crudo el sistema tenderá a producirlos pues existen en gran cantidad moléculas asfálticas, caracterizadas por ser precursoras de la formación de sólidos.

Inicialmente se propuso un esquema de siete lumps basado en la diferencia entre los puntos de ebullición de las especies involucradas, seguido del planteamiento del modelo matemático que es un sistema de ecuaciones diferenciales, para su resolución se empleó el software Matlab, una vez obtenidos los resultados, se optimizaron los valores de las variables del sistema que corresponden a las constantes de reacción realizando una minimización de la función que representa la diferencia entre los datos experimentales con los datos obtenidos por el modelo, ya que se obtuvo el ajuste se procedió a realizar el análisis de sensibilidad para corroborar que este corresponde al arreglo óptimo.

Se analizaron diferentes casos con el objetivo principal de que el ajuste de las constantes correspondiera al comportamiento químico del sistema, finalmente se obtuvo un esquema simplificado, el cual es la propuesta final del proyecto, que incluye los productos en fase sólida, líquida y gaseosa proporcionando información sobre cómo se lleva a cabo la reacción y la posible interacción entre las especies pudiendo concluir las condiciones ideales para tener alto rendimiento de productos deseados y bajo rendimiento de productos no deseados.

En esta investigación se muestra la importancia de la inclusión de todos los productos de reacción en el mejoramiento de crudo pesado ya que el conocimiento profundo del sistema reaccionante nos permite manejarlo y direccionarlo acorde al objetivo de estudio, el cual en el presente proyecto fue buscar un alto rendimiento de destilados y un bajo rendimiento de sólidos y gases por lo que el modelo puede acoplarse a otros datos experimentales y mostrar buenos resultados sirviendo como herramienta previa en futuras investigaciones.

1. Introducción

1.1 Demanda energética mundial

El crecimiento de la economía, en general, y en especial de las emergentes en el mundo implica una mayor demanda de la energía. En la actualidad, la mayor cantidad de energía consumida por los humanos se obtiene de las fuentes fósiles (petróleo, carbón y gas natural). Durante 2019 los petrolíferos representaron el 40.43% del consumo mundial de energía (Figura 1.1) [1].

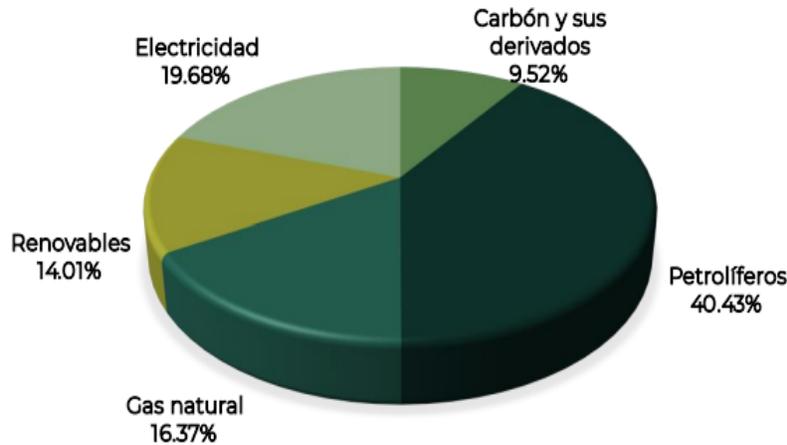


Figura 1.1 Consumo mundial de energía por energético, 2019 [1].

Hoy en día, el petróleo es una importante fuente de energía del mundo y se presenta una disminución en la cantidad de crudo por decaimiento de las reservas de crudos convencionales, incrementándose el volumen de crudos pesados a procesar [2]. Dentro de los subproductos más importantes de la refinación de petróleo se encuentran los combustibles, mismos que son empleados en diferentes industrias por lo que son muy importantes en el desarrollo económico de un país.

Sin embargo, la creciente demanda y consumo de combustibles de origen fósil tiene como consecuencia el aumento en la emisión de gases de efecto invernadero (GEI) provocando un daño irreversible al medio ambiente, por ello, se han emitido acuerdos [3] cuyo propósito es la disminución de emisiones de GEI como CO_2 y de otros contaminantes perjudiciales para el medio ambiente como CO , NO_x , SO_x , partículas suspendidas, etc., exigiendo combustibles más limpios.

La tendencia hacia el uso de crudos no convencionales (pesados) y la demanda urgente de productos de alta calidad, así como la rigurosidad de las regulaciones sobre combustibles resulta en la necesidad de investigar sobre crudo pesado, su composición y sobre su mejoramiento, con el objetivo de disminuir los elementos precursores de contaminantes al medio ambiente y además, evitar en lo posible el daño a las unidades de procesamiento.

1.2 Petróleo

El petróleo exhibe un amplio rango de propiedades físicas, es clasificado como: petróleo convencional (ligero, medio), petróleo pesado y petróleo extra pesado. La diferenciación mundial de crudos se define por su composición química, como el valor de gravedad API, densidad, viscosidad, análisis elemental, etc. En la Tabla 1.1 se muestran los valores de gravedad API y densidad para cada tipo de crudo [4], en la Figura 1.2 se muestra la clasificación de crudos por las propiedades mencionadas así como viscosidad, podemos observar que los crudos ligeros son aquellos que presentan un valor de densidad y viscosidad menor a los crudos pesados, mientras que un alto valor de gravedad API corresponde a un crudo ligero y un bajo valor de gravedad API corresponde a un crudo pesado.

Tabla 1.1 Clasificación de crudos.

Crudo	Gravedad API	Densidad (g/cm ³)
Super ligero	>39	<0.83
Ligero	31.1-39	0.87-0.83
Medio	22.3-31.1	0.92-0.87
Pesado	10-22.3	1-0.92
Extra pesado	<10	>1

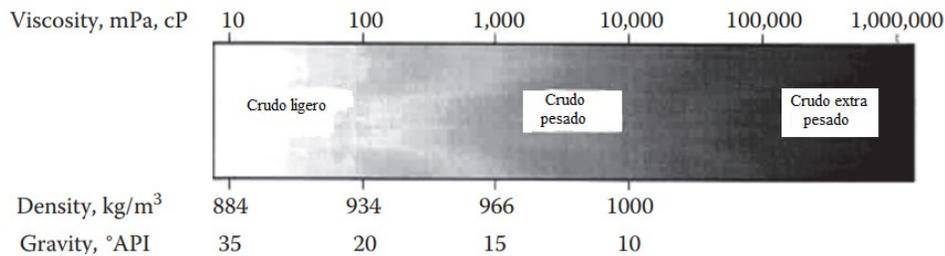


Figura 1.2 Clasificación de crudo por gravedad API y viscosidad [4].

Las especies químicas en el petróleo son desde moléculas orgánicas simples y de bajo peso molecular hasta muy complejas que contienen átomos de nitrógeno, oxígeno y azufre, así como las porfirinas; derivadas de la porfina, que son moléculas complejas con trazas de vanadio, níquel, hierro y cobre[5]. En términos de composición elemental del petróleo, el contenido de carbón es relativamente constante, mientras que el contenido de hidrógeno y heteroátomos como nitrógeno, oxígeno y azufre son los responsables de las diferencias entre los tipos de petróleo. La complejidad del petróleo en cuanto a componentes químicos se debe al número de isómeros presentes, mismos que pueden existir para un número dado de átomos de carbono de parafina (alcanos lineales), que aumenta rápidamente a medida que aumenta el peso molecular (Tabla 1.2).

Tabla 1.2 Isómeros de átomos de carbono en hidrocarburos.

Átomos de carbono en el hidrocarburo	Número de isómeros
4	2
8	18
12	355
18	60,523

Los pesos moleculares de las moléculas encontradas en el petróleo pueden variar desde decenas a miles, las fracciones no volátiles (más pesadas) contienen un gran número de moléculas. La cantidad y estructura de moléculas en cualquier fracción de crudo está determinada por la naturaleza de los precursores del crudo y condiciones físicas que prevalecen durante el proceso de maduración.

1.3 Composición del petróleo

Es importante tener un conocimiento estimado de la composición química del petróleo; porque esta información es necesaria para el proceso de refinación. Si se habla de la composición del petróleo nos referimos a la mezcla específica de componentes químicos presentes. La composición de estos materiales está relacionada a la naturaleza y material orgánico que generaron los hidrocarburos, además de los procesos naturales como migración (movimiento del crudo desde la fuente de producción (roca) hasta el yacimiento), biodegradación (alteración por la acción de microbios) y lavado con agua (efecto del contacto del agua que fluye hasta el subsuelo). Entonces, el petróleo es resultado de una metamorfosis de productos naturales como resultados de cambios físicos y químicos impartidos por las condiciones de la fuente de producción.

En refinación se acostumbra reportar los contenidos de elementos químicos en relaciones basadas en el carbono X/C (X= S, N, O, H), generalmente en por ciento masa. Sin embargo, dichas relaciones proporcionan un conocimiento general de la composición del crudo, el siguiente nivel de conocimiento consiste en el análisis de composición con base en los componentes principales como son: saturados, aromáticos, resinas y asfaltenos (SARA):

- Saturados. Hidrocarburos alifáticos no polares, sin dobles enlaces, incluyen alcanos de cadena lineal (parafinas) y ramificada (isoparafinas) así como cicloalcanos (naftenos).
- Aromáticos. Hidrocarburos que contienen uno o más núcleos aromáticos como los sistemas de anillo benceno que pueden estar unidos con anillos de naftaleno (sustituidos) y/o cadenas laterales de parafina [6].
- Resinas. Compuestos de anillos aromáticos fusionados con parafina ramificada y compuestos polares que a menudo contienen heteroátomos como nitrógeno, oxígeno y azufre con relación H/C entre 1.2 y 1.7. La fracción de resina se define operacionalmente como la fracción soluble en alcanos ligeros como el pentano y heptano, pero insoluble en propano líquido. La resina es una fracción más pesada que los saturados y aromáticos [7].
- Asfaltenos. Hidrocarburos altamente aromáticos, son la fracción más pesada de crudo pesado con baja relación H/C entre 0.9 y 1.2, se encuentran en los centros de las micelas formadas por la absorción de moléculas de resina en la superficie así como aromáticos y saturados en donde la parte aromática está interconectada a través de cadenas alifáticas de puentes de azufre y de compuestos tales como porfirinas de níquel y vanadio, pueden separarse de la alimentación por precipitación usando hidrocarburos parafínicos como pentano, hexano y heptano.

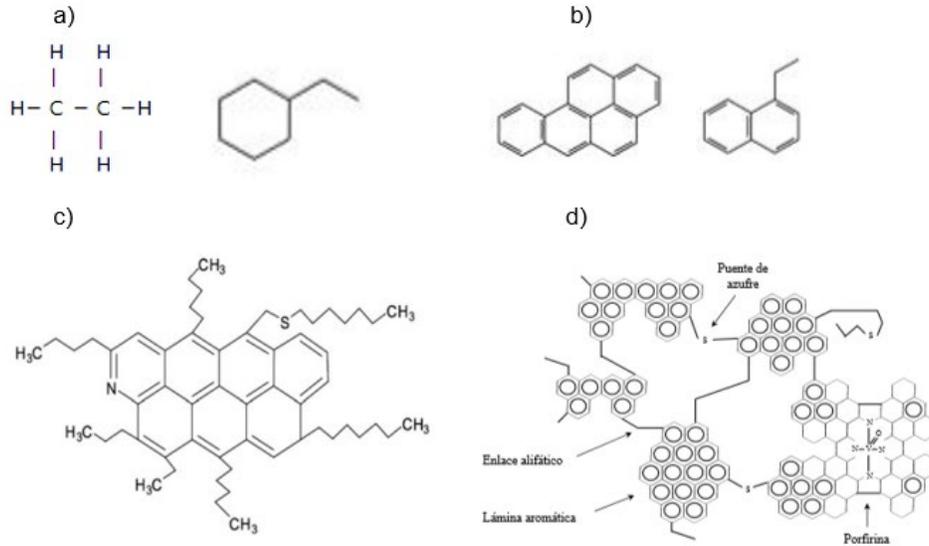


Figura 1.3 Composición SARA a)Saturados, b)Aromáticos, c)Resinas y d)Asfaltenos [7]

Los crudos pesados son aquellos que contienen mayor cantidad de asfaltenos y alto contenido de heteroátomos principalmente azufre, y, en menor cantidad nitrógeno, así como metales; níquel y vanadio, otra característica de este tipo de crudo es su alta viscosidad, alto valor de gravedad API y densidad.

1.4 Modelo Coloidal

La partícula esencial en crudos pesados, son las micelas, agregados de asfaltenos y resinas enlazados mediante interacciones físicas débiles. De acuerdo al modelo coloidal de las micelas, los asfaltenos se encuentran en el centro de la micela, rodeado de resinas adsorbidas en la superficie externa, las cuales actúan como agente dispersante en el medio [8]. Las resinas tienen un carácter polar menor al de los asfaltenos, pero, mayor al del aceite (saturados y aromáticos), lo que facilita la interacción entre las micelas y la fracción de aceite, es decir, proporciona homogeneidad del sistema coloidal [9]. En la Figura 1.4 se muestra el modelo de la estructura física del petróleo en donde las moléculas aromáticas más grandes, los asfaltenos (A), son sólidos microscópicos dispersados en el aceite por las resinas (R). La dispersión asfaltenos-resinas es, a su vez, “solubilizada” en el petróleo por anillos aromáticos (a) que actúan como solventes para los compuestos saturados (s) los cuales no son afines a la fase [10].

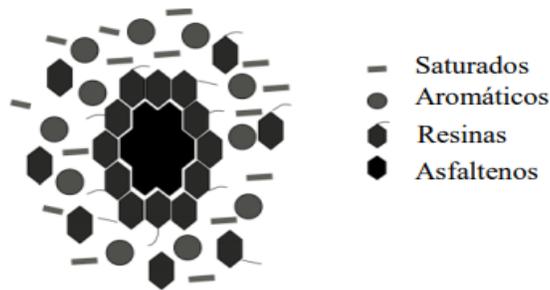


Figura 1.4 Modelo coloidal para el crudo.[11]

Además, el contenido de metales en el crudo pesado incluye porfirinas que están compuestas principalmente de vanadio (V) y níquel (Ni) varía entre pocas ppm hasta 1000 ppm, también pueden presentarse trazas de hierro (Fe) o titanio (Ti). La disposición de crudo (de buena o mala calidad) depende de la posición geográfica, por ello es importante conocer la calidad del crudo disponible en el territorio nacional.

1.5 Petróleo en México

En México existen varios tipos de crudos con diferentes proporciones de fracciones ligeras y pesadas, son clasificados por la región de donde son extraídos (Figura 1.5) [12]:

- Región Marina Noreste
- Región Marina Suroeste
- Región Marina Sur
- Región Marina Norte



Figura 1.5 Localización de las regiones nacionales [12].

De las regiones en el territorio nacional, la región marina noreste y la región marina suroeste son las regiones con mayor cantidad de producción de crudo por activos, debido al decaimiento del complejo Cantarell, el complejo Ku-Maloob-Zaap (KMZ) es el de mayor producción por el momento. El crudo KMZ extraído es del tipo pesado, la producción de este complejo; en 2017 aportó el 77% de producción de crudo pesado para el país, y, recientemente ha iniciado una lenta declinación, la producción nacional de crudo por activos durante el primer trimestre del año 2022 es en promedio de 1.77k miles de barriles diarios, en donde la Región Marina Noreste aporta más de la mitad de producción siendo 0.81k mbd, de la cual el crudo KMZ aporta 0.66k mbd, en la Figura 1.6 además se muestra la producción del segundo trimestre del año 2022, la tendencia predominante del crudo KMZ es evidente.

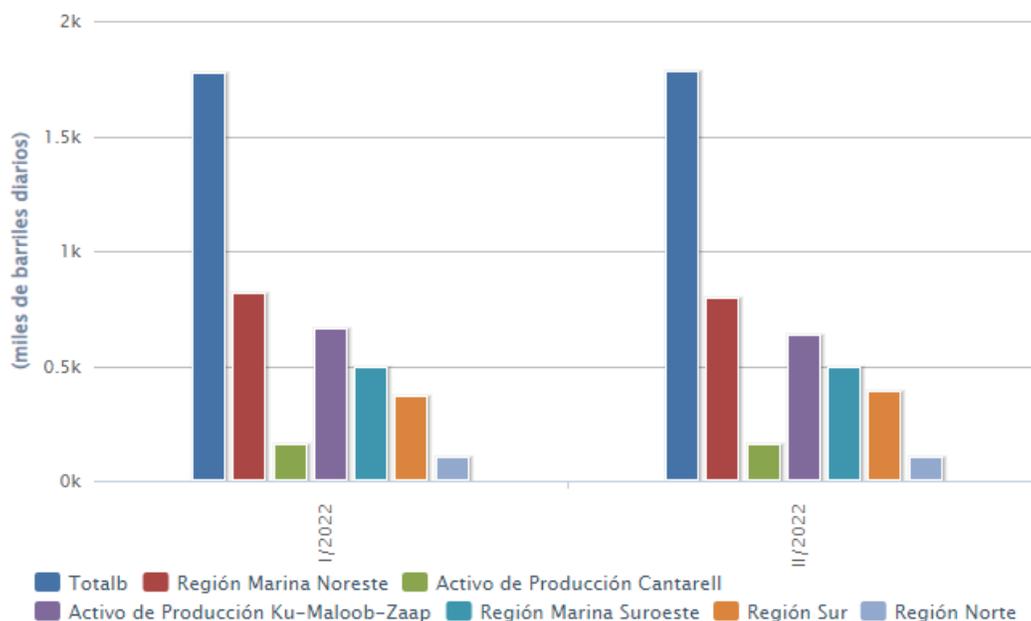


Figura 1.6 Producción de crudo por activos a miles de barriles diarios [13].

Los principales tipos de crudos refinados en México son: Olmeca (extra ligero), Istmo (Ligero) y Maya (Pesado). En la Tabla 1.3 se muestran las propiedades de los crudos nacionales, así como del crudo del complejo Ku-Maloob-Zaap (KMZ).

Tabla 1.3 Caracterización de crudos de exportación en México [14]–[17].

Propiedades	Olmeca	Istmo	Maya	KMZ
Densidad relativa (20°C)	0.8286	0.8560	0.9212	0.9849 (15.55°C)
Gravedad API	39.16	33.74	21.3	12.16
Viscosidad cinemática a 21.1 °C (mm ² /s, cSt)	6	12.93	285	10752.2
Azufre (%peso)	0.81	1.45	3.52	5.19
Nitrógeno ppm	780	1461	3400	4824
Ni + V (ppm)	9.5	83	322.5	584
Asfaltenos (%peso)	1.31	3.06	12.7	19
Carbón Ramsbottom (%peso)	1.62	3.92	10.8	2.45

La situación actual de producción de crudo en México es en su mayoría, la obtención de materia prima pesada, por lo tanto, la producción de combustibles de alta calidad conlleva cierto grado de dificultad en todo el proceso por la mala calidad de la materia prima, el estudio del procesamiento de crudo pesado es una herramienta que permite conocer las limitaciones que pueden presentarse y con dicha información tener las herramientas para poder eficientizar el proceso y obtener productos de alto valor agregado. En el siguiente capítulo se hablará del procesamiento de crudo pesado y las tecnologías que involucra.

2. Antecedentes

Hasta ahora hemos hablado de la demanda energética, el decaimiento de producción de crudos convencionales y la sustitución de los mismos por crudos pesados así como de la composición del crudo, el modelo coloidal de crudo pesado y de la necesidad de procesarlo para la obtención de combustibles limpios, además de la situación nacional en cuanto a la producción de crudo siendo predominante el crudo pesado, continuaremos con el estudio del procesamiento de crudo pesado y las tecnologías disponibles para tal procesamiento.

2.1 Procesamiento de crudo pesado

La refinación de petróleo debe ser una operación equilibrada en la que el petróleo se convierta en una variedad de productos en cantidades que estén de acuerdo con la demanda de los mismos. Actualmente, debido al crecimiento demográfico, la demanda de combustibles como gasolina y diesel se ha incrementado [18], por lo tanto el rendimiento de la fracción que incluyen los combustibles, es decir, de destilados medios debe incrementarse disminuyendo el rendimiento de productos no deseados como son coque y gas.

En la extracción de crudo, a través de décadas, se presenta una disminución en la relación crudo ligero a pesado. Cada vez más, el procesamiento de crudo pesado es necesario. El cambio en la alimentación debe implicar un cambio drástico en las condiciones de proceso, equipos y catalizadores. Si en la alimentación al proceso de refinación se tiene mayor cantidad de componentes con altos puntos de ebullición, es necesario contar con cierta flexibilidad de operación, esto significa la inclusión de otros procesos, como lo son procesos térmicos o procesos de destilación al vacío. A pesar de la existencia de esta flexibilidad de operación, la dificultad de procesar alimentaciones pesadas también puede implicar afectaciones a los equipos y por lo tanto al proceso como el depósito de sólidos, corrosión, etc., que pueden ser daños irreversibles [19].

Los constituyentes del crudo pesado como asfaltenos, metales y heteroátomos causan inestabilidad que, en ciertas condiciones, llevan a una separación de fases debido a alteración de la interacción con compuestos parafínicos, dificultando el procesamiento del mismo, ya que puede formar sedimentos o fluido de dos fases [4].

2.2 Problemas de procesar crudo pesado

Las características asociadas a un crudo pesado son alto contenido de hidrocarburos de alto peso molecular asfaltenos y resinas, metales pesados principalmente (Vanadio y Níquel) en forma de porfirinas, azufre y nitrógeno, una mayor viscosidad (menor gravedad API) en comparación con los crudos ligeros. En la Figura 2.1, se muestra la variación de compuestos en el petróleo acorde al punto de ebullición, donde la línea de 0-70% es más inclinada para crudos pesados [4].

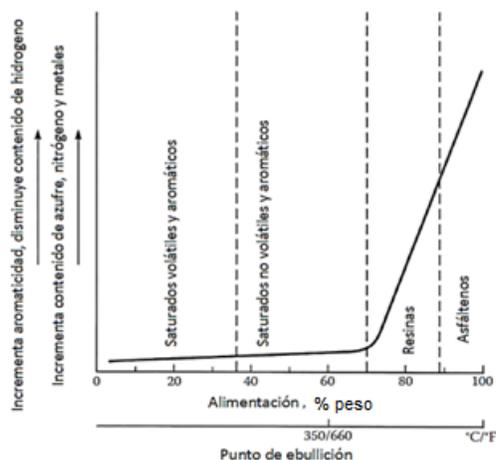


Figura 2.1 Compuestos en el petróleo acorde a su punto de ebullición [4].

Entre las características que dificultan el procesamiento del crudo se tienen principalmente:

- Alto contenido de asfaltenos.
- Alto contenido de heteroátomos.
- Alto contenido de metales

A continuación, discutiremos el efecto de cada uno de esos puntos:

- Alto contenido de asfaltenos.

En el crudo pesado la estabilidad de los asfaltenos puede ser vista como un equilibrio metaestable, que es fácilmente modificado por la adición de saturados o la por la remoción de resinas y aromáticos [19], los cambios en la estabilidad coloidal pueden ser causados por las condiciones de proceso. Las moléculas con alto peso molecular son iniciadores de formación de coque en los procesos catalíticos ocasionando una desactivación importante de los catalizadores pues se precipitan en la superficie catalítica bloqueando los poros.

Adicionalmente, los asfaltenos se consideran como los componentes de menor valor de un crudo, causan un marcado aumento de su viscosidad, haciéndolo difícil de transportar y de procesar. Los asfaltenos son moléculas no refinables, y se consideran de bajo valor comercial; además, causan diversos problemas en su manejo tales como taponamiento de equipos, deposición en líneas, reducción de la producción de productos destilables en la refinación del crudo y su alta resistencia a la desintegración [20].

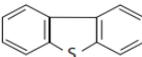
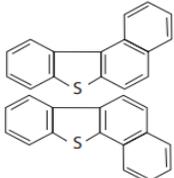
- Alto contenido de heteroátomos.

La alta concentración de heteroátomos como azufre (S), nitrógeno (N) y oxígeno (O) en el crudo pesado es un aspecto que afecta seriamente al proceso de refinación.

Compuestos de Azufre.

El azufre es usualmente el elemento más concentrado y también es por mucho el que es el relativamente más fácil de remover en el crudo.¹ Con el catalizador adecuado es posible eliminar más del 90%. Existen diversos compuestos de azufre presentes en el crudo pesado (Tabla 2.1, [4]), pero su prevalencia dependerá de las condiciones de formación, maduración o cualquier alteración que sufra el crudo pesado.

Tabla 2.1 Nomenclatura y tipos de compuestos orgánicos de azufre.

RSH	Tioles (Mercaptanos)
RSR'	Sulfuros
	Sulfuros cíclicos
	Disulfuros
	Tiofeno
	Benzotiofeno
	Dibenzotiofeno
	Naftobenzotiofeno

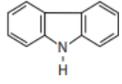
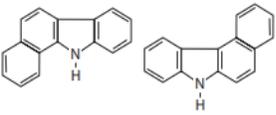
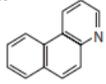
En general la alta densidad de crudo pesado y el bajo valor de gravedad API están relacionados con un alto contenido de azufre, que va de 0.05% en peso para crudo ligero hasta el 5% en peso para crudo pesado.

Compuestos de Nitrógeno.

El nitrógeno en el crudo puede clasificarse como básico y no básico. Los compuestos de nitrógeno básico (de fácil eliminación) están principalmente constituidos por homólogos de piridina (C_5H_5N), pueden encontrarse en todos los rangos de ebullición con ligera tendencia a altos puntos de ebullición. Los compuestos de nitrógeno no básicos (difícil extracción) son usualmente de tipo pirrol (C_4H_5N), indol (C_8H_7N) y carbazol ($C_{12}H_9N$), se encuentran en rangos de altos puntos de ebullición, Tabla 2.2.

¹ Esto no es válido para diesel y gasolina cerca de su producto final.

Tabla 2.2 Nomenclatura y tipos de compuestos orgánicos de nitrógeno [4].

No básicos		
Pirrol	C_4H_5N	
Indol	C_8H_7N	
Carbazol	$C_{12}H_9N$	
Benzo(a) carbazol	$C_{16}H_{11}N$	
Básicos		
Piridina	C_5H_5N	
Quinolina	C_9H_7N	
Indolina	C_8H_9N	
Benzo(f) carbazol	$C_{13}H_9N$	

Generalmente el contenido de nitrógeno en el crudo está en 0.1%-0.9% en peso, aunque se han reportado contenidos del 2% en peso. Existe una correlación aproximada entre el contenido de nitrógeno y residuo de carbón: entre más alto es el contenido de nitrógeno, es más alto el residuo de carbón. El nitrógeno es más difícil de remover que el azufre y existe menor cantidad de catalizadores que pueden removerlo [4].

Compuestos de Oxígeno.

El oxígeno en compuestos orgánicos puede encontrarse en diferentes formas, algunas de estas estructuras se muestran en la Tabla 2.3. El contenido total de oxígeno en el petróleo es, usualmente, menor al 2% en peso, el valor depende de la exposición a la atmósfera, pues se han reportado cantidades mayores que corresponden a una exposición prolongada. El contenido de oxígeno incrementa con el punto de ebullición, el residuo no volátil puede contener arriba del 8% en peso, la estructura de estos compuestos de alto peso molecular es poco conocida, pero en diversos estudios se ha mostrado que los compuestos de bajo peso molecular que contienen oxígeno son ácidos carboxílicos y fenoles. Compuestos como cetonas, ésteres y éteres también puede encontrarse en la composición del crudo, Figura 2.2.

Tabla 2.3 Estructura de compuestos orgánicos con oxígeno (así como derivados de furano cíclico donde R y R' son grupos alquilo y Ar grupo aromáticos) [4].

Estructura
R-OH
Ar-OH
R-O-R'
R-CO ₂ H
Ar-CO ₂ H
R-CO ₂ R
Ar-CO ₂ R
R ₂ C=O

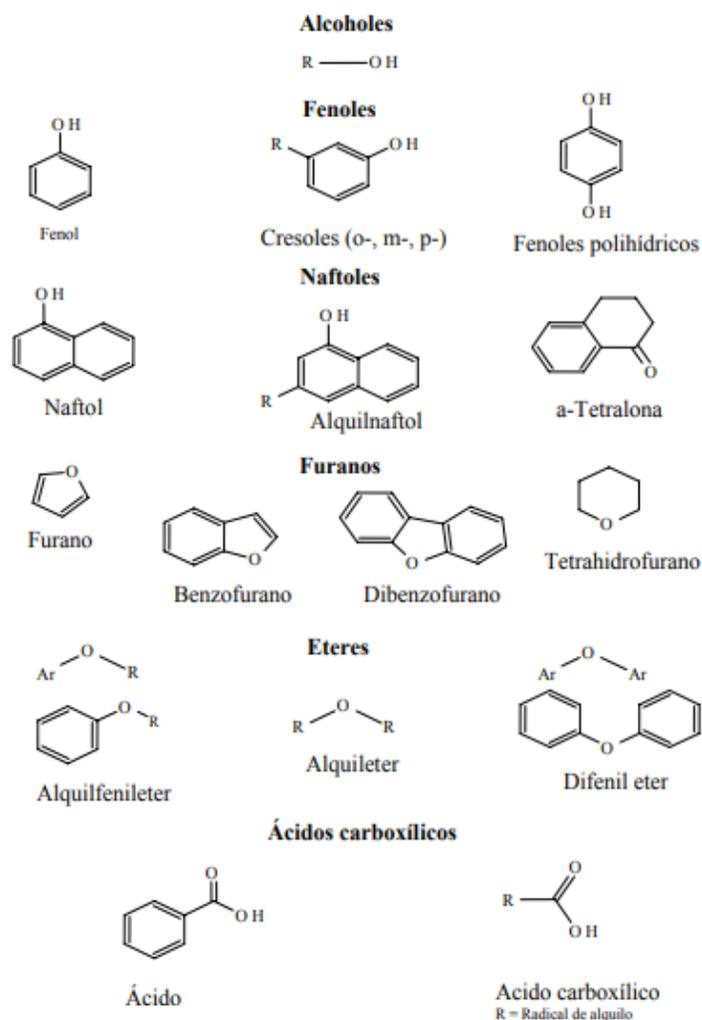


Figura 2.2 Compuestos de oxígeno en el crudo [11].

Generalmente la calidad del crudo está relacionada con los parámetros de azufre y nitrógeno, y no típicamente con la cantidad de oxígeno debido a que algunos compuestos del crudo reaccionan fácilmente con el oxígeno (aéreo o disuelto) incorporándolo en su estructura molecular, por ello el contenido de oxígeno en el crudo no es un valor constante [4].

Si los heteroátomos (S, N, O, etc.) no son eliminados, durante el proceso de refinación existe una producción importante de óxidos de azufre (SO_x) y óxidos de nitrógeno (NO_x), compuestos que ayudan al deterioro del proceso (envenenamiento de catalizador) y equipos disminuyendo el rendimiento de productos además de ser contaminantes potenciales al medio ambiente.

- Alto contenido de metales.

Los metales presentes en el crudo pesado son principalmente vanadio (V) y níquel (Ni), cada uno en forma de sales o constituyentes organometálicos tales como porfirinas, pueden presentarse trazas de sales organometálicas de calcio (Ca), sodio (Na) y magnesio (Mg) con propiedades tensoactivas adsorbidas en la interface agua-petróleo y actúan como estabilizadores de emulsión, así como trazas de hierro (Fe), cobre (Cu) o cloro (Cl).

Níquel, vanadio y pequeñas cantidades de hierro, cobre y cloro están presentes en la alimentación (como compuestos solubles) al craqueo catalítico y afectan la actividad del catalizador ya que tienden a depositarse en la superficie reduciendo área superficial, es decir, existe pérdida de los sitios activos y entonces disminuyendo su función catalítica, la remoción de azufre o nitrógeno y, además promoviendo la formación de coque y gas.

La mayor cantidad de heteroátomos así como más del 90% de los metales presentes en los crudos se encuentran en la parte asfáltica [9], en la Figura 2.3 se muestra un modelo de la molécula de asfalteno.

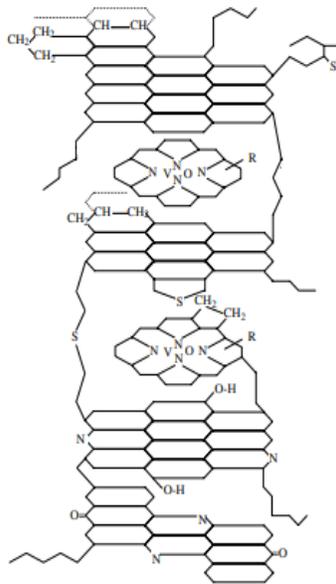


Figura 2.3 Molécula de asfalteno [9].

2.3 Tecnologías para el mejoramiento del crudo

El valor bajo de gravedad API en el crudo pesado se asocia con su baja relación hidrógeno-carbón (H/C) como se observa en la Figura 2.4. Por lo tanto, para el mejoramiento de crudo pesado, la relación H/C debe incrementarse, sea por adición de hidrógeno o por rechazo de carbón, estas rutas se realizan vía catalítica o no catalítica.

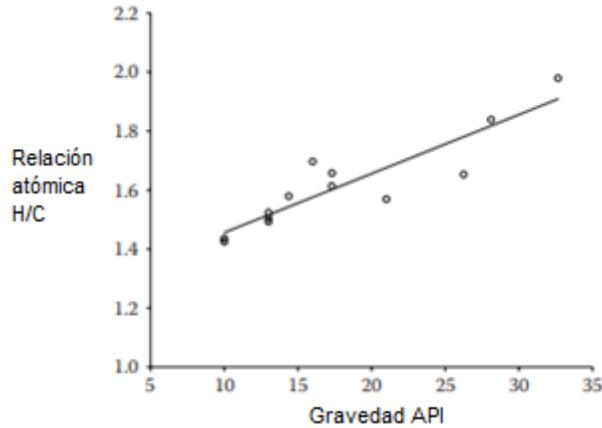


Figura 2.4 Relación entre gravedad API y la relación H/C de petróleo [6].

- Rechazo de Carbón.

Basado en la remoción de carbón en forma de coque con relación atómica H/C baja o en forma de asfalto (en el caso de desasfaltado), donde se obtiene un rendimiento moderado de productos líquidos y al mismo tiempo se generan destilados ligeros (con relación atómica H/C alta).

- Adición de Hidrógeno

Mediante un mecanismo de hidrocrqueo/hidrogenólisis, reduce la formación de coque aumentando la relación H/C en los productos líquidos.

En la Tabla 2.4 se presentan los diferentes procesos para el mejoramiento de crudo pesado y residuos.

Tabla 2.4 Procesos para el mejoramiento de crudo pesado y residuos.

Procesos no catalíticos	Procesos catalíticos
Desasfaltado por solvente	Craqueo Catalítico Fluidizado (FCC)
Rechazo de Carbono (Térmico)	Craqueo Catalítico de Fluidos Residuales (RFCC)
Gasificación	Hidroprocesamiento
Coquización	Lecho fijo
Coquización retardada	Lecho móvil
Coquización fluidizada	Lecho ebullente
Coquización flexible (Flexi-coking)	Fase lodo (Slurry)
Viscorreducción (Visbreaking)	

A continuación, se desglosarán brevemente los procesos para el mejoramiento de crudo.

2.3.1 Procesos no catalíticos

2.3.1.1 Desasfaltado por solvente

Es el método más común utilizado para la precipitación de asfaltenos. Emplea el uso de solventes parafínicos ligeros como C₃, C₄, C₅ y C₇; benceno, disulfuro de carbono y otros solventes de hidrocarburos clorados para separar el residuo en un aceite desasfaltado (DAO) y asfaltenos, éstos últimos contienen la mayoría de las impurezas de la materia prima. La Figura 2.5 representa el fraccionamiento del petróleo por solventes en donde podemos observar que los asfaltenos son la parte insoluble en heptano y, que de esta separación se obtienen residuos inservibles, carbenos y carboides que pueden tomarse como un precursor de coque [4]. El DAO se emplea como alimentación al proceso de craqueo catalítico (FCC) o hidro craqueo. El desasfaltado por solvente puede utilizarse para mejorar el valor del crudo pesado antes de que sea refinado.

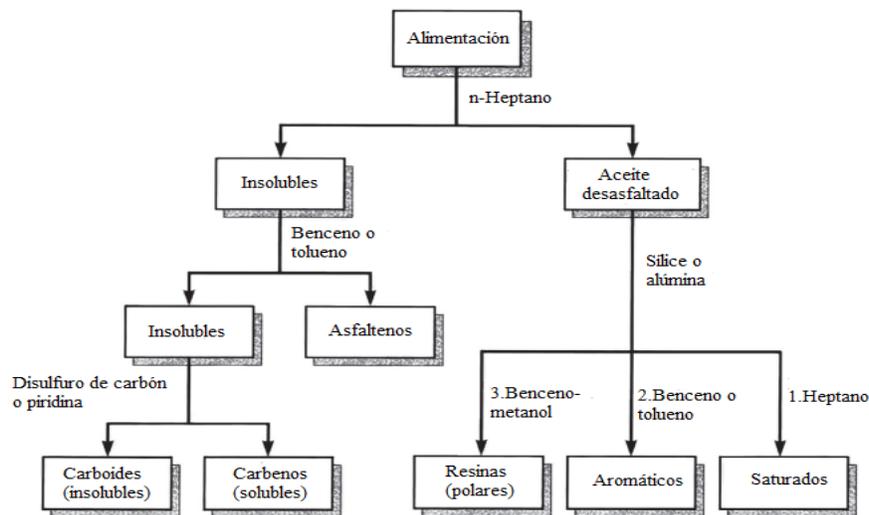


Figura 2.5 Fraccionamiento de petróleo por uso de solventes [4].

2.3.1.2 Procesos Térmicos

El craqueo térmico es un proceso que emplea temperaturas entre 455 °C-540 °C y presiones entre 100-1000 psi, condiciones a las cuales se causa la ruptura de los enlaces moleculares, descomponiendo los hidrocarburos de cadena larga de mayor punto de ebullición en hidrocarburos de cadena corta de bajo punto de ebullición. La obtención de gasolinas por medio de craqueo térmico es un método antiguo, pero aporta a la refinación del crudo [4].

2.3.1.2.1 Gasificación

El proceso de gasificación implica el craqueo completo del residuo, incluido los asfaltenos, en productos gaseosos, se lleva a cabo a alta temperatura (>1000 °C) obteniendo como productos principales gas de síntesis que consiste principalmente de hidrogeno, monóxido de carbono, dióxido de carbono y agua, así como negro de humo y cenizas. El gas de síntesis puede convertirse en hidrógeno o utilizarse en instalaciones de cogeneración para proporcionar energía y vapor a bajo costo a las refinerías [21].

2.3.1.2.2 Coquización

Los procesos de coquización generalmente utilizan mayores tiempos de reacción que el craqueo térmico en donde se logra una conversión térmica completa de la alimentación a productos gaseosos, volátiles (nafta, nafta pesada y gasóleo) y coque [4].

2.3.1.2.3 Coquización Retardada

La coquización retardada es un proceso de craqueo térmico semicontinuo en donde la alimentación típica es residuo atmosférico y de vacío misma que se convierte en productos como gas, nafta, gasóleo ligero y pesado y, en mayor cantidad, sólidos siendo un material de carbón concentrado, coque de petróleo cuyo valor dependerá de las propiedades como contenido de heteroátomos y metales, pues es la fase en donde se depositan los contaminantes presentes en la alimentación [4].

2.3.1.2.4 Coquización Fluidizada

En la coquización fluidizada el residuo se coquiza mediante pulverización en un lecho fluidizado de partículas finas de coque calientes, lo que permite una mejor distribución de calor por lo que las reacciones de coquización se realizan a temperaturas de reacción más altas y por lo tanto, los tiempos de contacto son más cortos que los que se emplean en la coquización retardada. Estas condiciones dan como resultado una disminución de los rendimientos de coque, aumentando los rendimientos del líquido. La coquización fluidizada utiliza dos equipos, un reactor y un quemador, las partículas de coque se hacen circular entre ambos para la transferencia de calor con ayuda de vapor [4].

2.3.1.2.5 Coquización Flexible (Flexi-coking)

La coquización flexible o flexi-coking es un proceso de coquización fluidizada y su uso se encuentra ampliamente extendido. La unidad utiliza la misma configuración que el coquizador fluidizado; pero incluye una sección de gasificación en la que el exceso de coque puede gasificarse para producir gas de síntesis, la temperatura empleada (>1000 °C) no es suficiente para quemar todo el coque [22].

2.3.1.2.6 Viscorreducción (Visbreaking)

Los principales objetivos de la viscorreducción o visbreaking son reducir la viscosidad de la corriente de alimentación y aumentar la producción de destilados medios, puede aplicarse a residuos atmosféricos, de vacío y al residuo de desasfaltado por solvente. El visbreaking es un proceso en donde la conversión térmica del residuo se logra calentando a temperaturas altas en un horno especialmente diseñado. En una operación típica de viscorreducción, un residuo de petróleo crudo pasa a través de un horno donde se calienta a una temperatura de 480°C bajo una presión de salida de aproximadamente 100 psi. En las bobinas de calentamiento en el horno la carga permanece hasta que se completan las reacciones de viscorreducción (generalmente tiempos bajos de reacción para evitar coquización) y los productos craqueados se pasan a una cámara de destilación súbita.

El material que sale de esta cámara se fracciona luego para producir una gasolina de baja calidad como producto de domo y gasóleo ligero como fondo. Los productos líquidos de la cámara flash se enfrían con un flujo de gasóleo y luego se envían a un fraccionador de vacío. Esto produce un destilado de gasóleo pesado y un alquitrán residual de viscosidad reducida [4].

2.3.2 Procesos Catalíticos

El empleo de un catalizador surgió de la necesidad de promover la eficiencia de los procesos para el mejoramiento de crudo al optimizar la conversión de la materia prima y aumentar el rendimiento de productos costeables. El craqueo catalítico, en comparación con el proceso no catalítico, es decir, el craqueo térmico, es un proceso que permite obtener destilados con mayor estabilidad además de la disminución del rendimiento de productos no deseados como son los sólidos, eficientizando el proceso. A lo largo del desarrollo del estudio de la catálisis en el mejoramiento de crudo, se han formulado diferentes procesos catalíticos con el fin obtener productos con características específicas, dichos procesos se mencionan a continuación.

2.3.2.1 Craqueo catalítico fluidizado (FCC)

El proceso de craqueo catalítico fluidizado se lleva a cabo con el catalizador en polvo, mismo que es circulado como un fluido con la alimentación (fracciones más pesadas de la destilación), el catalizador caliente que proviene del regenerador evapora a la alimentación (promoviendo una eficiencia térmica alta) y el craqueo se lleva a cabo cuando los vapores del gasóleo y el catalizador entran en contacto.

Los catalizadores empleados para este proceso son las zeolitas debido a que aumentan la producción de la gasolina y disminuyen los rendimientos de coque en comparación con los catalizadores antes empleados de sílice-alúmina, este beneficio es asociado a la acidez característica de dicho catalizador lo cual impulsa la selectividad a productos deseados. Como se mencionó anteriormente, las reacciones de craqueo tienen como subproducto coque lo que envenena al catalizador y necesariamente en este proceso, el catalizador coquizado es enviado a la unidad de regeneración [4].

2.3.2.2 Craqueo Catalítico de Fluidos Residuales (RFCC)

RFCC es una extensión del proceso convencional FCC, ofrece una mejor selectividad a gasolina y bajo rendimiento de gas en comparación con los procesos térmicos y de adición de hidrógeno. Emplea una tecnología similar a la del proceso FCC en donde el catalizador se encuentra en el lecho fluidizado a 480 °C-540 °C [23].

Este proceso requiere de cierta calidad en la alimentación, es decir, alta relación H/C así como bajo contenido de metales y asfaltenos por lo que es una tecnología menos usada que el hidroprocesamiento.

2.3.2.3 Hidroprocesamiento

El hidroprocesamiento es un proceso de adición de hidrógeno que requiere la presencia de un catalizador para el mejoramiento del crudo pesado o residuos aumentando los rendimientos de compuestos de bajo punto de ebullición y disminuyendo la formación de coque.

El proceso de hidrogenación puede ser clasificado como hidrogenación destructiva y no destructiva.

- Hidrogenación destructiva. Es un proceso conocido como hidrogenólisis o hidrocrackeo, requiere de condiciones de proceso severas y el uso de presiones de hidrógeno altas para minimizar las reacciones de polimerización y condensación que proporcionan la formación de coque.
- Hidrogenación no destructiva. Es un proceso conocido como hidrogenación simple, es empleado para mejorar la calidad del producto sin una alteración apreciable de los rangos de ebullición, emplea condiciones de procesamiento suaves para atacar los materiales más inestables. Los compuestos de nitrógeno, azufre y oxígeno reaccionan con el hidrógeno para eliminar el amoníaco, sulfuro de hidrógeno y agua respectivamente. Los compuestos inestables que podrían conducir a la formación de gomas o materiales insolubles, se convierten en compuestos más estables [4]

Dependiendo del origen de la alimentación se utilizan amplios rangos de condiciones de operación y aún en la configuración de las unidades de hidroprocesamiento; así se tienen: reactores de lecho fijo, lecho fluidizado (similar al funcionamiento de FCC), lecho ebulliente y slurry, en la Figura 2.6 se muestran los reactores de hidroprocesamiento.

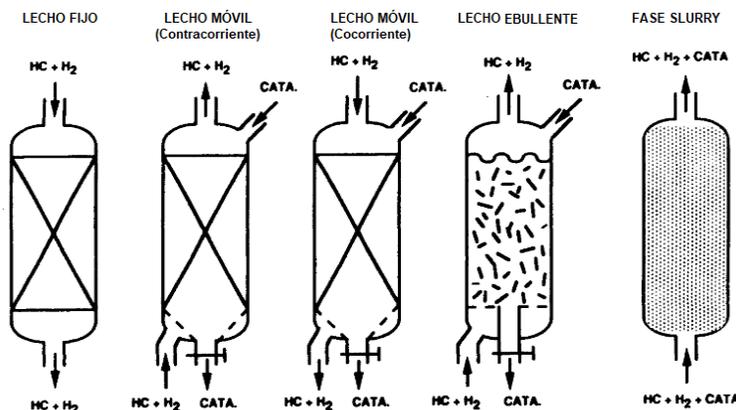


Figura 2.6 Reactores de hidroprocesamiento [24].

La elección de reactores catalíticos requiere de una configuración óptima basada en los requerimientos del sistema reaccionante, es decir, entre el tipo de alimentación con el catalizador y el reactor. El sistema de lecho fijo es ideal para alimentaciones típicamente ligeras, lo que asegura un buen funcionamiento del catalizador, de lo contrario el catalizador tendrá que ser removido y/o renovado constantemente. El sistema de lecho fluidizado y lecho ebulliente han mostrado un mejor funcionamiento para alimentaciones pesadas. En la Tabla 2.5, se muestran las condiciones de operación de hidroprocesamiento en los diferentes reactores, se puede observar que para un reactor de lecho fijo es necesario emplear varias unidades para poder hidroprocesar alimentaciones poco pesadas mientras

que en lecho fluidizado y en ebullición pueden manejar alimentaciones más pesadas y, junto con la operación “slurry” la operación es continua ya que el catalizador está circulando en el sistema lo que permite su constante remoción obteniendo una máxima conversión que va de entre 60-95% peso [24].

Tabla 2.5 Condiciones de operación de hidroprocesamiento en los diferentes tipos de reactores [24].

	Lecho fijo	Lecho móvil	Lecho ebuliente	Slurry
Número de unidades	40	3	9	3
Ni+V (ppm)*	120	500-700	>700	>700
Presión (MPa)	100-200	100-200	100-200	100-300
Temperatura (°C)	380-420	380-420	400-440	420-480
Unidad LHSV (h⁻¹)	0.1-0.5	0.1-0.5	0.2-1	0.2-1
Operatividad de unidad	Buena	Buena	Medio	Diffícil
Conversión máxima a 500°C (%peso)	50-70	60-70	70-80	80-95
Estabilidad de residuo	Buena	Buena	Media	Mala
Duración de ciclo unitario (meses)	6-12	OC ⁺	OC ⁺	OC ⁺
CCR***	1	1	1.4-2	-
Tamaño de partícula catalítica (mm)	~1.2x3	~1.2x3	~0.8x3	~0.002

* Contenido máximo.

OC+: Operación continua.

CCR***: Consumo catalítico relativo para la misma alimentación por el ciclo de un año.

En la necesidad de eficientizar el proceso de mejoramiento de crudo empleando materia prima de baja calidad, el hidrotratamiento es la operación que presenta más ventajas debido a que como se mencionó anteriormente, aumenta el rendimiento de compuestos de punto de ebullición bajo y disminuye el rendimiento de productos no deseados como el coque utilizando, además, condiciones de operación menos drásticas en comparación con otros procesos mencionadas, por ello, es el proceso elegido para el desarrollo del presente trabajo de investigación. A continuación, se describirá de manera breve cada sistema de hidroprocesamiento mencionado.

2.3.2.3.1 Hidroprocesamiento en Lecho Fijo

El sistema de lecho fijo inicialmente se empleó para alimentaciones convencionales sin metales o asfaltenos, por su configuración, es de fácil manejo, con el paso del tiempo, se ha ido adecuando a las características del crudo, por lo que pueden colocarse varias camas, cada una empacada con distinto catalizador que realizará diferentes funciones, por otra parte, pueden colocarse varios equipos en serie para poder hidroprocesar alimentaciones que contienen menos de 120 ppm de V+Ni.

Existen diferentes tecnologías que emplean reactores de lecho fijo como Hyvahl-F, Hyvahl-S, Desulfuración de residuo atmosférico (ARDS) y el proceso Unibon, por mencionar algunos [24].

2.3.2.3.2 Hidroprocesamiento en Lecho Fluidizado

La tecnología de lecho fluidizado surge de la idea de remover el catalizador de forma continua y puede configurarse a contracorriente o cocomorriente. El proceso de remover o añadir el catalizador fácilmente sin interrumpir la operación es utilizado en los reactores llamados “bunker” en donde se combina con las ventajas de la operación de un flujo pistón (FBR). Aumenta la eficiencia del proceso si el reactor bunker es colocado antes del reactor de desulfuración con alimentaciones con alto contenido de metales por lo que la hidrodemetalización es una reacción típicamente llevada a cabo en reactores de lecho fluidizado.

Las condiciones de funcionamiento y adición-extracción del catalizador se pueden ajustar para que el catalizador se agote por completo mientras se mantiene una actividad promedio en el reactor. La tecnología HYCON (mencionada anteriormente), OCR y Hyvahl-M emplean reactores de lecho fluidizado [24].

2.3.2.3.3 Hidroprocesamiento en Lecho Ebuliente

Los reactores de lecho ebuliente o en ebullición fueron diseñados para manejar alimentaciones más pesadas como residuos de vacío y crudos pesados con alto contenido de asfaltenos, metales, sedimentos y minerales dispersos, son capaces de hidroprocesar alimentaciones con más de 700 ppm de metales. El diseño del lecho permite el libre transporte de las partículas sólidas a través de él evitando el aumento de caídas de presión y taponamiento, se emplean pellets de catalizador de tamaños menores de 1 mm para facilitar que el catalizador esté en constante movimiento. Para estas partículas pequeñas se debe tomar atención a la resistencia mecánica para evitar su rompimiento durante el proceso. H-Oil fue el primer proceso en emplear un reactor de lecho en ebullición. T-Star y LC-Fining son otras tecnologías que usan dicho equipo [25].

2.3.2.3.4 Hidroprocesamiento en fase Slurry

El proceso CANMET de hidrocrackeo para aceites pesados, residuos atmosféricos y al vacío, se desarrolló inicialmente para mejorar el crudo que proviene de las arenas bituminosas y residuos. El proceso utiliza un aditivo basado en sulfato de hierro para inhibir la formación de coque, lo que permite una conversión alta en productos de punto de ebullición bajo utilizando un solo reactor.

En la configuración del proceso, el reactor está libre de equipos internos y funciona en modo trifásico. Las partículas sólidas de aditivo se suspenden en la fase de hidrocarburo líquido primario a través de la cual el hidrógeno y los gases producto fluyen rápidamente en forma de burbujas. El aditivo gastado se va con la fracción pesada y permanece en el residuo de vacío sin convertir. Las condiciones de funcionamiento típicas son una temperatura del reactor de 440°C a 460°C y una presión de 1450-2175 psi de H₂ [26]. El nivel de conversión de este reactor alcanza el 95% en peso, la efectividad del proceso depende de la selección del catalizador, si se presenta baja actividad del catalizador, se tendrá alta cantidad de coque.

Tecnologías como hidrocraqueo de residuos medios (MRH) por sus siglas en inglés, Eni Slurry Technology (EST) son algunas que emplean reactores de fase “slurry”. Es importante destacar que, los procesos catalíticos son selectivos y por ende proporcionan mayor conversión de los productos en comparación con los procesos térmicos, sin embargo, es necesario considerar el estudio económico para la elección del proceso.

2.3.3 Importancia del catalizador

Para diseñar una operación satisfactoria, se ha mencionado anteriormente que es necesario contar con una configuración particular entre la alimentación, el reactor y el catalizador, es necesario abordar la importancia del catalizador ya que, de las propiedades como volumen de poro, área superficial, diámetro de poro, así como, en caso de emplearse pellets, tamaño y forma de los mismos, depende el mantenimiento de una larga vida del mismo y la estabilidad de operación del reactor. Diversos estudios presentan información fundamental para el conocimiento previo de las propiedades del catalizador adecuado para el mejoramiento de alimentaciones pesadas, como se mencionó en el apartado 2.2, existen diversas características de composición química de crudos pesados que dificultan su procesamiento, ejemplificando un poco esta dificultad, un catalizador con porosidad micro o meso, es decir, con poros relativamente pequeños no es una opción rentable para alimentaciones con alto contenido de metales o asfaltenos; ya que por las condiciones de reacción, tiende a un envenenamiento temprano por deposición de estos compuestos en la boca de los poros, disminuyendo así su actividad catalítica en el hidrotratamiento, por otra parte, los catalizadores con alta acidez de Lewis tenderán a interactuar fuertemente con moléculas básicas, por ejemplo, que contengan nitrógeno, envenenando los sitios catalíticos, por ello es necesario conocer tanto el precursor como el soporte y el método de síntesis para obtener la afinidad química de la superficie catalítica adecuada a la alimentación y así evitar el declive de la actividad catalítica.

Además, la resistencia mecánica es una propiedad importante ya que generalmente, se ha señalado que es ideal una alta área específica ya que existirá mayor cantidad de fase activa expuesta; pero, esto implica dos características, partículas muy grandes o muy porosas, estos arreglos no favorecerían la resistencia mecánica porque durante el proceso el catalizador es expuesto a condiciones de alta presión. La fractura de las partículas afecta la estabilidad de operación del reactor y genera altas caídas de presión. Por otro lado, cambios en el tamaño y forma de la partícula, a su vez, tiene influencia en la velocidad de la reacción pudiendo presentar problemas de difusión intraparticular [27], aspecto que dificultaría la cinética de la reacción. Se han mencionado algunas propiedades tanto físicas como químicas importantes necesarias para un buen funcionamiento del catalizador en el mejoramiento de crudo pesado, dentro de las propiedades físicas, por mencionar algunas, está principalmente la resistencia mecánica que eficientiza la duración del proceso ya que una alta resistencia mecánica permite que el catalizador no se destruya durante el proceso, es decir, no se rompa al momento del contacto con las paredes del reactor dado que se manejan presiones altas, y en las propiedades químicas está la composición superficial química que depende tanto de la interacción de la fase activa (la cual es el sulfuro del metal)-soporte y de la interacción fase activa-reactivos que es donde se lleva a cabo los diferentes tipos de reacciones involucradas en el mejoramiento de crudo, para poder deducir un poco esta afinidad química, se mencionan a continuación dichas reacciones.

2.3.4 Reacciones de mejoramiento

Dentro de las tecnologías para el mejoramiento de crudo, en la ruta térmica o catalítica, están involucradas ciertas reacciones, para entender lo que sucede, a continuación se describen.

2.3.4.1 Craqueo térmico

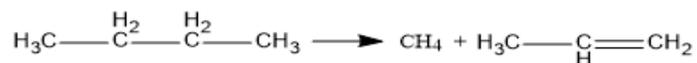
El craqueo térmico es la descomposición de compuestos a temperatura elevada $>350\text{ }^{\circ}\text{C}$, involucra la ruptura del enlace carbón-carbón y es termodinámicamente favorecida a temperaturas altas [28], la reactividad de los hidrocarburos se evalúa sobre la base de energías de enlace (Tabla 2.6) y la estabilidad térmica de una molécula orgánica depende de la fuerza de enlace del enlace más débil.

Tabla 2.6 Entalpías de enlace promedio [29].

Enlace	Entalpía de enlace (kJ/mol)	Enlace	Entalpía de enlace (kJ/mol)
$H - H$	436.4	$C - S$	255
$H - N$	393	$C = S$	477
$H - O$	460	$N - N$	193
$H - S$	368	$N = N$	418
$H - P$	326	$N \equiv N$	941.4
$H - F$	568.2	$N - O$	176
$H - Cl$	431.9	$N = O$	607
$H - Br$	366.1	$O - O$	142
$H - I$	298.3	$O = O$	498.7
$C - H$	414	$O - P$	502
$C - C$	347	$O = S$	469
$C = C$	620	$P - P$	197
$C \equiv C$	812	$P = P$	489
$C - N$	276	$S - S$	268
$C = N$	615	$S = S$	352
$C \equiv N$	891	$F - F$	156.9
$C - O$	351	$Cl - Cl$	242.7
$C = O$	745	$Br - Br$	192.5
$C - P$	263	$I - I$	151

Ocurren principalmente dos tipos de reacción:

Reacciones primarias. Descomposición de compuestos de peso molecular alto en compuestos de peso molecular bajo.



Reacciones secundarias. Reacción de productos primarios con compuestos de peso molecular alto.



El craqueo térmico tiene en su mecanismo reacciones en cadena de radicales libres, un radical libre, es un átomo o grupo de átomos que poseen un electrón libre, propiedad que lo hace muy reactivo. La estabilidad de los radicales depende del efecto de donación de

electrones de los grupos alquilo adyacentes haciendo los radicales sustituidos más estables, por ello, se requiere menor energía para romper un enlace C-H que un C-R. El radical libre reacciona con un hidrocarburo abstrayéndole un átomo de hidrógeno para producir un producto final y un nuevo radical libre.

Generalmente, la distribución de productos está definida por las secuencias de reacción termodinámicamente favorecidas, por lo tanto, el craqueo térmico es una reacción en parafinas lineales, ramificadas, cicloparafinas, aromáticos y aromáticos ramificados [4].

2.3.4.2 Craqueo catalítico

El craqueo catalítico es la descomposición térmica de los constituyentes del petróleo en la presencia de un catalizador [30]. Del craqueo catalítico se obtienen gasolinas de mayor calidad pues es rica en parafinas ramificadas, cicloparafinas y aromáticos. Es un proceso que involucra carbocationes que son iones de hidrocarburos que contienen una carga positiva en un átomo de carbono (carecen de electrones no enlazantes). La formación de estos iones durante el craqueo catalítico puede ocurrir por:

-Adición de un catión a una molécula insaturada.

La protonación de una olefina procede por el ataque de un protón hacia los electrones π de la olefina lo que conlleva a la formación del enlace σ entre uno de los átomos de carbono conectados al doble enlace con el protón, este nuevo enlace deja una carga positiva en el segundo átomo de carbono del par que inicialmente estaba conectado por el doble enlace (Figura 2.7) [31].

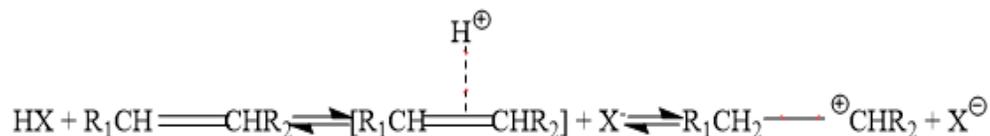


Figura 2.7 Mecanismo de adición de un catión a una molécula insaturada [31].

En el caso de la protonación de una molécula aromática, la carga final se encuentra deslocalizada en el anillo aromático (Figura 2.8).

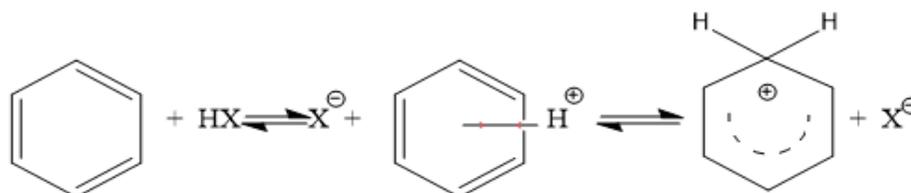


Figura 2.8 Mecanismo de protonación de una molécula aromática [31].

-Remoción de un electrón de una molécula eléctricamente neutra.

La remoción de un electrón requiere de la presencia de protón, obteniendo como productos el carbocatión e hidrógeno (Figura 2.9). Se ha demostrado que un ion carbonio puede formarse por protonación del alcano si se dispone de un protón de Brønsted muy fuerte [4].



Figura 2.9 Reacción de remoción de un electrón de una molécula eléctricamente neutra [4].

-Fisión heterolítica.

La fisión heterolítica de una molécula estable implica la ruptura de una molécula en dos fragmentos con carga opuesta. Si se lleva a cabo la ruptura de un enlace covalente, el resultado son dos radicales libres. Sin embargo, si una de las entidades lleva consigo dos electrones, las especies resultantes tienen cargas eléctricas netas y forman un par de iones. Si la fisión heterolítica involucra un ácido de Lewis, la reacción procede mediante la extracción de un ion hidruro de la molécula estable, dejando un ion carbonio (Figura 2.10):

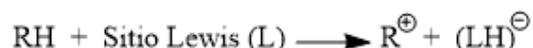


Figura 2.10 Reacción de fisión heterolítica [31].

Estas reacciones se llevan a cabo en fase líquida, en superficies sólidas es difícil detectar intermediarios ya que presentan variabilidad en la acidez de los sitios catalíticos [31]. Una vez formados los carbocationes, los modos de interacción por el cual ocurre la formación del producto son importantes, por lo tanto, se mencionarán las reacciones que los involucran.

2.3.4.2.1 Reacciones de ion carbonio

Una vez formado el ion carbonio y debido a su reactividad puede participar en una serie de reacciones que a continuación se desglosan, es importante mencionar que estas reacciones forman parte de la distribución de productos de craqueo catalítico.

2.3.4.2.1.1 Isomerización de ion carbonio

Isomerización de la carga

La isomerización de la carga tiene lugar por la transferencia de hidrógeno a lo largo de la cadena. La diferencia de estabilidad de los iones carbonio en cadenas parafínicas es pequeña a excepción de los átomos de carbono terminales, en la Figura 2.11 se ilustra este caso de excepción.



Figura 2.11 Reacción de isomerización de la carga [31].

Isomerización del doble enlace

Durante la reacción catalítica, existe la competencia entre dos reacciones, una es la transferencia completa de protones para formar un ion carbonio, que conduce a la isomerización de cis-trans y, en menor medida, a un cambio de doble enlace. La otra se representa en la Figura 2.12 donde se muestra el mecanismo de isomerización del doble enlace [32].

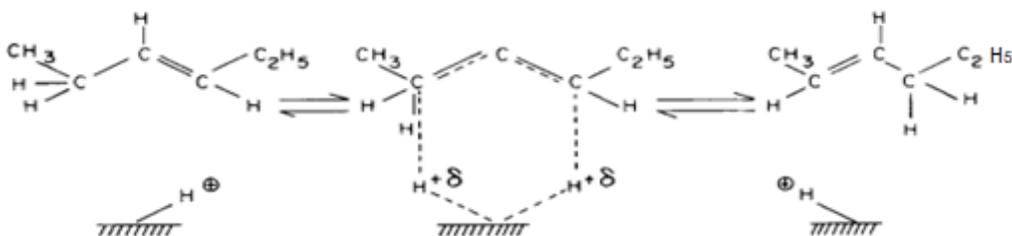


Figura 2.12 Mecanismo de isomerización de doble enlace [32].

Isomerización de cadena

La isomerización de cadena por desplazamiento de un grupo metilo conduce a iones carbonio más ramificados. Se han propuesto diferentes mecanismos de reacción, el más aceptado es el propuesto por D. Brouwer y J. Delderick (1968) que involucra un anillo de ciclopropano protonado como intermediario. En la Figura 2.13 se presenta la isomerización de n-pentano.

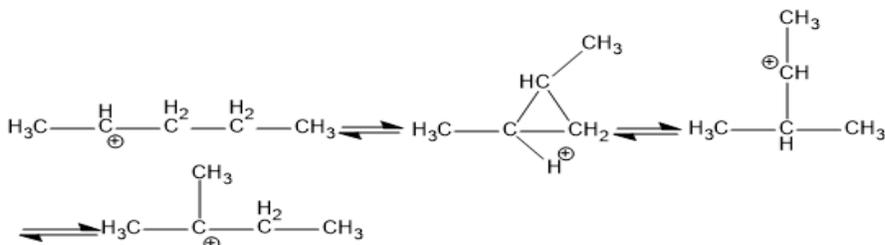


Figura 2.13 Mecanismo de isomerización de n-pentano [31].

2.3.4.2.1.2 Transferencia de hidruro

La transferencia del ion hidruro entre alcanos y iones carbonio son muy importantes en el proceso en cadena el cual ocurre después de que el primer ion carbonio se forma en la superficie catalítica. La reacción es muy rápida [33], implica la abstracción del ion hidruro por el ion carbonio (Figura 2.14), acontecimiento que da pie a considerar que el ion carbonio sea capaz de reaccionar con hidrógeno dejando un protón en la superficie catalítica, lo cual tendría efecto en la relación parafina/olefina y, en la formación de coque.



Figura 2.14 Reacción de transferencia de hidruro [33].

2.3.4.2.1.3 Transferencia de grupo alquilo

La transferencia del grupo alquilo es una reacción de desplazamiento (Figura 2.15). Si estas reacciones ocurren parecen no tener consecuencias importantes en el craqueo catalítico.



Figura 2.15 Reacción de transferencia del grupo alquilo [31].

2.3.4.2.1.4 Formación y ruptura de enlace C-C

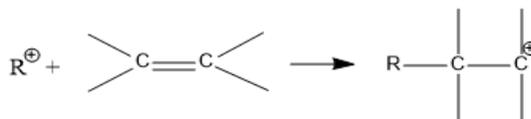
Como se ha visto, el proceso de craqueo catalítico depende en gran medida de los procesos de ruptura de enlaces que se producen en catalizadores ácidos. Existen dos grupos principales de reacciones de formación de enlaces C-C: polimerización de olefinas y alquilación de parafinas y aromáticos, en dichas reacciones, así como se forman, se rompen enlaces C-C, esto se conoce como desproporción.

De manera general, la reacción de polimerización es representada por el siguiente mecanismo de reacción:

Iniciación



Propagación



Terminación



Por otra parte, la alquilación de aromáticos en superficies catalíticas, involucra la absorción del ion carbonio en el sitio activo, producto de la interacción con el agente alquilante y, que posteriormente será atacado por el anillo bencénico para formar el compuesto que será desorbido de la superficie catalítica [31]. Es importante resaltar que aunque todas las reacciones son posibles, no todas son probables para cada ion carbonio.

2.3.4.2.2 Craqueo catalítico en compuestos puros

Como se ha mencionado, para que se pueda llevar a cabo el craqueo catalítico es necesaria la presencia del ion carbonio, es importante mencionar como este tipo de reacción, el craqueo catalítico, se lleva a cabo en compuestos que se encuentran en el crudo ya que la obtención de diversos productos es por medio de esta reacción para entender de manera más clara la distribución de los mismos.

2.3.4.2.3 Craqueo en parafinas

Del estudio del craqueo catalítico en moléculas representativas de parafinas, se han encontrado diversas generalidades como que la energía de activación para el craqueo catalítico depende de la longitud de la cadena del hidrocarburo, además, el porcentaje de conversión de un compuesto lineal es menor que el de algunos isómeros del mismo, dichos conocimientos sirven como base para optimizar el entendimiento del proceso, sin embargo, al tratar de obtener una distribución de productos, se ha encontrado con la dificultad de que el craqueo térmico se lleva a cabo de manera simultánea, por lo que es un poco complicado diferenciar dicha distribución ya que hay productos de ambas reacciones (térmica y catalítica) que con un conocimiento más detallado del craqueo de compuestos puros, se puede disminuir el error de interpretación de resultados.

El primer evento en el craqueo de parafinas es la formación del ion carbonio, una vez que se forma el ion, el craqueo del enlace C-C procede con la formación de un ion carbonio más pequeño y una olefina en fase gaseosa. El craqueo sigue la regla β , es decir, el enlace C-C que craquea está en la posición β respecto al átomo que contiene la carga positiva, la olefina formada es una α -olefina (Figura 2.16):

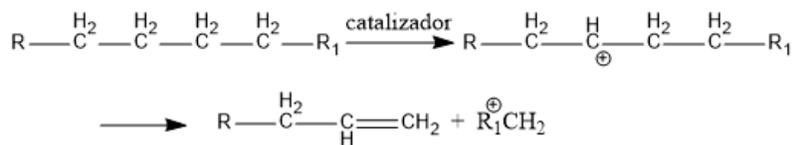


Figura 2.16 Mecanismo de reacción de craqueo de parafinas [31].

El ion carbonio recién formado es muy inestable y puede desorberse aceptando un H⁻ del sitio activo o isomerizarse en un ion carbonio para estabilizar la carga. El mecanismo anterior es el más aceptado universalmente aunque es pertinente señalar que existen diversas hipótesis acerca de la formación del ion carbonio inicial [31], además, se han realizado estudios para determinar el paso controlante de la reacción, y aunque se cree que éste es la formación del ion carbonio inicial, parece ser que el ion carbonio tiende a evolucionar en la superficie catalítica, por lo que no puede generalizarse para todas las moléculas que el paso determinante de la reacción sea la formación del ion inicial y además debe considerarse la fuerza de los sitios catalíticos activos.

2.3.4.2.4 Craqueo en olefinas

Es generalmente aceptado que el primer evento en el craqueo de olefinas es la formación del ion carbonio por la adición de un protón de un sitio de Brønsted al doble enlace de la olefina. Una vez formado, el ion craquea siguiendo la regla β , esto produce una olefina más pequeña y un ion carbonio adsorbido más pequeño. El ion carbonio primario resultante, tiende a reorganizarse a ion secundario o a desorberse (Figura 2.17):

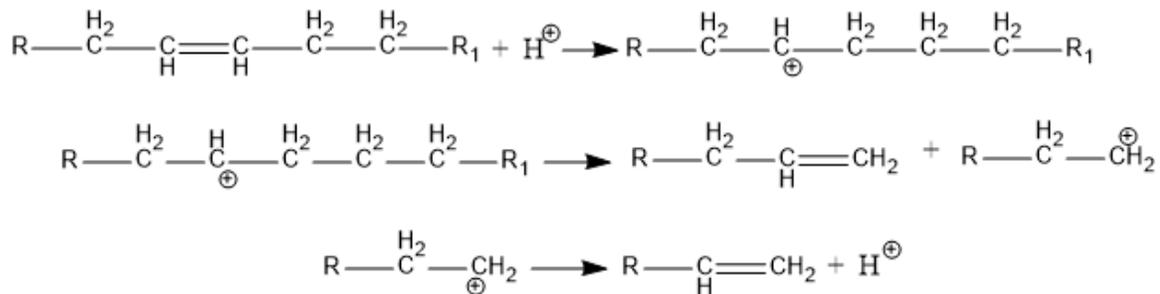


Figura 2.17 Mecanismo de reacción de craqueo en olefinas [31].

De diversos estudios se ha observado que las olefinas craquean de manera más rápida que las parafinas [34], y, además, se ha encontrado que las olefinas de cadena corta priorizan a la formación de coque por lo que es indispensable evitar su presencia durante el proceso.

2.3.4.2.5 Craqueo en cicloparafinas

En el caso de cicloparafinas pequeñas, el producto primario es el isómero de la cadena olefinica correspondiente, en la Figura 2.18 se muestra el mecanismo de reacción propuesto para el craqueo de ciclopropano, podemos observar que se puede obtener tres productos posibles, el propileno, etileno como producto secundario junto con un ion carbonio y, un isómero de propano, siendo el producto primario como se mencionó, la olefina, es decir, propileno [35].

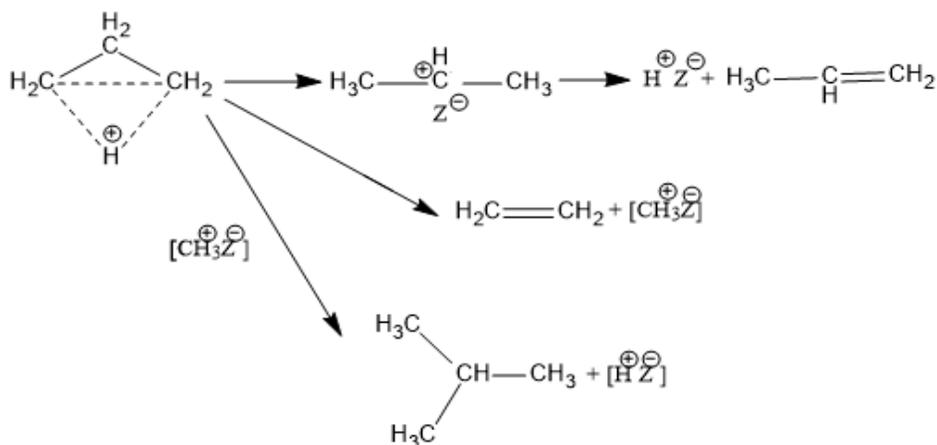


Figura 2.18 Mecanismo de reacción de craqueo de cicloparafinas cortas [35].

Por otra parte, para cicloparafinas de C₅ en adelante, se muestra una distribución de productos de reacciones de isomerización y productos aromáticos, además, en el craqueo de estas cicloparafinas, se obtiene como producto una mayor cantidad de hidrógeno que en el craqueo de las correspondientes parafinas, esto es una ventaja debido a que puede suprimir la formación de coque. En la Figura 2.19 se muestra el mecanismo de reacción de craqueo catalítico de ciclohexano (C₆) en donde se puede observar que el ion carbonio de

la cicloparafina se puede convertir en una mezcla de iones isoméricos lo que conduce al rompimiento, deshidrogenación o contracción del anillo [31].

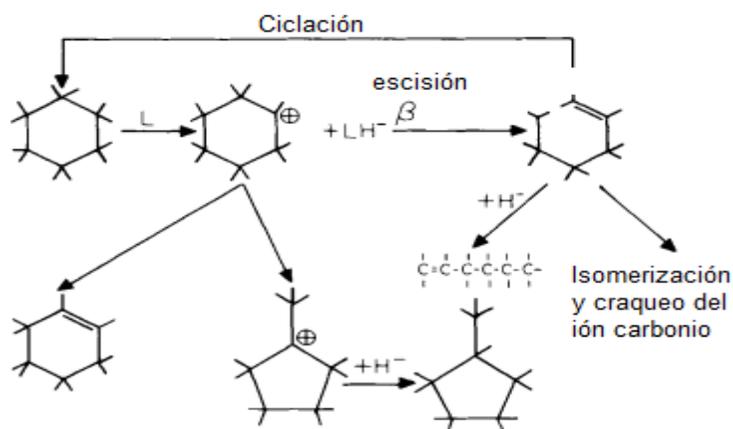


Figura 2.19 Mecanismo de reacción de craqueo de ciclohexano [31].

2.3.4.2.6 Craqueo en alquilaromáticos

Generalmente, en el craqueo de alquilaromáticos se desalquilan casi cuantitativamente a benceno sin una aparente degradación del anillo por debajo de los 500 °C [4], es decir, el anillo de benceno permanece inalterado, mientras que la cadena lateral en todos los casos excepto en el tolueno, se rompe, produciendo una olefina. La energía de activación del craqueo de alquilaromáticos se ve influenciada por la cadena lateral por la ramificación, longitud y posición de esta.

La tasa de craqueo de la cadena aumenta a medida que se pasa de la unión primaria a secundaria a terciaria de la cadena al anillo, mientras que en el caso del mismo tipo de unión, la tasa aumenta al incrementar el tamaño de la cadena unida.

Los productos de craqueo de alquilaromáticos dependerán de la reacción que domine, pues se ha demostrado que existen diversas reacciones que pueden ocurrir, tal es el caso de polimetilbencenos en donde la reacción dominante es la isomerización y desproporción de las moléculas originales y la formación de benceno es muy poca, o en el caso de tolueno, donde la reacción dominante es la desproporción a benceno y no el craqueo a metano. Por lo tanto, es razonable suponer que existe en los alquilaromáticos competencia en el craqueo, transalquilación y varias reacciones de isomerización [31].

Específicamente se ha estudiado el isopropilbenceno en el craqueo catalítico como molécula representativa con zeolitas y, se ha determinado que existen dos grupos de reacciones en diferentes sitios catalíticos [36]; uno el craqueo y desproporción y el otro isomerización. Es claro que no es una tarea fácil determinar un mecanismo de reacción de una sola molécula, la complejidad aumenta de manera considerable al tener presentes miles de moléculas como es el caso del petróleo, pero lo estudiado hasta ahora, nos puede dar una idea general del comportamiento del mismo.

emplearse para explicar las diferencias en la reactividad hacia reacciones preferenciales. Sin embargo, este concepto no considera los diversos efectos de configuración de estructuras tridimensionales complejas que se presentan típicamente en el crudo, ni las interacciones entre reactivos y productos en una red de reacciones tan amplia, por ello, para comprender la química del hidrotreamiento se emplean compuestos modelo que se encuentran en el crudo, típicamente los más refractarios, es decir, los menos reactivos.

La naturaleza de las transformaciones durante el HDT varía de acuerdo al objetivo del proceso, que a su vez, depende de la complejidad estructural del crudo, para crudos ligeros, el HDT se lleva a cabo a condiciones menos severas que en crudos pesados pues se tendrán presentes compuestos refractarios en menor o mayor cantidad respectivamente.

El HDT catalítico puede seguir dos mecanismos paralelos [39]:

-Hidrogenólisis, implica la escisión directa de un enlace sencillo carbón-heteroátomo por la acción del hidrógeno.

-Hidrogenación, implica la adición de hidrógeno a la molécula sin romper los enlaces.

Más adelante veremos que en muchos casos es necesaria una previa hidrogenación para que pueda llevarse a cabo la hidrogenólisis. Las principales reacciones de hidrogenación e hidrogenólisis en HDT catalítico se mencionarán a continuación:

2.3.4.3.1 Hidrodesulfuración (HDS)

En la HDS el átomo de azufre se extrae de los hidrocarburos y es liberado como H_2S . La reactividad de los compuestos de azufre varía dependiendo de la estructura de la molécula. En general, la reactividad de HDS aumenta de acuerdo al tipo de hidrocarburo: parafinas > naftenos > aromáticos, es decir, los maltenos y sulfuros son las especies más reactivas seguidas de las estructuras nafténicas y aromáticas de seis miembros. Los compuestos aromáticos de cinco miembros como los tiofenos son más refractarios, mientras que los benzotiofenos o dibenzotiofenos libres o sustituidos son las especies menos reactivas.

La eliminación del azufre se realiza directamente mediante hidrogenólisis o indirectamente mediante una hidrogenación previa. En la Figura 2.21 se muestra la HDS de dibenzotiofeno, se muestran las dos rutas posibles, en la ruta directa el azufre se elimina y reemplaza por hidrógeno, en el otro mecanismo se requiere la previa saturación del anillo aromático antes de remover el azufre, además, los productos libres de azufre pueden sufrir más hidrogenación hasta que la molécula esté completamente saturada [39].

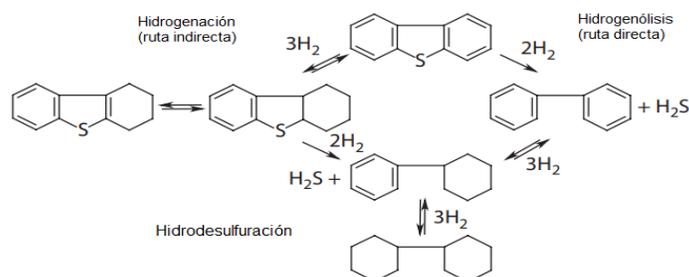


Figura 2.21 Ruta de reacción de HDS de dibenzotiofeno [39].

La ruta directa es afectada por la estructura de la molécula, la condensación del anillo aromático o la sustitución del grupo alquilo cerca del átomo de azufre hace que la molécula esté impedida estéricamente y, por lo tanto, su reactividad se ve disminuida. La ruta indirecta se ve menos influenciada por la estructura molecular, la hidrogenación del anillo aromático disminuye la energía del enlace C-S haciendo más fácil la ruptura del mismo, se cree que la estructura saturada disminuye los impedimentos para que el átomo de azufre acceda al sitio activo del catalizador [40], sin embargo, esta vía está limitada termodinámicamente por el equilibrio a bajas presiones y altas temperaturas [41].

Otro aspecto que afecta la HDS es la absorción de los productos de reacción, por lo tanto, la ruta predominante durante la HDS dependerá de la composición del crudo alimentado.

2.3.4.3.2 Hidrodesnitrogenación (HDN)

El nitrógeno está presente en el crudo en anillos aromáticos, generalmente, como se mencionó anteriormente, están clasificados como compuestos de nitrógeno básicos y no básicos. Los compuestos no básicos son rápidamente hidrogenados a los compuestos básicos [42].

Generalmente, es aceptado que la extracción del nitrógeno por hidrogenólisis requiere una prehidrogenación completa de los anillos aromáticos con el objetivo de disminuir la fuerza de enlace C-N [43]. La HDN es más difícil que la HDS e incluso más difícil que la HDM y HDA en el caso del hidrotreamiento residual, y en consecuencia, requiere de condiciones más severas.

En la Figura 2.22 se muestra la ruta de reacción para HDN de quinolina propuesto por Giogia y Lee (1986) [44], la ruta rápida pasa por la saturación de ambos anillos antes de romper el enlace C-N. La otra vía es más directa, pero es muy lenta, por ello, no es considerada. Los productos finales son un hidrocarburo saturado y NH_3 .

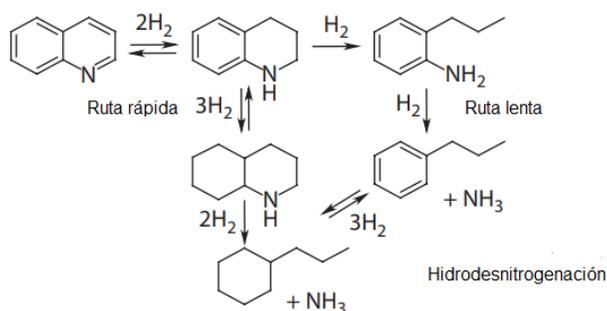


Figura 2.22 Ruta de reacción de HDN de quinolina [44].

La reactividad de los compuestos de nitrógeno está fuertemente limitada por la estructura molecular que interfiere en la absorción del átomo de nitrógeno en el sitio activo [45]. Los compuestos básicos de nitrógeno son fuertes inhibidores de sitios de hidrogenación, por lo que para evitar menor rendimiento es reacciones que tomen esta ruta como HDS, es necesaria la eliminación de dichos compuestos.

2.3.4.3.3 Hidrodesoxigenación (HDO)

La HDO ha recibido menor atención que otras reacciones como HDS o HDN debido a que el oxígeno se encuentra en menor concentración en el crudo. La HDO consiste en la remoción del átomo de oxígeno de los hidrocarburos y su conversión a agua (H_2O). Los compuestos de oxígeno son encontrados como fenoles orgánicos, naftol, furano y sus derivados [46].

Similar a HDS y HDN, la reactividad de los compuestos de oxígeno disminuye con el peso molecular. Se ha reportado que la HDO procede a través de la saturación parcial de anillos aromáticos en lugar de la hidrogenólisis directa [43].

2.3.4.3.4 Hidrodesmetalización (HDM)

Níquel (Ni) y vanadio (V) son los metales que se encuentran en mayor concentración en el crudo en forma de metaloporfirinas, estas entidades están concentradas en las fracciones más pesadas, particularmente en la fracción asfáltica. Durante HDM, Ni y V se convierten en el respectivo sulfuro metálico y se depositan en la superficie catalítica produciendo una desactivación irreversible. Janssens (1996) [47] propuso una ruta de HDM para metaloporfirinas en donde la molécula experimenta la hidrogenación de las subunidades de pirrol seguida de la escisión del enlace Ni-N o V-N por hidrogenólisis junto con la fragmentación de la estructura porfirínica, Figura 2.23.

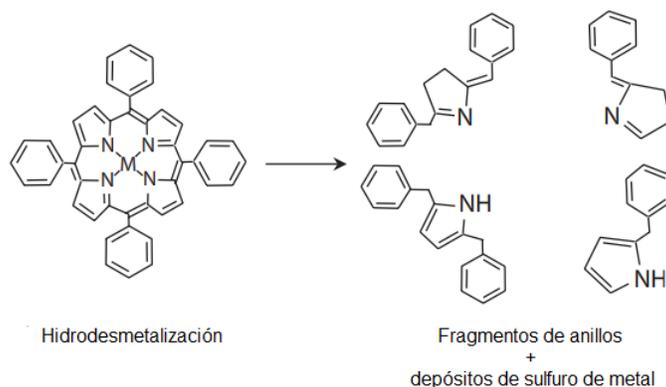


Figura 2.23 Ruta de reacción de HDM de metaloporfirinas [47].

La eliminación de V es más rápida que la de Ni como consecuencia de la posición de la porfirina de vanadio que típicamente se encuentra en la periferia de la molécula de asfalto, mientras la porfirina de níquel se encuentra en el cuerpo de la molécula por lo que se requiere de una previa ruptura e hidrocrqueo de la molécula.

2.3.4.3.5 Reacciones de saturación

Las reacciones de hidrogenación de olefinas para producir sus homólogos saturados son irreversibles, en cambio, la saturación de aromáticos a naftenos es reversible bajo condiciones de operación industriales. En la Figura 2.24 se muestra la reacción de naftaleno a tetrahidronaftaleno (reversible) y butenilbenceno a n-butilbenceno (irreversible).

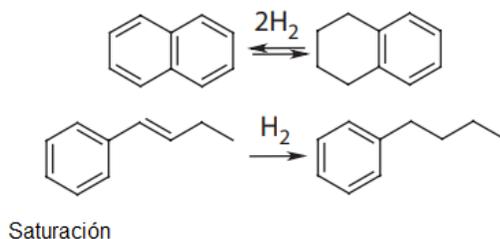


Figura 2.24 Reacción de saturación de olefinas [39].

Los aromáticos se encuentran en fracciones del crudo como aromáticos mono-, di-, tri- y polinucleares. La saturación de monoaromáticos es la más difícil debido a la estabilidad de la molécula del benceno y sus homólogos. La hidrogenación de multiaromáticos procede secuencialmente anillo por anillo donde el equilibrio favorece la saturación del primer anillo.

2.3.4.3.6 Hidrocraqueo (HDC)

La química del HDC es similar a la del craqueo catalítico de la cual se habló anteriormente, pero en el HDC se lleva a cabo la hidrogenación de los productos. Los catalizadores de HDC están diseñados para tener una función de craqueo a base de ácido y función de hidrogenación/deshidrogenación a base de metal. En la Figura 2.25 se ilustra el sitio dual del HDC para una n-parafina [48], inicialmente la molécula de parafina es quimisorbida en un sitio metálico y deshidrogenada a su correspondiente olefina. La olefina migra a un sitio ácido de Bronsted para ser protonada a un ion carbonio, éste puede sufrir un rearrreglo para formar un ion más estable. El nuevo compuesto se rompe mediante una escisión β respecto al ion carbonio y se produce una olefina y un ion carbonio más pequeño. Finalmente, la olefina resultante puede sufrir más craqueo o saturarse en un sitio metálico.

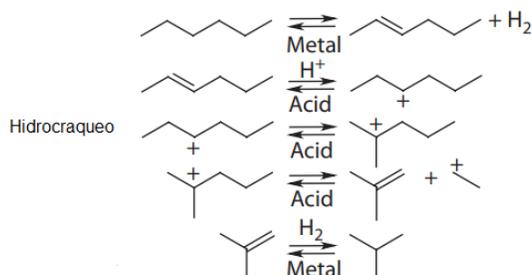


Figura 2.25 Mecanismo de reacción de HDC de n-parafina [48].

Como vimos anteriormente, las olefinas durante el craqueo son precursores de coque por lo que es importante mantener presiones de hidrógeno altas para estabilizar los productos olefínicos y evitar la formación de coque.

2.3.4.3.7 Hidrodesasfaltización (HDA)

Los asfaltenos son una clase de compuestos de solubilidad baja que se encuentran en las fracciones residuales del crudo, cuando éstos se someten a condiciones de hidrotatamiento sufren una serie de complejas transformaciones químicas. El mecanismo de reacción depende de las condiciones de operación y de la estructura de la molécula. La

HDA es sensible al cambio de temperatura, a temperaturas bajas de reacción predomina el hidrotratamiento, mientras que a temperaturas altas predomina la HDC, por lo tanto, habrá un cambio en la selectividad de la reacción [49].

La conversión de asfaltenos está relacionada con la eliminación de azufre, nitrógeno y metales ya que varias moléculas portadoras de heteroátomos se fusionan en la estructura asfáltica. Recientemente, se ha propuesto que los grandes agregados de asfaltenos evolucionan a agregados más pequeños [50].

Dependiendo del nivel de hidroconversión, generalmente el primer paso implica la disociación de los agregados de asfaltenos, seguida de la desalquilación de pequeñas cadenas laterales y finalmente el craqueo de los puentes alquílicos que conectan grandes núcleos poliaromáticos. En condiciones de conversión alta ($> 400\text{ }^{\circ}\text{C}$), las moléculas de asfaltenos restantes están compuestas por grandes núcleos poliaromáticos, que son responsables de la formación de sedimentos. Sin embargo, se ha encontrado que el HDC no catalítico contribuye a la conversión de asfaltenos [51].

2.3.4.4 Formación de Coque

Otra reacción importante es la formación de coque, el coque es un residuo carbonoso con estructura grafitica, se presenta en todas las reacciones de hidrocarburos en catalizadores ácidos. Es un material que no se desorbe del catalizador, que por su estructura, se encuentra en los poros del mismo, envenenándolo y su eliminación puede causar gastos mayores en el proceso ya que es por medio de una purga del catalizador con nitrógeno o vapor a un tiempo y temperatura definidos [27].

Generalmente es aceptado que, en la formación de coque, las olefinas son las especies dominantes que se adsorben en la superficie o polimerizan por polimerización conjunta, y son la fuente del hidrógeno utilizado para saturar otras olefinas y la fuente del carbono que queda como coque [31]. Claramente, los aromáticos polinucleares y otras especies pesadas no absorbibles junto con la insolubilidad de asfaltenos [19] también contribuirán al material conocido como coque.

La formación del coque dependerá además de la alimentación, de las condiciones de reacción (temperatura, tiempo y presión de hidrógeno) y del tipo de catalizador empleado, por otra parte, la estructura final del coque dependerá, además, del tratamiento para la eliminación del catalizador, es decir, del tiempo, temperatura y corriente empleados durante la purga.

Como se mencionó anteriormente, el coque es un subproducto indeseable en las reacciones de mejoramiento de crudo porque su presencia puede traducirse como una disminución en rendimiento de destilados, y además de envenenar el catalizador puede causar daños a los equipos a largo plazo, por lo tanto, es fundamental conocer las condiciones que nos permitirán disminuir de manera significativa la formación del mismo.

2.3.4.4.1 Vía térmica

En la Figura 2.26 se muestra la ruta de reacción de la conversión térmica [52], en donde los compuestos saturados se pueden convertir térmicamente casi por completo en productos volátiles, los compuestos aromáticos, resinas y asfaltenos tienden a tener fragmentos de volatilidad baja que son más aromáticos y de mayor peso molecular. Eventualmente, estos fragmentos más aromáticos se combinan para convertirse en una clase menos soluble por crecimiento del peso molecular. A medida que aumenta la aromaticidad de una macromolécula, se produce una mayor fracción de productos más aromáticos y, que contribuyen a la formación de coque.

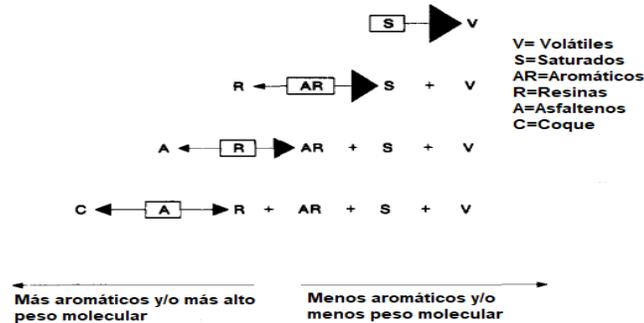


Figura 2.26 Ruta de reacción de conversión térmica [52].

El coque térmico, es el coque que se forma por la insolubilidad de los asfaltenos durante el craqueo térmico, se basa en el esquema que se muestra en la Figura 2.27 [53], los asfaltenos tienen un núcleo aromático polinuclear térmicamente estable con sustituyentes saturados y aromáticos. Los sustituyentes saturados se rompen térmicamente con alta reactividad para formar radicales libres, existen especies donantes de hidrógeno (encontradas en el residuo) que terminan con estos radicales libres, por ello los asfaltenos pierden peso durante la conversión térmica.

La solubilidad de los asfaltenos disminuye a medida que pierden sustituyentes y se acercan al límite de reacción del núcleo aromático de asfaltenos. En cierto momento, los asfaltenos se vuelven insolubles en el medio de reacción y se someten a una separación de fase líquido-líquido la cual es pobre en donantes de hidrógeno. En esta fase pesada, los radicales libres de asfaltenos se combinan mediante reacciones de adición y recombinación para formar coque de alto peso molecular.

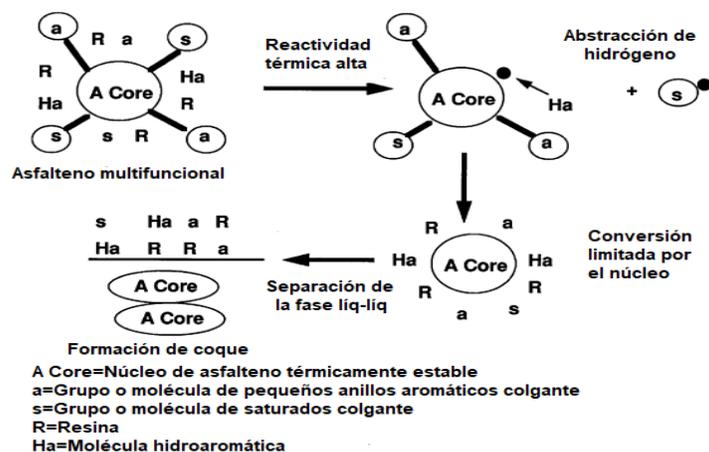


Figura 2.27 Esquema de separación de fase en la formación de coque de termólisis de residuos [53].

Sin embargo, existe al menos otra reacción para formar coque por la vía térmica. La polimerización de olefinas conjugadas. Las olefinas conjugadas son olefinas localizadas a un carbono de otra olefina (llamadas diolefinas) o a un carbono de un aromático que contiene uno o más anillos fusionados. La importancia de las olefinas conjugadas es que forman fácilmente radicales libres (a condiciones de reacción) y se someten a polimerización térmica que conlleva a la formación de sólidos como se representa en la Figura 2.28 [54].

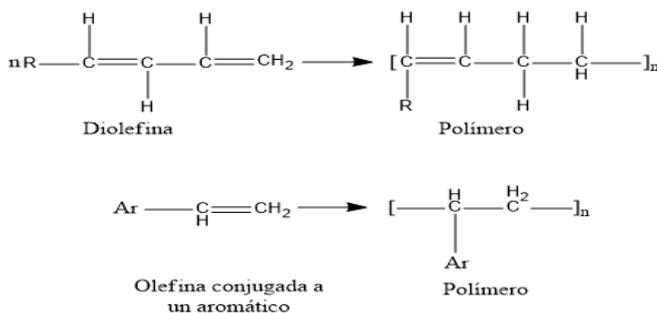


Figura 2.28 Reacción de polimerización de olefinas conjugadas [54].

2.3.4.4.2 Vía catalítica

La formación de coque depende de la calidad de la alimentación, es decir, si se tiene una alimentación pesada, la producción de coque será mayor por la vía térmica o catalítica. En esta última influye de manera importante el catalizador, ya que debido a los sitios que predominen en el mismo, se verá favorecida o no la formación de este producto. La fuerza de interacción de los precursores de coque con el catalizador depende de las propiedades de la superficie del catalizador y de la estructura del precursor. Se estableció por Appleby en 1962 [55] que la coquización aumenta al aumentar la acidez de la superficie y/o aumentar la basicidad del precursor. Se cree que los sitios ácidos tanto de Lewis como de Brønsted pueden participar durante la coquización, los sitios de Lewis al interactuar fuertemente con las especies básicas de la alimentación prolongando su vida en el catalizador y haciéndolas

propensas a múltiples reacciones, y, los sitios de Brønsted al suministrar protones para formar cationes de carbono, mismos que son responsables de la coquización [27].

Los cationes carbono participan en el acoplamiento de aromáticos polinucleares, en la Figura 2.29 [56] se muestran las rutas para el acoplamiento de dos moléculas de naftaleno (ruta 1b) o dos moléculas alquil naftalenos que conducen a coroneno (ruta 1a), en donde en el último caso se pueden formar dos anillos adicionales mediante deshidrociclización (líneas punteadas), dicho acoplamiento mejoró en presencia de un medio donante de protones como los sitios ácidos de Brønsted, los cuales forman los cationes de carbono [57]. Se estableció que tales cationes pueden combinarse con anillos aromáticos polinucleares neutros para producir estructuras más grandes [58].

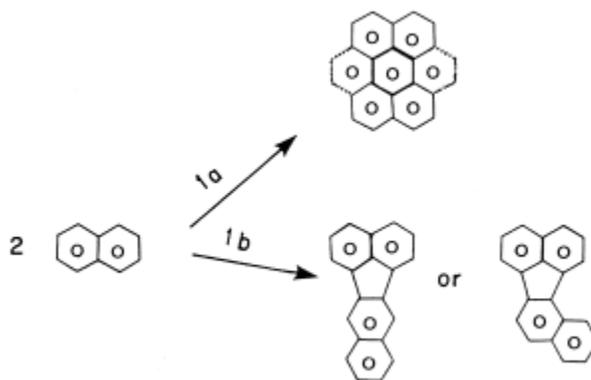


Figura 2.29 Rutas de acoplamiento de moléculas nafténicas [56].

Siguiendo esta misma idea, se obtienen algunos componentes de coque resultado de un ataque nucleofílico de un carbocatión bencílico (formado por transferencia de hidruro desde tolueno a un carbocatión preexistente o a un sitio protónico) por una molécula de tolueno o de difenilmetano [59], Figura 2.30.

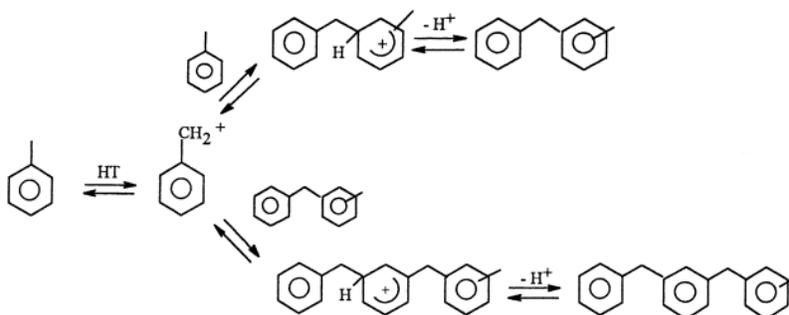


Figura 2.30 Mecanismo de formación de componentes de coque [59].

Además, existen otras vías por las cuales se puede obtener coque:

- Oligomerización, reordenamiento y craqueo de oligómeros
- Condensación de productos de craqueo
- Ciclación (en presencia de compuestos nafténicos)
- Transferencia de hidrógeno entre oligómeros
- Deshidrogenación

Dichas reacciones involucran la presencia de carbocationes, en la Figura 2.31 [59] se muestra el esquema simplificado de la formación de coque, se observa que a partir de alquenos como productos de deshidrogenación de alcanos y de productos de ciclación de naftenos por medio de oligomerización y condensación con compuestos aromáticos y un posible reordenamiento de productos, se obtienen compuestos naftenoaromáticos y grupos alquil que conforman el coque “a temperatura baja” el cual está compuesto de productos de cooligomerización y polimerización, posteriormente, si éstos compuestos se exponen a hidrogenación o deshidrogenación según la función del catalizador se obtiene el coque “a temperatura alta” cuya composición son compuestos poliaromáticos.

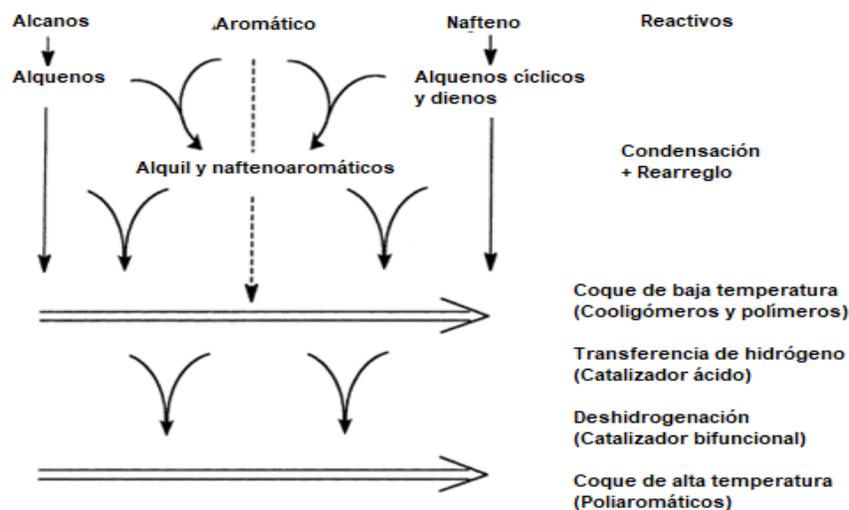


Figura 2.31 Formación de coque a partir de hidrocarburos en catalizadores ácidos o bifuncionales [59].

Puede observarse que para el mejoramiento de crudo están involucradas diferentes tipos de reacciones, el enfoque del presente proyecto es catalítico (aunque no se descarta la presencia de productos de reacciones térmicas), por lo que se abordará el tema de los catalizadores empleados para este proceso.

2.3.5 Catalizadores para mejoramiento de crudo

Los objetivos de la mejora de crudos pesados son disminuir la viscosidad y punto de ebullición, la desmetalización, la desulfuración, el nivel de otras impurezas y aumentar la relación H/C para la obtención de productos con valores comerciales altos. Los catalizadores empleados para este proceso tienen una doble funcionalidad ácida (craqueo) e hidrogenante [60].

- Función ácida: Capacidad de donar un protón (acidez de Brønsted) o aceptar un electrón (acidez de Lewis), con el fin de romper las moléculas presentes en el crudo.
- Función hidrogenante: Lleva a cabo la activación de hidrógeno donde la molécula diatómica es disociada en la superficie de manera homolítica o heterolítica [61] y posteriormente pueda donarse a compuestos de olefinas, aromáticos, azufre, nitrógeno y oxígeno.

Dentro de los catalizadores para el mejoramiento de crudo o hidrotratamiento convencionales se encuentran los catalizadores de molibdeno (Mo) o tungsteno (W) promovidos por cobalto (Co) o níquel (Ni) soportados típicamente en $\gamma\text{Al}_2\text{O}_3$. La forma de operación de estos catalizadores es el sulfuro del metal, fase que se obtiene realizando una presulfuración del catalizador. El catalizador compuesto por molibdeno, es de costo alto, por lo que se ha experimentado con otros tipos de metales, entre los que destaca el hierro (Fe) que ha mostrado buenos rendimientos disminuyendo la formación de coque y aumentando el rendimiento de destilados, además de ser de menor costo.

Un estudio en 1994 realizado por Cugini y col. [62] sobre el efecto de dispersión del catalizador de hierro para la licuefacción de carbón, estudia un catalizador de hierro soportado en negro de humo Raven 22 por medio de impregnación incipiente, el resultado obtenido es el rendimiento alto de productos solubles en THF (pre-asfaltenos) y heptano (componentes ligeros, "aceites"). La caracterización del soporte es realizada por XRD donde es identificada la fase pirrotita como fase activa para el proceso catalítico, resultado que verifica Sakanishi, et al en 1997 [63]. La pirrotita es un sulfuro de hierro con contenido variable de hierro (Fe_{1-x}S) (hexagonal), el cual dichos valores de x están entre 0 y 0.2. De los resultados del rendimiento de productos y la caracterización de catalizadores se obtuvo que el soporte limita el crecimiento de la fase activa por lo que se evita aglomeraciones y pérdida de área superficial, obteniendo un aumento en el rendimiento de licuefacción.

En las reacciones de hidroprocesamiento se ha probado el hierro como catalizador. El hidrocrackeo en fase slurry [64], es una tecnología que se empleó en 1929 en Alemania para la hidrogenación de carbón, y ahora es empleada en diferentes procesos donde la alimentación son crudos pesados, bitumen, residuos, etc, y como catalizador utilizan el hierro, como VEBA-Combi-Cracking (VCC) en el cual emplean barro rojo (red mud) que contiene hierro [65], [66], el proceso CANMET utiliza como catalizador FeSO_4 [67], [68].

Además, Kobe Steel LTD una empresa japonesa descubrió un método para el hidrocrackeo de residuo con un mineral llamado limonita ($\text{FeO}(\text{OH})\cdot n\text{H}_2\text{O}$), el mineral es pulverizado y sulfurado, se obtiene la fase de hierro con azufre llamada pirrotita asociada a la buena actividad catalítica obteniendo conversiones y rendimientos altos de destilados aunque con poca actividad de hidrogenación y remoción de nitrógeno y azufre [69], [70]. Por otra parte, existen diversas patentes estadounidenses donde es empleado el hierro, generalmente FeSO_4 como catalizador en el hidrocrackeo de crudos pesados, residuos, arenas, etc, (Belinko y col. [71]). De acuerdo con los estudios reportados hasta ahora, parece ser que el uso de hierro para el mejoramiento de crudo es una propuesta viable ya que se han presentado resultados aceptables en cuanto al rendimiento de destilados (aumento) y al rendimiento de gases y coque (disminución).

La mayoría de los trabajos enfocados al mejoramiento de crudo emplean catalizador no soportado ya que generalmente se pierde durante el proceso y la opción de recuperarlo genera costos, sin embargo sabemos que el soporte puede mejorar el comportamiento catalítico si cumple con las propiedades ya mencionadas y, en el caso específico en el empleo crudo pesado como materia prima, una buena dispersión en el medio de reacción, lo que podría reflejarse en un aumento en la obtención de productos de valor agregado, por ello vale la pena estudiar una opción de soporte que podría ser viable, el negro de humo, en el siguiente apartado se estudia detalladamente dicho material.

2.3.5.1 Soporte

Es una práctica generalizada en catálisis heterogénea dispersar los componentes activos sobre la superficie de un soporte con propiedades de textura adecuadas para aumentar la eficiencia de utilización de los componentes activos. Por lo tanto, para el hidrotratamiento y el hidrocrackeo de cargas pesadas, el soporte del catalizador juega un papel importante [72].

Dentro de los requerimientos para la elección de un buen soporte además de que se busca una composición superficial adecuada y propiedades de textura que permiten una difusión óptima de las moléculas de la carga con el fin de aprovechar al máximo la fase activa, es importante señalar que se deben cumplir las condiciones siguientes [73]:

- Estabilización de óxidos del metal en fases altamente dispersas o microcristalinas sin interacciones formando compuestos inactivos.
- Estabilización de los correspondientes sulfuros en fases muy dispersas.
- Alta pureza o al menos ausencia de cualquier interferencia negativa de impurezas adventicias con la fase activa.
- Sin reacciones no beneficiosas del soporte con la materia prima a tratar.
- Estructura de poros fácilmente adaptada y área de superficie específica.
- Estabilidad térmica en condiciones de reacción y regeneración.
- Fácil de moldear en la forma deseada (pellets, extruidos, etc.) con buena resistencia mecánica.
- Bajo costo.
- Ningún efecto adverso de la recuperación del metal de los catalizadores usados.

Se ha mencionado hasta ahora sobre la importancia del soporte en el catalizador, el anclaje y distribución de la fase activa sobre la superficie del soporte. Para el hidrotratamiento, se han utilizado diversos materiales como soporte de la fase activa, generalmente se emplean materiales con carácter ácido como zeolitas y alúmina. Si bien, en los estudios realizados se obtienen resultados favorables en el mejoramiento del crudo, con alimentaciones pesadas estos tipos de soporte tienden a envenenarse por el taponamiento de los poros por la precipitación de moléculas grandes como son los asfaltenos o por la presencia de metales. Como alternativa a esta problemática, los soportes a base de carbón son viables, existen patentes que emplean dichos soportes como en el hidrocrackeo de crudos pesados (Khulbe, et al [67], Ranganathan, et al [74]) con hierro soportado en diferentes carbonos como lignito, carbono bituminoso, carbón, coque, etc, con el objetivo de suprimir el contenido de precursores de coque. El negro de humo es un material poco poroso por lo que el envenenamiento por la obstrucción de poros no se consideraría como un problema, además, a pesar de que el área superficial es menor que la de la alúmina, gracias a que su composición mayoritaria es de carbón, elemento predominante en el crudo, se puede esperar una buena afinidad con el medio aumentando el contacto de fase activa con el crudo. A continuación se presentan los aspectos generales del soporte a base de carbón.

2.3.5.1.1 Negro de Humo

El negro de humo consiste en carbón elemental en forma de partículas casi esféricas con tamaño coloidal, fusionadas en agregados y aglomerados de partículas. La mayoría de los negros de humo son producidos químicamente con la combustión incompleta de hidrocarburos, aunque existe una segunda posibilidad, la descomposición térmica, en donde el negro de humo se produce en ausencia de oxígeno. La materia prima para la producción de negro de humo puede ser gaseosa o líquida dentro de las cuales tiene desde el gas natural hasta aceites con alto contenido de aromáticos., ésta última condición es para mantener una alta relación C/H y así, obtener un producto poco contaminado. Debido a que existen dos procesos para la producción de negro de humo y, además variedad de alimentaciones posibles, existen diversos procesos industriales para la obtención de negro de humo como furnace black, lamp black, gas furnace black, channel black, acetylene black, etc [75]. Además existen procesos donde el negro de humo es un subproducto, sin embargo, la calidad del producto es deficiente en comparación con los procesos antes mencionados. Como se comentó anteriormente, el proceso de combustión incompleta de hidrocarburos es el más utilizado para la producción de negro de humo, el producto se forma en el “bulk o centro” de la corriente gaseosa, se obtienen dos sólidos, negro de humo y hollín. El primero son partículas de agregado fusionadas esféricas o cuasi-esféricas con un tamaño entre 100 y 1000 nm. Sin embargo, el hollín es un carbono particulado formado aleatoriamente y que además del carbón contiene una variedad de impurezas orgánicas e inorgánicas [75].

2.3.5.1.1.1 Microestructura

Warren [76] propuso que el negro de humo está compuesto por agregados de pequeñas partículas esféricas constituidas por pequeñas capas con la constitución del grafito, por medio de estudios de difracción de rayos X (XRD), demostró la existencia de un tipo de estructura que se definió como turboestrática que suelen constar de 3 a 4 capas con extensiones laterales promedio de hasta 3 nm y distancias entre capas de aproximadamente 0.35 nm, donde las capas son relativamente paralelas y están giradas o desplazadas horizontalmente en el mismo plano, estas capas están más espaciadas que en el grafito. En la Figura 2.32 se muestra la partícula considerada como una organización concéntrica de cristalitos [75], mientras en la figura 2.33a se muestra la estructura turboestrática y en 2.33b se muestra el apilamiento turboestrático de algunas capas poliaromáticas que forman una Unidad Básica Estructural (BSU).



Figura 2.32 Modelo de negro de humo propuesto por Heckman y Hardling en 1966 [75].

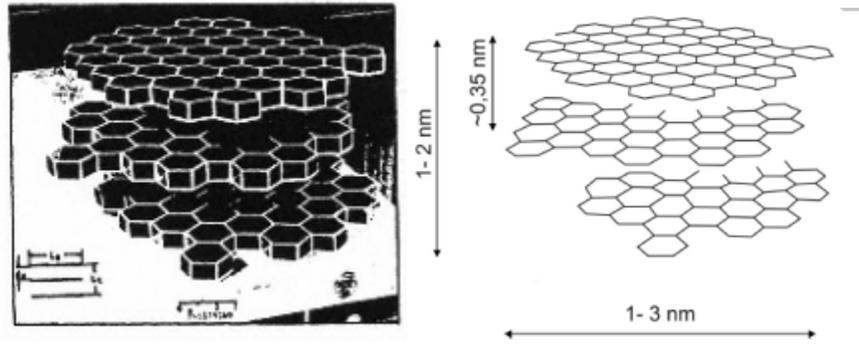


Figura 2.33 a) Estructura turboestrática, b) Apilamiento turboestrático [45].

El modelo de estructura turboestrática muestra pequeños cristalitas con una orientación paralela de la superficie concéntrica de agrupaciones de capas ordenadas y un orden gráfico decreciente hacia la alineación hacia el núcleo central de la partícula, Figura 2.34 [77].

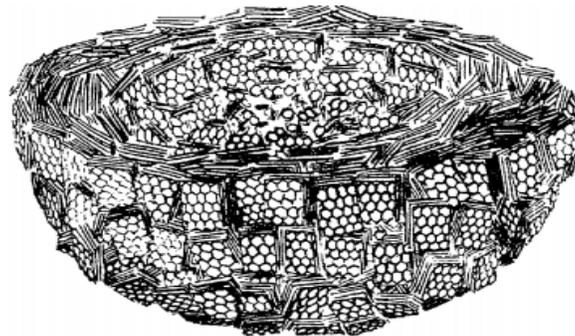


Figura 2.34 Partícula de Negro de Humo partida a la mitad [77].

2.3.5.1.1.2 Propiedades Morfológicas

Partícula primaria.

La unidad primaria del material negro de humo, está definida como una partícula esférica paracristalina, en la Figura 2.35a se muestra una micrografía de microscopía de efecto túnel (STM) donde se observa la estructura primaria de la partícula del negro de humo N330 con escalas de grafito, mientras en la Figura 2.35b se presenta un modelo de la partícula primaria basado en los resultados previos de XRD, donde la estructura de la superficie de las partículas de negro de humo está formada por la superposición del extremo de muchas capas de grafito, que están organizadas en escalas [75].

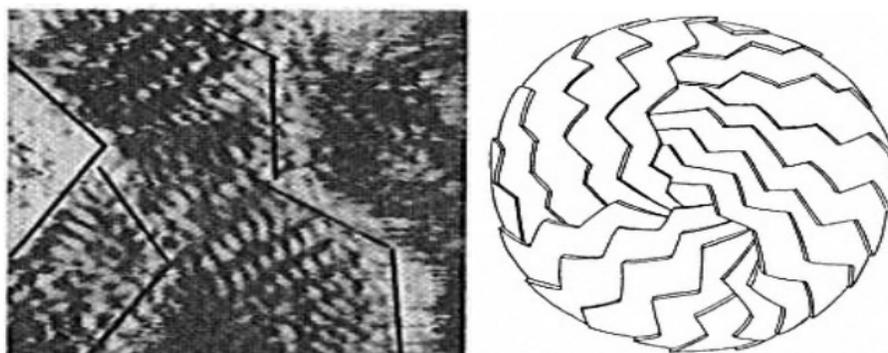


Figura 2.35 a) STM de negro de humo N330, b) Modelo de superficie partícula primaria de negro de humo [75].

Para la obtención del diámetro de la partícula, se ha empleado la técnica de microscopía electrónica de transmisión en conjunto con un análisis automatizado de imagen (TEM/AIA) [78], dicho valor dependerá del proceso de obtención de negro de humo que varía de entre 18 hasta 285 nm, en la Tabla 2.7 se muestran datos de tamaño de partícula para diferentes negros de humo comercializados (nombrados de acuerdo a la norma ASTM a la que fueron determinados), además del área superficial, ésta generalmente es medida con nitrógeno por el método BET [79], puede observarse una tendencia de que a menor tamaño de partícula existe una mayor área superficial, propiedad que es importante para el área catalítica ya que existe una optimización del material usado como soporte al disminuir el tamaño de partícula hay un mejor aprovechamiento pues es expuesta un área mayor caso contrario que se presenta al tener partículas de mayor tamaño ya que hay mayor cantidad de material en el centro de la partícula que puede no ser aprovechado.

Tabla 2.7 Tamaño de partícula y área superficial de negros de humo grado caucho [79].

Negro de Humo número ASTM	Diámetro medio de partícula^a (nm)	Área superficial BET^b con N₂ (m²/g)
N110	18	127
N121	19	123
N220	21	111
N234	20	118
N299	24	101
N326	27	84
N330	30	84
N339	26	94
N351	32	74
N358	30	82
N472	21	129
N550	56	43
N630	58	37
N650	61	38
N660	67	35
N762	107	28
N774	79	30
N990	285	9

^a ASTM D 3849, Procedimiento de dispersión D (CAB)

^b ASTM D 3037

El valor de área superficial depende de la porosidad que presente la muestra, dentro del negro de humo, de la porosidad abierta que es la presencia de pequeños poros del orden de nanómetros, de forma indefinida en la superficie y, de la porosidad interna que se presenta como resultado del ahuecamiento oxidativo de las partículas, además, puede existir la porosidad cerrada si es que los huecos internos no son accesibles. Dentro de los negros de humo grafitizados no existe porosidad significativa, caso contrario en los negros de humo oxidados [80], en la Tabla 2.8 se muestran los valores de área superficial total (S_T) medida por BET de diferentes negros de humo estándares y oxidados y los valores del área externa del total de área superficial (S_x) además del porcentaje de área porosa, podemos observar que en una partícula porosa existirá mayor área superficial como es en los negros de humo altamente oxidados.

Tabla 2.8 Área superficial y datos de porosidad de negros de humo normales y oxidados.

Negro de humo	S_T (m ² /g)	S_x (m ² /g)	Porcentaje de área porosa
N110	133.0	99.3	25.3
N220	116.9	91.0	22.2
N330	88.7	70.2	22.8
N330 (oxidado) ^b	97.6	44.1	55.3
SRF (N700)	22.5	18.6	17.6
SRF (N700) (oxidado) ^b	39.3	24.8	36.9
Mogul A ^c	275.4	107.4	61.0
Carbolac 1 ^c	942.0	375.0	60.2

^b Oxidado con aire a 300°C

^c Altamente oxidado, negro de canal de alto color

Agregados.

Las partículas primarias del negro de humo tienden a coalescer formando agregados definidos como entidades rígidas coloidales compuesta por partículas coalescidas muy fusionadas unidas por fuerzas de interacción de Van de Waals, en la Figura 2.36 se muestra una micrografía de la técnica de microscopía electrónica de barrido (SEM) de un agregado de negro de humo [75].



Figura 2.36 SEM negro de humo [75].

El diámetro de los agregados se obtiene de la técnica TEM/AIA y varía desde 68 nm hasta 483 nm, esta característica depende del tamaño de la partícula, Tabla 2.9.

Tabla 2.9 Diámetro de agregado de negros de humo grado caucho.

Negro de Humo número ASTM	Diámetro de agregado ^a (nm)
N110	68
N121	77
N220	78
N234	80
N299	93
N326	87
N330	105
N339	103
N351	129
N358	136
N550	234
N630	220
N650	271
N660	252
N762	255
N774	228
N990	483

^a ASTM D 3849, Procedimiento de dispersión D (CAB)

Dentro de la forma de los agregados se encuentran esferoidales, elipsoidales, lineales y ramificadas, Figuras 2.37 y 2.38. Los agregados elipsoidales o partículas individuales se encuentran en negros de humo de estructura baja (agregados pequeños) mientras que los agregados ramificados existen en los negros de humo de alto horno que típicamente presentan una estructura alta (agregados grandes) [75].

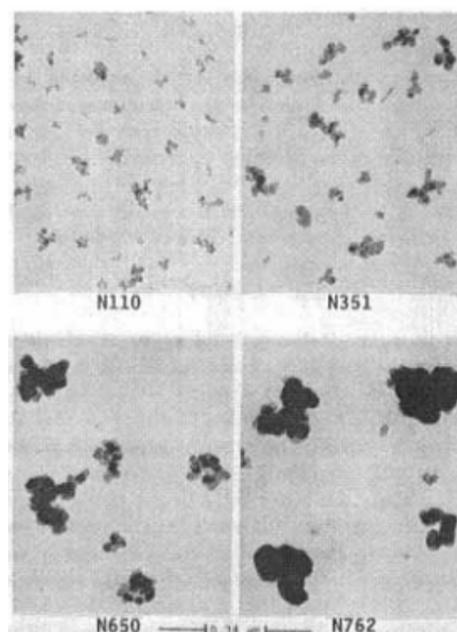


Figura 2.37 TEM de diferentes negros de humo de horno [81].

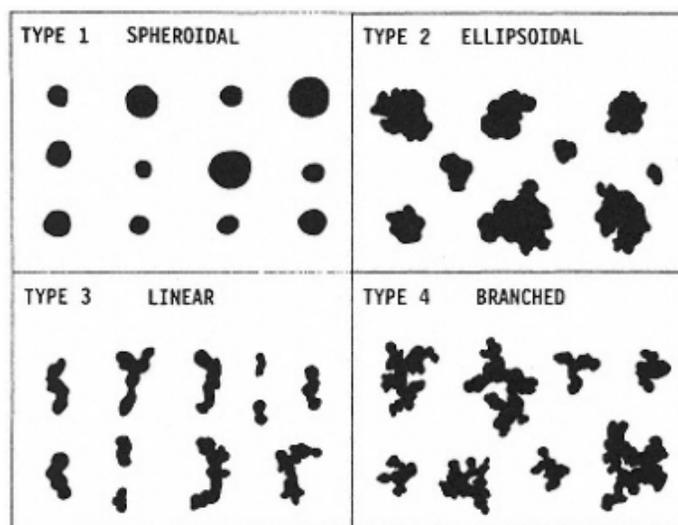


Figura 2.38 Categoría de agregados de negro de humo [75].

Existen otras propiedades ampliamente estudiadas para este material que vale la pena mencionar como: resistividad eléctrica, conductividad térmica e impurezas, sin embargo, a fines del objetivo de estudio no son abordadas.

2.3.5.1.1.3 Componentes Superficiales

Los negros de humo contienen 90.99% de carbono elemental; además están presentes con cantidades variables de oxígeno e hidrógeno, además, cloro, nitrógeno y azufre. Los contenidos varían de acuerdo con el proceso de fabricación. Estos átomos se introducen en el material durante el proceso de fabricación debido a su presencia en la materia prima, el horno del reactor, etc., por lo que forman parte de la estructura química, pueden adherirse químicamente a la superficie durante tratamientos posteriores o almacenamiento.

De estudios de XRD, se ha concluido que los heteroátomos de oxígeno se retienen o se unen a los bordes o esquinas de las hojas aromáticas o con átomos de carbono en posiciones defectuosas de las hojas aromáticas o pueden incorporarse dentro de las capas de carbono formando sistemas de anillos heterocíclicos, estos átomos de carbono tienen valencias insaturadas y tienden a reducir su energía potencial formando enlaces con estos heteroátomos.

- Grupos superficiales con oxígeno.

Los negros de humo tienden a extender la capa de oxígeno quimisorbido al estar en contacto con gases oxidantes o al estar en contacto con oxígeno a temperaturas menores de 400 °C dando como resultado la quimisorción de oxígeno y formación de capas C-O. Existen diferentes superficies con carácter óxido de acuerdo a la acidez:

Óxido ácido: Compuestos de grupos carboxílicos, lactónicos y fenólicos.

Óxido básico: Compuestos con estructura tipo pirona la cual tiene un anillo heterocíclico con oxígeno con un grupo =CH₂ o =CHR (R grupo alquilo).

Óxido neutro: Formación de un enlace CCOOC dado por la absorción de oxígeno en sitios insaturados tipo etilénico [82].

- Grupos superficiales con hidrógeno.

El hidrógeno puede encontrarse entre 0.01% y 0.7% en peso, en general, la relación C:H varía entre 5 a 35. El hidrógeno se quimisorbe en carbonos situados en bordes o esquinas de los cristales grafiticos [83], mientras que en los planos basales no ocurre significativamente. Este tipo de enlaces son más estables que los C-O el hidrógeno se expulsa como agua o hidrógeno elemental al aumentar la temperatura o a vacío en una atmósfera inerte. El hidrógeno predomina en la superficie está presente como agua quimisorbida y como parte de grupos hidroxilo, fenol e hidroquinona y como C-H [84].

- Grupos superficiales con azufre, nitrógeno y halógenos.

El azufre está presente en una proporción del 1% como azufre elemental, sulfato inorgánico y compuestos orgánicos de azufre, estos contenidos no son estequiométricos por lo que su composición depende de la naturaleza del negro de humo. Se ha sugerido que el azufre se encuentra en la superficie como compuestos tiocarbonilos o tiolactonas [85].

El nitrógeno no está presente en grandes cantidades a menos que se exponga el negro de humo a reacciones con compuestos del elemento [86], de manera similar se obtienen los compuestos de carbono con halógeno al exponer el negro de humo con halógenos en fase gaseosa o acuosa, los compuestos pueden ser clorina, bromina y yodina, es importante resaltar que estas interacciones se llevan a cabo en los sitios insaturados del negro de humo. Para un conocimiento detallado de la superficie del negro de humo, se han realizado diversos estudios donde se emplean varias técnicas físicas, químicas y fisicoquímicas como desorción de grupos de oxígeno [87], neutralización por bases [88], titulaciones potenciométricas [89], termométricas o radiométricas [90], o por análisis directo de reacciones químicas específicas como polarografía, espectroscopía de infrarrojo (IR) [82], espectroscopía infrarroja por transformada de Fourier (FTIR) [91], espectroscopía de resonancia de espín de electrones (ESR) [92] o espectroscopía fotoelectrónica de rayos X (XPS) [82,89]. Como resultado, se ha obtenido una variedad de composiciones de los grupos de superficie del tipo: carbonil, fenoles, lactonas, aldehídos, cetonas, quinonas, hidroquinonas, anhídridos y estructuras etéreas [75], dichas composiciones aportarán a la superficie de negro de humo un carácter de acidez, fundamental para determinar la afinidad en el medio. En la Figura 2.39, se muestra el modelo de superficie de negro de humo con cristalitas grafiticos y áreas amorfas con grupos superficiales.

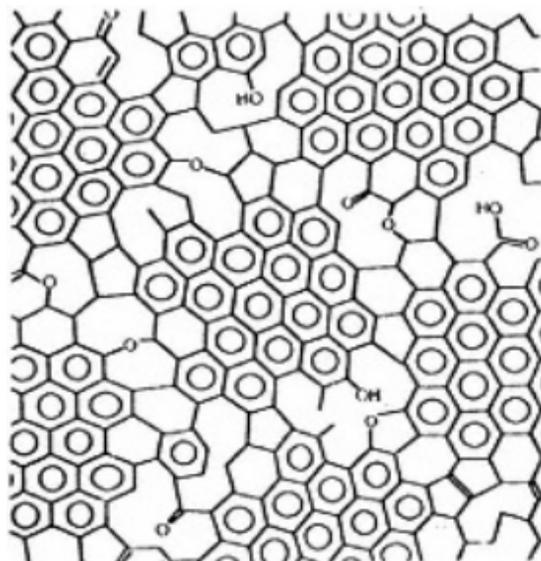


Figura 2.39 Estructura química superficial del negro de humo [75].

2.3.5.1.1.4 Dispersión en el medio

La energía superficial existente en el negro de humo es causada por diferentes tipos de fuerzas cohesivas tipo dipolo-dipolo, dipolo-dipolo inducido y puentes de hidrógeno. La energía superficial puede definirse como la suma de varios componentes cada uno correspondiente a un tipo de interacción molecular [75]. En una partícula pequeña de negro de humo habrá mayor distorsión de la superficie, es decir, habrá mayor cantidad de bordes y esquinas, sitios en los cuales se ubican los grupos superficiales gracias a la interacción entre átomos de carbono con valencias insaturadas y oxígeno, hidrógeno, nitrógeno, azufre, etc. Una mayor cantidad de grupos superficiales en el negro de humo resultará en el aumento de fuerzas cohesivas aumentando también la energía superficial.

Partículas con alta energía superficial son difíciles de dispersar ya que tienden a disminuir dicha energía interactuando con otras partículas. Sin embargo, una vez que las partículas coalescen y forman agregados, esta "fase" es más fácil de dispersar pues la energía superficial de las partículas es menor.

Es importante mencionar que, la cantidad de grupos superficiales proporcionarán un carácter a la superficie que dará afinidad a cierto medio, como ejemplo, en superficies con alto contenido de oxígeno, tendrán un carácter polar mayor por la naturaleza de dichas interacciones que en superficies con menor cantidad de oxígeno, como ejemplo los negros de humo de canal y los de horno respectivamente.

De las características mencionadas, el negro de humo es un material no poroso, y podría no presentar taponamiento de poros, por ser compuesto mayoritariamente de carbón puede presentar afinidad química al crudo, además, la interacción con la fase activa podría ser la óptima necesaria para una buena actividad química, es decir, no la inhibiría ni permitiría aglomeración, por estas propiedades se cree que el negro de humo es un buen material para emplearlo como soporte.

Hasta ahora hemos hablado desde la situación energética presente hasta el catalizador que podría ayudar a optimizar el proceso de hidrotratamiento de alimentaciones actualmente disponibles (crudo pesado) basándonos en datos y trabajos que han sido publicados anteriormente, además de los requerimientos para un buen funcionamiento de catalizador como un tamaño de partícula pequeño, buena dispersión para lograr la máxima disponibilidad de la fase activa, tal fase se obtiene de un material barato como precursor, esto es un punto a favor ya que finalmente el catalizador se pierde, por lo que emplear un material de alto valor no es conveniente, con el negro de humo como soporte se espera obtener una buena dispersión del catalizador en el medio, estudios previos realizados en la tesis de maestría de Medina del Valle [93] donde se evaluó la actividad catalítica de Mo/NH para el mejoramiento de crudo pesado, sugieren que se debe a la afinidad química del material hacia el crudo, además se cree que puede tener cierta influencia en la hidrogenación, un estudio realizado por Li, et al en 2007 [94], avala dicha idea, ya que en una reacción de hidrogenación de antraceno con tetralina en presencia de negro de humo, se obtiene una mayor producción de 1,2,3,4-tetrahidroantraceno (THA) y sin la presencia de negro de humo 9,10-dihidroantraceno (DHA), por lo tanto, con el hierro soportado en negro de humo se busca la inhibición de precursores de coque, disminución de rendimiento de gases y el aumento en el rendimiento de destilados como resultado de la conjunción de las propiedades mencionadas.

Además, como se mencionó en el apartado 2.3.5.1.1.3 la composición superficial química del negro de humo es un factor importante pues de ello depende la buena dispersión en el medio. Sin embargo, el catalizador Fe/Negro de humo ha sido poco estudiado en el mejoramiento de crudo pesado, se tiene conocimiento sobre una posible fase activa, se ha encontrado que es pirrotita $Fe_{1-x}S$, y de los estudios reportados se han obtenido conclusiones positivas sobre el comportamiento catalítico de dicho catalizador, además las ventajas en la optimización de costos al menos en la síntesis del mismo son puntos favorables que dan pie al seguimiento del estudio del catalizador en el mejoramiento de crudos pesados.

Con la información obtenida hasta el momento como la funcionalidad del negro de humo y los resultados de los estudios realizados con hierro como catalizador en el mejoramiento de crudo, es posible predecir que el hierro soportado en negro de humo puede ser una buena opción como catalizador para el mejoramiento de crudo, es un tema importante que puede dejarse como opción a investigaciones futuras ya que aportará conocimientos relevantes a la comunidad científica e industria energética.

2.3.6 Modelos Cinéticos

Como se ha visto hasta ahora, dada la importancia del tema de mejoramiento de crudo pesado, se realizan estudios en diferentes aspectos de este tema, estos abarcan la composición de la alimentación, catalizador, reactor y condiciones de reacción con el fin de obtener productos de alto valor agregado, se han mencionado el tipo de reacciones que pueden estar involucradas, además del catalizador que podría ser una opción viable en dicho proceso.

Por otra parte, la cinética de mejoramiento de crudo es una herramienta importante que puede ayudar a simular y optimizar el proceso.

La primera elección sería una descripción de las reacciones en que participa cada uno de los compuestos en el crudo. Los estudios cinéticos que consideran cada compuesto y todas las reacciones posibles son muy complejos debido al gran número y tipo de los hidrocarburos involucrados, porque, entre más compuestos se incluyan en el modelo, será necesario determinar más parámetros cinéticos. Para lo cual se necesitará mayor información experimental. Una ventaja obvia es que se tendría el conocimiento detallado de los mecanismos de reacción. La realidad es que al aplicar dicho método al hidrocrqueo de alimentaciones reales es difícil por la complejidad analítica y la posibilidad de limitaciones computacionales.

Una manera de simplificar este problema, es considerando la separación de las especies en clases equivalentes llamadas “lumps” las cuales asumen que cada clase es una identidad independiente [95], es decir, un lump incluirá un grupo de compuestos con la característica básica de que su punto de ebullición está dentro de un intervalo de temperaturas, como el crudo está compuesto principalmente de hidrocarburos; se esperaría que el “lump” represente pesos moleculares similares o al menos dentro de un rango fijo.

Sin embargo, además de la técnica de lumping existen otras técnicas para la obtención de los modelos cinéticos en el mejoramiento de crudo como: mezclas continuas, lumping orientada a la estructura y, evento único [96].

2.3.6.1 Técnica de Lumping

Los modelos basados en la técnica de lumping la cual utiliza los intervalos de puntos de ebullición y que puede ser clasificada por enfoques que son los cortes considerados en el sistema reaccionante han sido ampliamente utilizados para describir el hidrocrqueo de crudos pesados. Durante el desarrollo del estudio de la cinética de mejoramiento de crudo empleando la técnica de lumps, se han propuesto gran variedad de modelos desde los que se basan en enfoques sencillos (considerando 2 o 4 lumps) hasta enfoques con más de 5 lumps. A continuación se mencionan algunos estudios que se basaron en diferentes enfoques de lumps para modelar el comportamiento de los crudos pesados.

En 1969 Qader y Hill [97] estudiaron la cinética de hidrocrqueo de gasóleo (GO) con Ni(S)/Al₂O₃ en un reactor de flujo tubular con cama fija, propusieron que la velocidad de hidrocrqueo es de primer orden respecto a la concentración de la alimentación (Figura 2.40) en donde los productos líquidos fueron destilados a gasolina (IBP-200 °C), destilados medios (200-300 °C) y diésel (300 °C+).

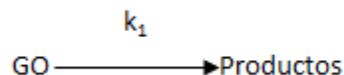


Figura 2.40. Esquema de reacción de dos lumps propuesto por Quader y Hill [97].

El esquema propuesto parte del uso de gasóleo como materia prima, consideración que limita su uso a este tipo de alimentaciones, es importante recordar cómo se mencionó en la sección 2.2 que la composición del crudo pesado es compleja ya que es una mezcla extensa de hidrocarburos, y por lo tanto un esquema como el propuesto anteriormente no es un esquema funcional, además, al agrupar de manera general los productos destilados

implica que sólo una constante de reacción describa dicho proceso limitando el estudio detallado del sistema ya que los diversos destilados no siguen la misma ruta de reacción.

Callejas y Martínez, 1999, [98] estudiaron la cinética en el hidrocrqueo de residuo Maya con un catalizador NiMo/Al₂O₃, para este estudio se empleó una cinética de primer orden con enfoque de tres lumps (Figura 2.41) los cuales fueron: residuo atmosférico (AR) (>343°C), aceites ligeros (Light Oils) (<343°C) y gases. El objetivo del estudio fue obtener los valores de las constantes de reacción a diferentes temperaturas, como resultado se obtuvo que a altas temperaturas el ajuste de las constantes era erróneo, con el cambio en el método de ajuste de regresión lineal a mínimos cuadrados como lo realizó Ancheyta et al en 2005 [96] se mejoró el resultado.

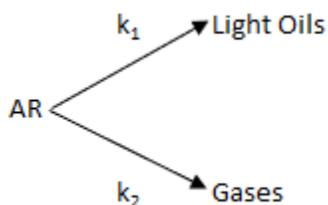


Figura 2.41. Esquema de reacción de tres lumps propuesto por Callejas y Martínez [98].

Del esquema anterior propuesto comparando con el de Qader y Hill podemos observar que se incluye el estudio de los productos gaseosos, la alimentación es un residuo atmosférico y que a pesar de que la su composición es semejante a la del crudo pesado, aun no es un esquema funcional por la diferencia en composición de la materia prima, además la agrupación de los destilados ligeros limita como ya se mencionó el conocimiento de rutas de reacción más detalladas.

En 1989 Aboul-Gheit [96] determinaron los parámetros cinéticos en el hidrocrqueo de gasóleo de vacío con NiMo y la zeolita HY soportados en sílice-alúmina (SiO₂-Al₂O₃), propusieron un modelo en donde el gasóleo de vacío (GOV) genera gas, gasolina y destilados medios (MD) (Figura 2.42).

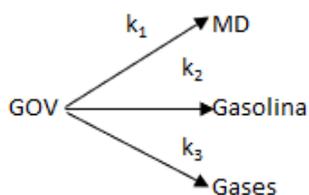


Figura 2.42. Esquema de reacción de cuatro lumps propuesto por Aboul-Gheit [96].

De la figura anterior es importante destacar que los destilados ligeros ya no son considerados como un solo grupo si no que fueron divididos en gasolina y destilados medios, aún con esta modificación, al agrupar destilados medios se sigue teniendo limitación como en los estudios ya mencionados, pero ya se considera que la obtención de productos líquidos no se limita a sólo una ruta de reacción.

Es importante mencionar que el enfoque elegido para el estudio cinético del mejoramiento de crudo, residuos, etc, es una base para poder plantear un modelo cinético que se ajuste al comportamiento del sistema reaccionante, por otra parte, la complejidad del modelo dependerá del objetivo del estudio, el cual puede radicar en la influencia de las variables de

proceso (presión, cantidad de fase activa, etc) en el sistema reaccionante, por lo que en el modelo final se considerarán más parámetros a fin de predecir de manera detallada el comportamiento cinético del sistema.

En el estudio realizado por Yui y Sanford [99] sobre la cinética de hidrocrqueo de gasóleos pesados derivados de bitumen con el catalizador NiMo/Al₂O₃, proponen un esquema de tres lumps (Figura 2.43) en donde del gasóleo pesado (HGO) se obtiene gasóleo ligero (LGO) y nafta, el enfoque es el mismo que Callejas y Martínez, sin embargo, en el esquema es considerada sólo la fase líquida además de una reacción simultánea en donde el gasóleo pesado se descompone hacia nafta y también se obtiene nafta a partir del producto gasóleo ligero.

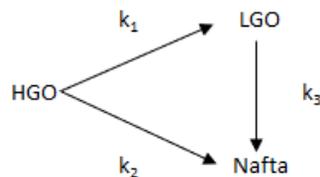


Figura 2.43. Esquema de reacción de tres lumps propuesto por Yui y Sanford [99].

En el ajuste del modelo se añadieron parámetros que consideran la influencia de la presión y velocidad espacial líquida (LSHV) en el sistema, a pesar de que el modelo obtenido es más complejo por la consideración de otros parámetros y que describe de manera precisa el sistema, igualmente se limita a sólo considerar la fase líquida y además sólo está compuesta por nafta y gasóleo ligero.

En 1970 D. I. Orochko [100], estudió la cinética de hidrocrqueo de destilados de vacío con el catalizador CoMo/Al₂O₃, el modelo cinético se basó en el enfoque de cuatro lumps, donde la alimentación se descompone a diesel, gasolina y gases (Figura 2.44), por las características del catalizador, se consideró la transferencia de masa.

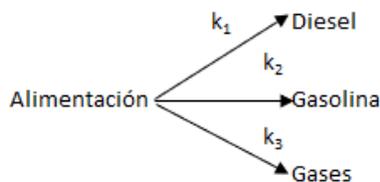


Figura 2.44. Esquema de reacción de cuatro lumps propuesto por Orochko.

Es notable que el esquema pareciera seguir un perfil de destilación como en el estudio realizado por Aboul-Gheit, con la diferencia en que se consideró diesel y destilados medios como un mismo grupo en cada estudio respectivamente, y de la alimentación obviamente, por lo que el alcance del modelo se limita sólo a los pocos cortes considerados.

En 2004, Botchwey y col. [101] estudiaron el hidrotratamiento de gasóleo derivado de bitumen con NiMo/Al₂O₃ a diferentes regímenes de temperatura, régimen bajo (340-370 °C), régimen medio (370-400 °C) y régimen alto (400-420 °C). En cada régimen propusieron un esquema de reacción diferente, conforme aumentaron temperatura, consideraron diferentes posibles reacciones (Figura 2.45), las especies fueron clasificadas por el punto de ebullición de la manera siguiente: D (IBP-300 °C), C (300-400 °C), B (400-500 °C) y A (500-600 °C).

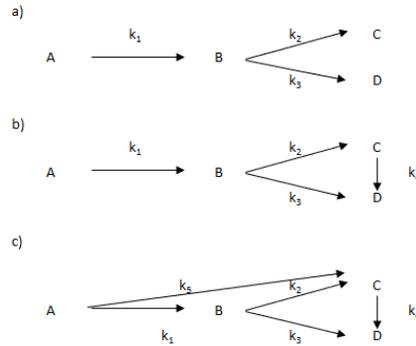


Figura 2.45. Esquemas de reacción a diferentes regímenes de temperatura a) bajo, b) medio y c) alto [100].

El ajuste de los parámetros cinéticos para el régimen bajo y medio se realizó por regresión lineal, mientras que para el régimen alto fue necesario el uso de mínimos cuadrados ya que se tiene mayor cantidad de parámetros que ajustar. Los resultados fueron congruentes con el ajuste del modelo y con las condiciones de reacción, pues al aumentar la temperatura, todas las reacciones son posibles ya que se llega a las condiciones de hidrocrackeo y, por ello, se consideraron todas las constantes en este tercer régimen (Figura 2.45c). El avance en este estudio es que se consideran reacciones paralelas, cuya opción es posible debido a la composición de la alimentación, y aunque sólo se estudia la fracción líquida esta es dividida en diferentes cortes agrupando especies más afines entre sí, pero aún existe limitación al estudio de fase líquida solamente.

Hasta ahora se han mencionado diversos estudios que basaron la cinética en enfoques sencillos de lumps, si bien para el objetivo de cada estudio la mayoría de los ajustes a los modelos fueron asertivos en cuanto a sus datos, el simplificar un sistema que es complejo por naturaleza va a limitar el conocimiento del comportamiento químico de todos los cortes involucrados, como es el caso de los productos líquidos en donde inicialmente se agrupaban en destilados ligeros, posteriormente en gasolina y destilados medios/diesel o en nafta y gasóleo ligero, debido a la limitación se empezó a mejorar el enfoque de los modelos, como en el estudio de Botchwey et al [101] donde la fase líquida se fraccionó en más de dos componentes.

Es importante mencionar que si bien un esquema general considerará que cientos de compuestos están en un solo grupo debido a que en el mejoramiento de crudo están involucrados miles de compuestos y sería una tarea desgastante considerar a cada uno de ellos por separado, se busca agrupar a los compuestos con comportamiento químico similar, no sólo por el estado de la materia como pareciera ser el enfoque tomado por los primeros estudios en este campo.

Sin embargo, es posible comenzar el estudio de la cinética de mejoramiento de crudo proponiendo un esquema de reacción general que considere más cortes y que al realizar el ajuste del modelo con los datos experimentales se obtenga un esquema simplificado, Sánchez et al [102] propusieron un modelo cinético para el hidrocrackeo de crudo pesado Maya con un catalizador comercial de NiMo/Al₂O₃ compuesto de cinco lumps (Figura 2.46a), las ecuaciones diferenciales son consideradas de primer orden sin influencia de dispersión axial o gradientes externos o internos en el catalizador. Al realizar el ajuste por mínimos

cuadrados, se obtiene el esquema simplificado a 420°C (Figura 2.46b), en donde es importante destacar que los autores sugieren que los gases se producen solamente del residuo, es decir, no es posible se obtengan del hidrocrqueo de gasóleo de vacío (GOV), de destilados o de nafta (k_7 , k_9 y k_{10} tienen valor de cero) a pesar de las condiciones de temperatura pues como se clasifica en el artículo, se mantuvieron condiciones de hidrocrqueo intermedio (380-420°C).

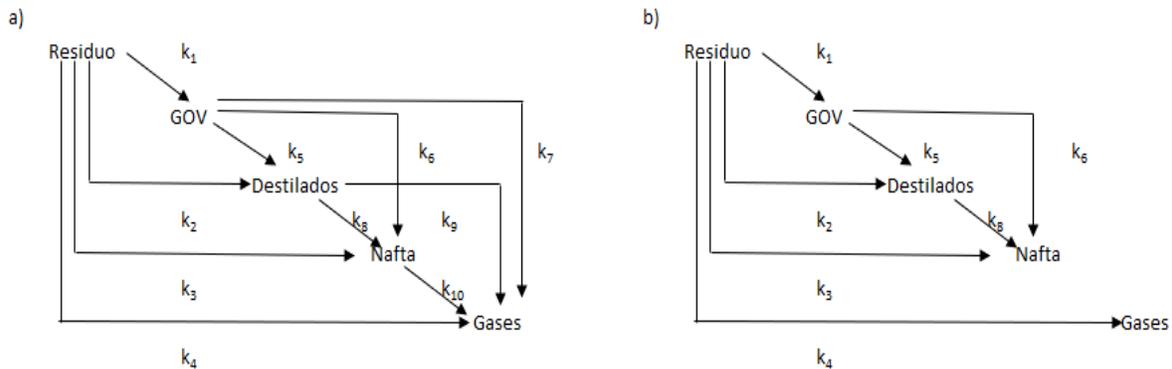


Figura 2.46. Esquemas de reacción para hidrocrqueo de crudos pesados. a) Esquema de reacción general, b) Esquema de reacción simplificado [101].

Del estudio anterior podemos observar que, históricamente, cada vez fueron considerados más cortes (lumps) para la descripción adecuada de la fase líquida, además de la fase gaseosa, dichas consideraciones son importantes pues como se ha mencionado, la alimentación tiene una composición compleja que permite obtener gran cantidad de productos que, al ser agrupados de acuerdo con la similitud química, el ajuste tenderá a ser más preciso: Sin embargo, debe notarse que no se ha considerado la fase sólida que pudiera formarse. El no considerar la fase sólida omite el conocimiento de ciertas rutas de reacción importantes en el sistema.

Hasta ahora se ha mencionado brevemente la evolución en los modelos cinéticos propuestos para el mejoramiento de crudo, es indudable que la inclusión de diversos cortes describe con mayor precisión el sistema reaccionante estudiado; por lo que un esquema de reacción es una herramienta útil que puede emplearse como base para poder proponer ciertas opciones para optimizar el proceso, algunas podrían ser: modificar variables de proceso como presión, temperatura, velocidad espacial, tiempo, etc., o en su defecto, el cambio de reactor o posible modificación a la configuración del mismo, el cambio de catalizador, etc., con el fin de cumplir con la demanda de combustibles limpios cuidando el medio ambiente, y en lo posible economizar el proceso empleando las materias primas disponibles en el país.

Con las consideraciones anteriores, el tema de estudio está enfocado a proponer un esquema de reacción general en el mejoramiento de crudo maya basado en la técnica de lumping, que ayude a predecir detalladamente el comportamiento cinético del sistema incluyendo sólidos, líquidos y gases, con el fin de concluir un esquema simplificado que sirva de base para entender las rutas de reacción y en su defecto, el posible cambio de condiciones para optimizar el proceso.

3. Hipótesis

Al considerar en el estudio cinético las fases que típicamente no son analizadas en el mejoramiento de crudo como lo son la sólida y regularmente la gaseosa, posibilitará relacionar cada corte entre si a través de diferentes rutas de reacción que nos permitirá proponer un comportamiento general en el sistema reaccionante y así para el mismo sistema, proponer las condiciones óptimas de procesamiento en donde se tengan altos rendimientos de productos deseados como lo son los destilados y un bajo rendimiento de productos no deseados como lo son los sólidos y los gases.

4. Objetivos

Proponer un esquema general de reacción que ayude a predecir el comportamiento de las especies involucradas en el mejoramiento de crudo pesado considerando las tres fases de los productos de reacción.

Particulares

Encontrar un ajuste óptimo de las constantes de reacción.

Relacionar el comportamiento químico de cada corte considerando las rutas de reacción obtenidas del ajuste matemático.

Describir físicamente los resultados obtenidos del ajuste justificando con datos bibliográficos.

5. Modelo cinético

Hasta ahora se han mencionado las técnicas empleadas para el estudio de la cinética de mejoramiento de crudo haciendo enfoque en la técnica de lumping así como la evolución en la complejidad de cada modelo planteado, sin embargo, es importante considerar el estudio realizado por Alonso-Ramírez, et al [103] en el hidrocraqueo de saturados aislados obtenidos de la fracción SARA (Anexo A1) del crudo KMZ, con un catalizador $\text{MoS}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ que tuvo como fin analizar la transformación de saturados aislados hacia diferentes cortes de destilación con un esquema de reacción simplificado. Se propuso un modelo de seis lumps (Figura 5.1) en donde como aproximación general se considera que todas las reacciones son posibles.

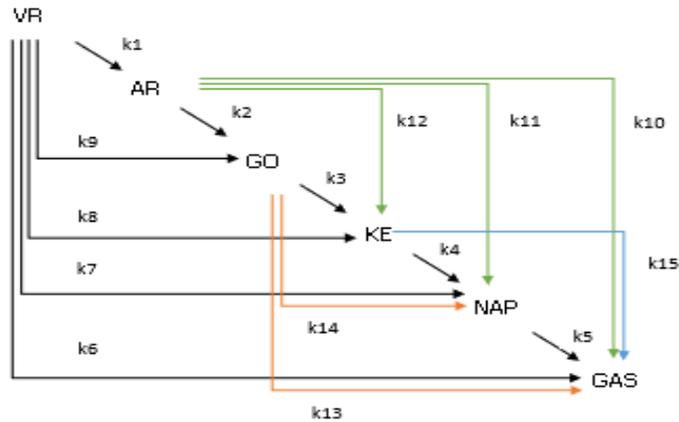


Figura 5.1 Esquema general de reacción para el hidrocrqueo de saturados aislados.

Para el planteamiento del sistema de ecuaciones diferenciales se consideró pseudo primer orden ya que el hidrógeno está en exceso en el sistema, además, debido a que el tamaño de partícula catalítica es muy pequeño, fue posible descartar los problemas de transferencia de masa interna de reactivos o productos y, también, las reacciones se consideran irreversibles. Para obtener los valores de los coeficientes cinéticos de reacción fue necesario realizar un ajuste entre los datos obtenidos con el sistema de ecuaciones y los datos experimentales generados a diferentes temperaturas y tiempos. La herramienta matemática utilizada para realizar el ajuste fue el software Matlab, donde se resuelve el sistema de ecuaciones diferenciales y posteriormente se minimiza la diferencia de datos teóricos y datos experimentales para obtener los valores de las constantes. En la Figura 5.2 se presenta el modelo simplificado.

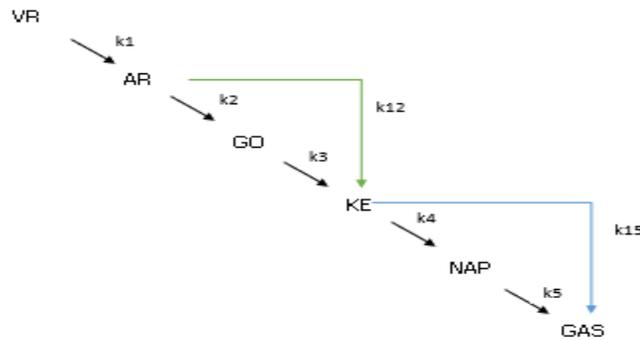


Figura 5.2 Esquema de reacción simplificado para el hidrocrqueo de saturados aislados.

El planteamiento de un esquema general de reacción inicialmente considera todas las posibles reacciones, entre más reacciones se tomen en cuenta, el sistema de ecuaciones será más complejo, en el trabajo de Alonso-Ramírez se manejó un esquema con seis lumps donde se obtuvieron resultados que son justificados con investigaciones previas, así mismo Alonso-Ramírez realizó el estudio de hidrocrqueo de la fracción SARA de aromáticos aislados [104] en donde se emplea la misma base matemática para la obtención de un esquema simplificado del comportamiento de dicha fracción en los cortes pesados y ligeros en el mejoramiento de crudo.

En el contexto de plantear un esquema general para el mejoramiento del crudo pesado, la investigación bibliográfica aquí realizada reveló que en la mayoría de los estudios de la cinética de este tema no se considera la formación de una fase sólida; además, se tiene presente que los sólidos son dañinos para el proceso. Así para el presente trabajo es interesante poder correlacionar el comportamiento químico entre cada corte incluyendo los sólidos y así lograr interpretar de manera más completa la cinética del mejoramiento de crudo pesado, que podría ser una herramienta para optimizar el proceso ayudando a una disminución en la formación de estos.

Es importante mencionar que, de acuerdo con el tema de investigación, la elección de los datos experimentales necesariamente debe incluir el comportamiento a diferentes tiempos de los distintos cortes incluyendo sólidos. Además de que se manejara un catalizador que tenga la propiedad física de partículas muy pequeñas; con el fin de no dificultar la dispersión en el medio reaccionante. La búsqueda bibliográfica mostró que desafortunadamente no existen datos suficientes reportados en el mejoramiento de crudo de crudos de interés actual, como el KMZ, pero si algunos sobre el mejoramiento de crudo Maya, así se eligió una base de datos experimentales en donde se reporta el rendimiento de sólidos, líquidos y gases en el mejoramiento de crudo pesado Maya con 20°API adquirida del trabajo realizado por Grimaldo et al [105], donde se estudió la cinética de hidrodesintegración de crudo Maya con la técnica de mezclas continuas usando un catalizador másico de molibdeno, la reacción se llevó a cabo a diferentes tiempos 1, 2, 3, 4, 7.5, 11.5, 17 y 24 h, la temperatura de reacción se mantuvo constante a 400 °C. Al contar con resultados reportados con otra técnica de modelamiento cinético y estos mismos trabajarlos con una técnica distinta podría generar algún criterio que ayude a elegir la técnica de modelamiento cinético al comparar los resultados obtenidos por ambos trabajos.

6. Planteamiento de ecuaciones diferenciales

Inicialmente se plantea el esquema de reacción más general posible basándose en que exista un número adecuado de cortes y la técnica de lumping; se consideraron los cortes en la Tabla 6.1 que darían lugar al esquema en la Figura 6.1. Es importante mencionar que debido a que se utilizan “lumps” y en ellos existe una diferencia de pesos moleculares en los constituyentes, en este caso es más conveniente realizar los balances en fracción masa (w).

Tabla 6.1. Temperatura de ebullición de diferentes cortes.

Corte	Rango de temperatura de ebullición (°C)
Residuo de vacío (VR)	>538
Gasóleo de vacío (GOV)	364-538
Gasóleo (GO)	274-364
Querosina (KE)	177-274
Nafta (NAP)	IBP-177
Gas (G)	
Sólidos (S)	

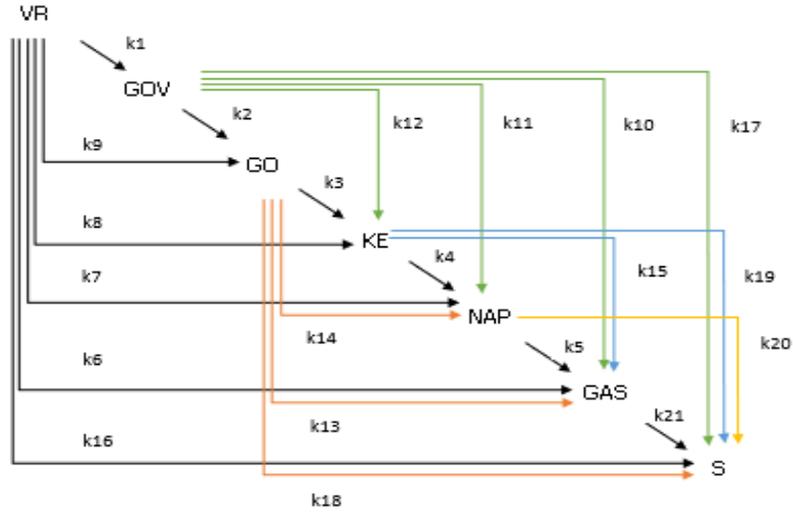


Figura 6.1. Esquema de reacción generalizado de mejoramiento de crudo pesado.

Para el planteamiento de las ecuaciones diferenciales, se considera un sistema de pseudo primer orden ya que el hidrógeno se encuentra en exceso durante toda la reacción, no se considera reversibilidad y algún impedimento por transferencia de masa al interior de los poros de la partícula catalítica debido al tamaño pequeño de la misma. De lo anterior se obtiene el sistema de ecuaciones diferenciales siguiente:

Residuo de vacío (VR):

$$\frac{dwVR}{dt} = -(k_1 + k_6 + k_7 + k_8 + k_9 + k_{16})(wVR)$$

Gasóleo de vacío (GOV):

$$\frac{dwGOV}{dt} = -(k_2 + k_{10} + k_{11} + k_{12} + k_{17})(wGOV) + k_1(wVR)$$

Gasóleo (GO):

$$\frac{dwGO}{dt} = -(k_3 + k_{13} + k_{14} + k_{18})(wGO) + k_2(wGOV) + k_9(wVR)$$

Querosina (KE):

$$\frac{dwKE}{dt} = -(k_4 + k_{15} + k_{19})(wKE) + k_3(wGO) + k_{12}(wGOV) + k_8(wVR)$$

Nafta (NAP):

$$\frac{dwNAP}{dt} = -(k_5 + k_{20})(wNAP) + k_4(wKE) + k_{14}(wGO) + k_{11}(wGOV) + k_7(wVR)$$

Gas (G):

$$\frac{dwG}{dt} = -k_{21}(wG) + k_5(wNAP) + k_{15}(wKE) + k_{13}(wGO) + k_{10}(wGOV) + k_6(wVR)$$

Sólidos (S):

$$\frac{dwS}{dt} = k_{21}(wG) + k_{20}(wNAP) + k_{19}(wKE) + k_{18}(wGO) + k_{17}(wGOV) + k_{16}(wVR)$$

Conviene recordar que, la variación en el tiempo de cada corte es respecto a fracción masa porque el balance en masa es más confiable y preciso en este caso. Una vez planteado el sistema de ecuaciones diferenciales se resolvió con el software Matlab, programando dicho sistema en una función llamada CrudoM.

6.1 Resolución del sistema de ecuaciones diferenciales

Para la solución del sistema de ecuaciones diferenciales en Matlab se empleó la herramienta ode45, cuyo método de resolución es una fórmula explícita de Runge-Kutta, el par Dormand-Price [106] que es un solver de un solo paso: al calcular $y(t_n)$, sólo necesita la solución en el punto inmediatamente anterior, $y(t_{n-1})$.

En el estudio de propiedades de un sistema en el campo de la Ingeniería Química muchos cambios se presentan con el tiempo, y dichos cambios se representan como un sistema de ecuaciones diferenciales con el tiempo como variable independiente, muchas de estas ecuaciones diferenciales no pueden ser resueltas empleando métodos analíticos del cálculo, por ello se han desarrollado diversos métodos capaces de resolver ecuaciones o sistemas de ecuaciones diferenciales complejos. Los métodos Runge-Kutta [107] logran la precisión de un aproximado de series de Taylor sin el requerimiento del cálculo de derivadas de ordenes mayores. La serie de Taylor es una serie funcional que surge de una ecuación en la cual se puede encontrar una solución aproximada a una función, por lo tanto, la serie de Taylor de una función es empleada para obtener el valor aproximado de la función alrededor del punto de expansión x_0 donde se evalúa término a término de las derivadas de la función, dependiendo de la forma de la función, los términos sucesivos típicamente suelen ser más pequeños, cuando la variación sea muy poca entre uno y otro y de acuerdo con el alcance del problema, la aproximación puede considerarse como exacta.

Cómo un ejemplo gráfico, se tiene la siguiente ecuación diferencial lineal de primer orden:

$$\frac{dy}{dx} = f(x, y)$$

La solución de dicha ecuación en forma general es:

$$\text{Valor actual} = \text{Valor anterior} + \text{pendiente} * \text{tamaño de paso}$$

O en términos matemáticos:

$$y_{i+1} = y_i + \phi h$$

De acuerdo con esta ecuación, la pendiente estimada de ϕ es usada para extrapolar de un valor y_i a un nuevo valor y_{i+1} sobre una distancia h (Figura 6.1.1). Esta fórmula puede ser aplicada paso por paso para trazar la trayectoria de la solución.

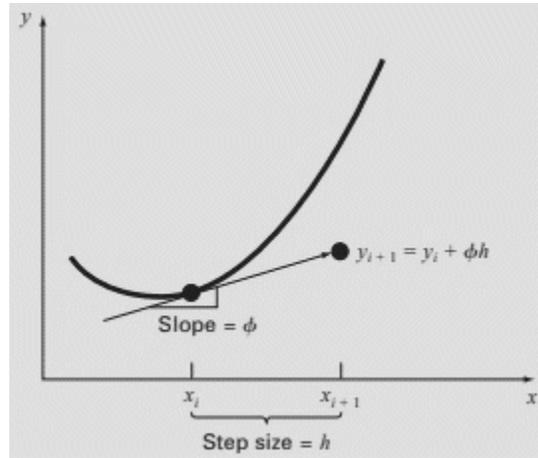


Figura 6.1.1. Representación gráfica del método de un solo paso [106].

Todos los métodos de un paso pueden ser expresados en la forma general con la diferencia en cómo se estima la pendiente, en la Figura 6.1.2 se observa gráficamente la trayectoria obtenida por el punto que es resultado empleando Runge-Kutta (primer orden), podemos observar que existe un error entre la trayectoria verdadera y la supuesta, si buscamos describir la trayectoria real, la disminución del valor del error es importante, por lo que se ha optimizado el método Runge-Kutta añadiendo más términos en la ecuación general, así, de acuerdo a la naturaleza de la función o funciones originales que describen el comportamiento de alguna propiedad del sistema de estudio, se elegirá el método Runge-Kutta adecuado para obtener una solución exacta.

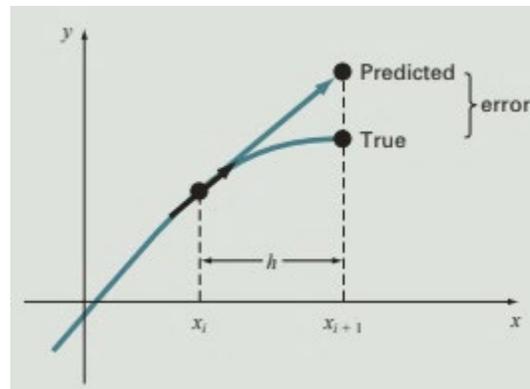


Figura 6.1.2. Representación gráfica del método Runge-Kutta 1er orden [106].

Existen muchas variaciones del método de Runge-Kutta mismas que parten de la forma generalizada de la siguiente ecuación:

$$y_{i+1} = y_i + \phi(x_i, y_i, h)h$$

Donde $\phi(x_i, y_i, h)$ es la función incremento, misma que puede interpretarse como una pendiente representativa sobre el intervalo. La función incremento puede escribirse en forma general como:

$$\phi = a_1k_1 + a_2k_2 + \dots + a_nk_n$$

Donde a son constantes y k_n son las siguientes funciones:

$$k_1 = f(x_i, y_i)$$

$$k_2 = f(x_i + p_1h, y_i + q_{11}k_1h)$$

$$k_3 = f(x_i + p_2h, y_i + q_{21}k_1h + q_{22}k_2h)$$

$$k_n = f(x_i + p_{n-1}h, y_i + q_{n-1,1}k_1h + q_{n-2,2}k_2h + \dots + q_{n-1,n-1}k_{n-1}h)$$

Donde p y q son constantes. Es importante notar que las k_s son relaciones recurrentes, es decir, k_1 aparece en la ecuación de k_2 , k_2 aparece en la ecuación de k_3 y así sucesivamente. Debido a que k es una evaluación funcional, la recurrencia hace que los métodos Runge-Kutta sean eficientes para cálculos matemáticos.

Regresando a nuestro problema, en la solución del sistema de ecuaciones diferenciales es necesario proporcionar datos iniciales de cantidad de los cortes, es decir la cantidad inicial de VR, GOV, GO, KE, NAP, G y S, además de los tiempos y los valores de las constantes de reacción.

Inicialmente los valores de las constantes de reacción son valores arbitrarios supuestos, por lo que, al graficar los datos experimentales con los datos de las cantidades de los cortes obtenidos por el modelo, no existirá un buen ajuste entre ambas curvas. Para lograr un buen ajuste entre los datos experimentales y los datos obtenidos por el modelo es necesario encontrar los valores de las constantes de reacción que proporcionen dicho ajuste.

6.2 Resolución de mínimos cuadrados no lineales

En párrafos anteriores se habló de la manera de resolver las ecuaciones diferenciales. Pero nuestro problema no para ahí. Se debe realizar un ajuste de los parámetros cinéticos ("kinetic fitting"). Se considera que el ajuste es correcto cuando se tienen los valores de esos parámetros que mejor representen a los datos experimentales, es decir, se deben obtener parámetros (los coeficientes cinéticos) que minimicen el error con los datos experimentales a los valores ajustados. La minimización, la cual se aplica a una fórmula que incluye los valores que se desea sean muy similares, en este caso, es la diferencia entre los datos experimentales y los datos calculados, y, los parámetros variables cuyos valores se cambiarán hasta lograr la minimización de la fórmula que se planteó en un principio, es decir, la fórmula empleada será:

$$F = \text{Datos}_{\text{experimentales}} - \text{Datos}_{\text{modelo}}$$

En donde los datos del modelo dependen de las variables (constantes de reacción) cuyos valores cambiarán en cada iteración hasta lograr el mínimo valor de la fórmula planteada:

$$F(k) = \text{Datos}_{\text{experimentales}} - \text{Datos}_{\text{modelo}}(k)$$

Por el comportamiento no lineal de los datos, la minimización de la función no puede realizarse empleando regresión lineal sin tener un error considerable, por ello, se emplea la herramienta de Matlab `lsqnonlin` la cual resuelve mínimos cuadrados no lineales con el método numérico `trust region reflective` [108].

Los métodos de optimización requieren del suministro de un punto inicial x_0 , durante la optimización se generan diferentes puntos x_1, x_2, x_k, x_{k+1} y dicho proceso de iteración termina cuando no es notable un progreso en la solución o cuando parece que la solución se ha aproximado con el ajuste suficiente. Para lograr obtener el valor x_{k+1} desde el valor de x_k , los algoritmos aproximan con el modelo de trust region o line search.

El hallazgo de un mínimo en una función compuesta por diferentes parámetros comprende un área de más de 2 dimensiones, en los métodos trust region [109] se selecciona una región (típicamente una hiperesfera) alrededor de la mejor solución actual en la cual se aproxima la función original f con una función m_k más simple (usualmente un modelo cuadrático), Figura 6.2.1.

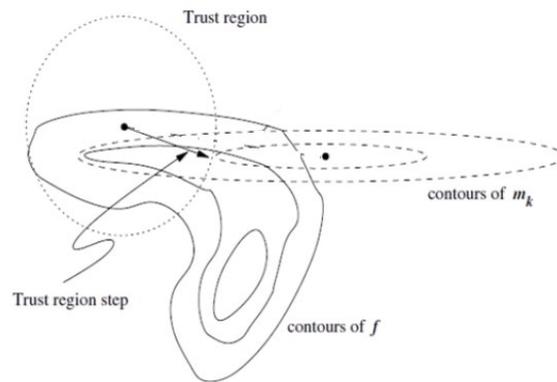


Figura 6.2.1. Representación gráfica del método trust region [109].

Posteriormente se itera a un paso de acuerdo con el modelo que se muestra dentro de la región en donde será buscado el punto de la función objetivo original (en el caso de estudio, el mínimo), el tamaño de paso se elige para moverse a través del mínimo aproximado del modelo en esta región y se actualiza en cada iteración, en cada iteración se encuentra un punto que mejora el área donde se encuentra el punto de la función objetivo original, aumentando o disminuyendo el tamaño del área, en la Figura 6.2.2 se muestra gráficamente el avance del método de trust-region en dos dimensiones, podemos observar que el área de los círculos varía conforme se acerca al punto mínimo de la función objetivo original.

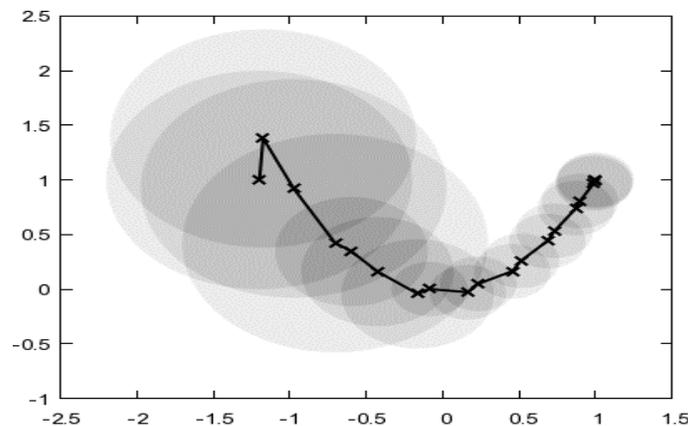


Figura 6.2.2. Representación del funcionamiento del método trust region [109].

La región se delimita al condicionar que el valor dado x^k sea cercano al punto que queremos encontrar x , es decir:

$$x^k = x$$

Si la igualdad no se cumple o no cumple con la tolerancia delimitada, es decir, que se cumpla $x^k \cong x$ el tamaño de la región aumentará y si se cumple que $x^k \neq x$ el tamaño de la región disminuirá.

Dentro de los métodos trust region existen diferentes optimizaciones realizadas al mismo, trust region reflective y levenberg-marquardt por mencionar las más empleadas; su uso depende de la naturaleza del problema que se desea resolver.

6.3 Obtención de los parámetros de ajuste (coeficientes cinéticos)

De manera general, se presenta un diagrama de flujo del algoritmo para la obtención de los parámetros de ajuste:

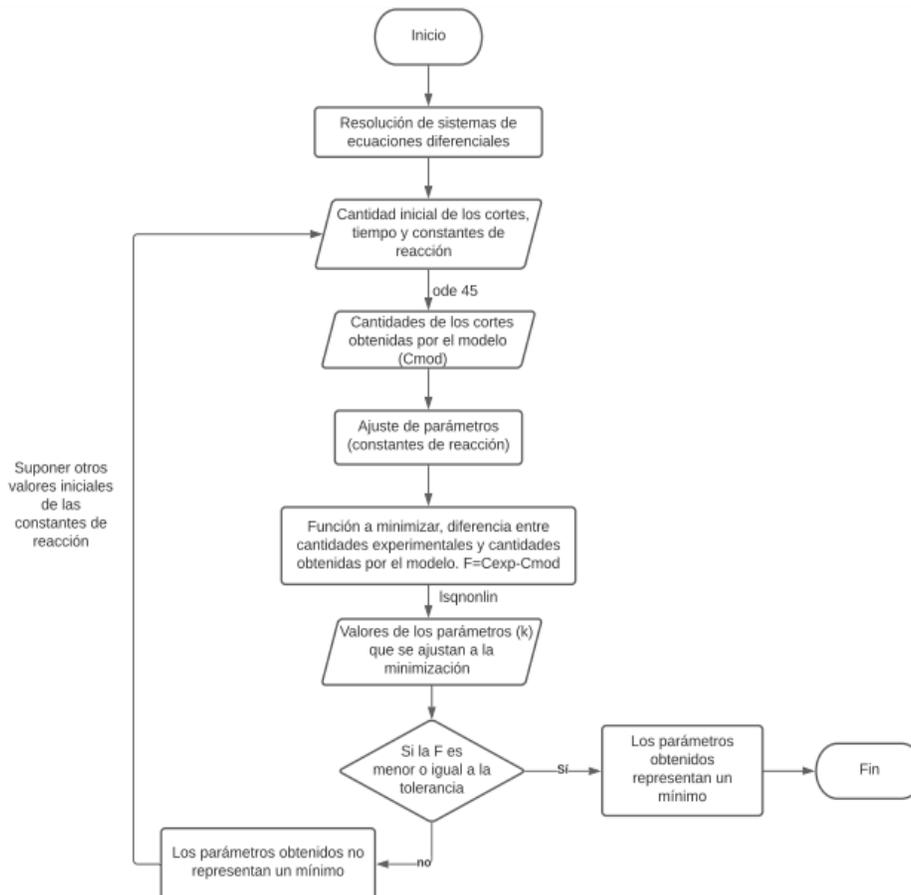


Figura 6.3.1. Diagrama de flujo de algoritmo de resolución.

Es importante mencionar que de los valores iniciales supuestos para las constantes de reacción depende el mínimo que el programa arroje como resultado, ya que, debido a la cantidad de constantes, existe la posibilidad de que se presenten varios mínimos locales.

Como primer estimación de las constantes de reacción es recomendable emplear valores previamente reportados en la literatura [96], si es que se cuenta con ellos, si no, es necesario utilizar un método estocástico que pueda darnos la estimación inicial más aproximada como el método de Monte Carlo [96], [110].

Adicionalmente, al obtener valores de los parámetros que encuentran un mínimo, es decir, que aparentemente ajustan los datos del modelo con los experimentales, es necesario asegurarse que nos encontramos en el mínimo global y no en uno local. Para ello se realiza un análisis de sensibilidad a los valores obtenidos, el cual consiste en variar los valores de una constante manteniendo constante los valores de los otros parámetros, así con cada una de ellos para obtener el gráfico del porcentaje de perturbación (que es el realizado a cada constante) vs del error de la suma de cuadrados (SSE) y en donde el mínimo de todas las curvas de las constantes debe caer en el 0% de perturbación, comprobando así que el mínimo obtenido es el mínimo global, en caso contrario, es un mínimo local.

Para el cálculo de los valores supuestos para cada constante, se empleó la siguiente fórmula:

$$k_{supuesta} = k_{ajuste} + \left[\left(\frac{\% \text{ perturbación}}{100} \right) * k_{ajuste} \right]$$

Donde:

k_{ajuste} es el valor “ideal” que ajusta los valores del modelo con los experimentales a un mínimo.

%perturbación es el porcentaje que variará el valor de k_{ajuste} .

$k_{supuesta}$ es el valor que se colocará en el programa para la constante correspondiente manteniendo los otros valores de las constantes invariantes y así se realiza la corrida del programa para obtener el valor ($k_{obtenida}$) de la misma constante que ajusta mejor los datos del modelo con los experimentales.

Para el cálculo de SSE:

$$SSE = (k_{obtenida} - k_{supuesta})^2$$

7. Datos Experimentales

Debido a las condiciones existentes durante la pandemia de COVID-19, no fue posible la obtención de datos experimentales propios correspondientes al catalizador Fe/NH (NH = negro de humo), de los estudios realizados por los investigadores de la UNICAT se realizó la búsqueda de un trabajo experimental que cumpliera con los requisitos siguientes: se estudiara el mejoramiento de crudo pesado, se reportaran datos a diferentes tiempos de reacción, se usara un catalizador de similar comportamiento al propuesto aquí. El estudio elegido fue el realizado por Héctor Martínez en la tesis titulada “Modelado cinético para la hidrodeseintegración de crudo maya en sistemas de lecho disperso usando el método de mezclas continuas” [111] en donde el crudo empleado es el crudo maya que es un poco menos pesado que el crudo KMZ y el catalizador es másico lo que significa que al no estar soportado podría deducirse un comportamiento más similar al soporte de negro de humo

ya que no tendría la afinidad ácida proporcionada por otros soportes empleados en estos procesos como es típicamente $\gamma\text{Al}_2\text{O}_3$ que cambiaría de manera considerable el comportamiento catalítico en el sistema reaccionante.

Los experimentos se llevaron a cabo en un reactor intermitente a 800 psig de hidrógeno (H_2) y 400°C a diferentes tiempos de reacción (1, 2, 3, 4, 7.5, 11.5, 17 y 24 h), como precursor del catalizador se utilizó la sal en polvo de heptamolibdato de amonio $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24}$ en la cantidad necesaria para obtener 1000 ppm de molibdeno (Mo) que se añadió al reactor y activada in-situ. Previo al hidrotratamiento, el crudo fue pretratado con H_2 (600 psi a 20°C) llevando el sistema a la temperatura de 350°C y manteniéndola por 2 h con el fin de disminuir la formación de coque por medio de la saturación de olefinas, en este mismo proceso la activación del catalizador se llevó a cabo, cabe destacar que a dichas condiciones las reacciones de desintegración y hidrodesintegración son despreciables.

La composición inicial del crudo y los resultados obtenidos del hidrotratamiento se muestran en la Tabla 7.1. La fracción líquida de cada corte se obtuvo por análisis termogravimétrico (TGA), aunque las técnicas de destilación en un laboratorio están basadas en el conjunto de las normas ASTM-D, las curvas obtenidas por el TGA en ese trabajo son muy similares a las que se obtienen empleando la norma ASTM-D-86 (Anexo A2) en donde es posible observar fracciones o productos de petróleo, incluyendo gasolinas, turbosinas, naftas, querosinas, gasóleos, combustóleo y disolventes que no se descomponen cuando se vaporiza a 760mmHg [112], además, el análisis por TGA al ser una destilación destructiva, permite conocer el contenido de sólido en las productos de reacción. Los productos sólidos y líquidos fueron separados por decantación y posteriormente se pesaron en una balanza analítica. La cantidad de gas presente se estimó a partir de un balance de materia en donde a la cantidad inicial de crudo maya se le resta la masa de sólidos y líquidos formados.

Se señala que en el trabajo original se estudiaron los siguientes cortes:

Tabla 7.1. Cortes obtenidos del mejoramiento de crudo.

Corte	Temperatura de Ebullición ($^\circ\text{C}$)
Residuo de vacío	>538
Gasóleo de vacío	454-538
Gasóleo pesado	364-454
Gasóleo ligero	316-364
Gasóleo ligero primario	274-316
Querosina	204-274
Nafta Pesada	177-204
Nafta Ligera	IBP-177
Gas	

Por lo que para el uso del esquema propuesto en la sección 6 Figura 6.1, se agruparon los cortes (realizando una adición, respectivamente) basado en las temperaturas de ebullición:

Tabla 7.2. Ajuste por temperatura de ebullición de cortes obtenidos del mejoramiento de crudo.

Cortes en trabajo original	Temperatura de Ebullición (°C)	Cortes considerados	Temperatura de Ebullición (°C)
Residuo de vacío	>538	Residuo de vacío (VR)	>538
Gasóleo de vacío	454-538	Gasóleo de vacío (GOV)	364-538
Gasóleo pesado	364-454		
Gasóleo ligero	316-364	Gasóleo (GO)	274-364
Gasóleo ligero primario	274-316		
Querosina	204-274	Querosina (KE)	177-274
Nafta Pesada	177-204		
Nafta Ligera	IBP-177	Nafta (NAP)	IBP-177
Gas		Gas (G)	

También se debe señalar que en el trabajo original los sólidos reportados no fueron separados con el uso de un solvente. Lo que implica que se contabilizó el sólido húmedo (con componentes muy pesados, pero todavía en fase líquida, adheridos al sólido). En el presente trabajo se consideran los sólidos secos para aumentar la confiabilidad y certeza en la interpretación de los resultados obtenidos, para ello fue necesario estimar la cantidad de sólidos secos presentes en los sólidos reportados. Esto se logró con la búsqueda en diversos estudios, en donde las condiciones de experimentación fueran similares y se reportara la cantidad de sólido seco. Por ejemplo, del estudio realizado por Hugo Ortiz en la tesis “Estudio y caracterización de sistemas de catalizadores dispersos aplicados al tratamiento de petróleo pesado” [113] se obtuvo una correlación promedio para la cantidad de sólido seco a partir de la cantidad de sólido húmedo. Esta correlación es aceptable como una aproximación aplicable a los resultados, sin embargo, al analizar los resultados reportados (véase por ejemplo Hugo Ortiz [112]) se observó que se presentan dos zonas de trabajo, la primera aplicable a tiempos menores de 4 h y contenido de sólidos secos menores al 20% en peso (Tabla 7.3), de la cual se obtuvo poseía gran cantidad de húmedos, la segunda a tiempos mayores de 4 h y contenidos de hasta 85% en peso de sólidos secos, ya que a tiempos largos de reacción la muestra sólida obtenida fue más seca, es decir, con menor contenido de húmedos.

Tabla 7.3. Relación porcentual de sólidos secos en sólidos totales.

Tiempo (h)	0	1	2	3	4	7.5	11.5	17	24
*%Sólidos Secos	0	10	14	20	47.3	85	87	89	91

*Respecto a los sólidos totales.

Así mismo, utilizando el balance de materia, la cantidad de húmedos² fue sumada a la cantidad de residuo de vacío, esto es posible por la compatibilidad en composición química, es decir, ambas contienen compuestos de alto peso molecular como asfaltenos y otros.

² Este líquido además contiene fracciones de productos líquidos, esta cantidad se considera despreciable.

$$VR_{total} = VR_{reportado} + Humedos_{(Asfaltenos)}$$

Con la información anterior que incluye desde la definición de los cortes de este trabajo hasta las correlaciones para el sólido seco, se procesan los datos del trabajo de Héctor Grimaldo para obtener la Tabla 7.4, se aprecia un ligero cambio en la composición del crudo Maya hacia las cero horas de la reacción, dicho cambio está asociado a que como se mencionó anteriormente, se realizó previamente un pretratamiento con el fin de disminuir la formación de coque por medio de la saturación de olefinas. Debe recordarse que los balances que se trabajan son en masa, entonces los valores en la Tabla 7.4 corresponden a los gramos obtenidos de cada corte. En la literatura es usual trabajar en porcentaje en peso, conversión que es muy fácil de realizar con los datos de la Tabla 7.4 y la fórmula siguiente:

$$\%peso = \frac{\text{Cantidad del corte de interés (g)}}{\text{Cantidad de crudo total alimentada (g)}} * 100 = \frac{C_i}{C_t} * 100$$

Tabla 7.4. Resultados experimentales

Tiempo (h)	Maya	0	1	2	3	4	7.5	11.5	17	24
Cantidad de sólido, líquido y gas (g)										
Sólido	0.00	0.00	0.18	1.02	2.56	8.01	16.54	18.79	23.24	27.72
Líquido	132.01	126.06	118.26	115.67	113.03	106.24	96.65	90.32	81.99	73.72
Gas	0.00	5.95	13.57	15.33	16.43	20.39	18.71	22.90	26.77	30.57
Cantidad de diversos cortes (g)										
Residuo de vacío	54.44	49.51	36.11	29.64	26.48	19.22	9.61	7.44	5.83	4.81
Gasóleo de vacío	31.45	30.84	30.65	28.53	26.49	22.94	14.64	10.71	9.46	6.36
Gasóleo	16.97	16.71	18.22	19.83	20.17	18.48	20.01	16.57	12.55	10.19
Querosina	16.34	16.05	19.49	21.72	24.17	25.83	29.31	30.61	28.86	26.56
Nafta	12.80	12.95	13.78	15.96	15.71	19.76	23.08	24.99	25.28	25.80
Gas	0	5.95	13.57	15.33	16.44	20.40	18.71	22.90	26.77	30.57

Los balances de materia pueden representarse como se muestra en la Figura 7.1 que muestra como cambia cada corte a través del tiempo, las barras correspondientes a valores negativos señalan un consumo del corte correspondiente, mientras que las barras con valores positivos corresponden a la producción del corte correspondiente.

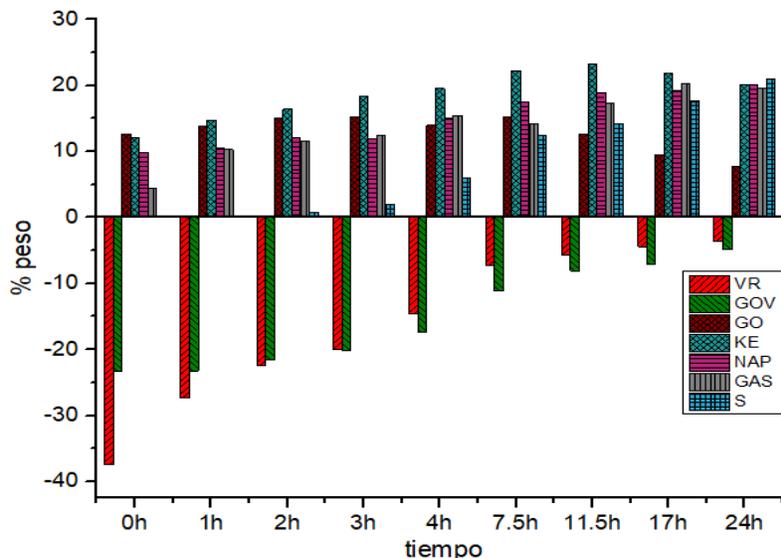


Figura 7.1. Distribución de lumps a través del tiempo.

Otros parámetros importantes.

En la sección 6 se desarrolló la metodología de trabajo del programa empleado, para una mejor interpretación de los resultados se emplearon diversas gráficas, las cuales están basadas en conceptos químicos que a continuación se explican de manera breve.

7.1 Rendimiento

El rendimiento se define como la cantidad formada o consumida de cierto compuesto respecto a la cantidad consumida de un reactivo clave³. El sistema estudiado es complejo químicamente pues estaría compuesto por un gran número de reacciones en serie y/o paralelo en donde los cortes pueden actuar como reactivo y producto simultáneamente, sin embargo, al determinar el reactivo limitante es complicado considerar todos los cortes como tal (ya que todos pueden actuar como reactivos) debido a que no se cuenta con la cantidad exacta que reacciona de cada uno de ellos, por lo tanto, como cantidad de reactivo limitante será considerada la suma del corte de residuo de vacío y gasóleo de vacío ya que además de que la composición es similar a la del crudo total, son cortes para los cuales lo más probable es que actúan como reactivos.

El cálculo del rendimiento se define cómo:

$$\%Rendimiento = \frac{\text{Cantidad formada o consumida del corte de interés}}{\text{Cantidad consumida de reactivo limitante}} * 100$$

$$\%Rendimiento = \frac{(C_{it} - C_{i0})}{([C_{VR0} - C_{VRt}] + [C_{GOV0} - C_{GOVt}])} * 100$$

³ Siendo puristas, en realidad esta definición se refiere a selectividad; para ser rendimiento sería la cantidad de reactivos alimentados; pero la literatura en el tema la usa así.

7.2 Selectividad

La selectividad se define como la relación entre la producción de un compuesto respecto a la producción de otro compuesto.

$$\text{Selectividad} = \frac{\text{Cantidad total de } i \text{ formada}}{\text{Cantidad total de } j \text{ formada}} = \frac{(C_{it} - C_{i0})}{(C_{jt} - C_{j0})}$$

7.3 Conversión

La conversión se define como la cantidad consumida de un compuesto respecto a la cantidad total alimentada del crudo.

$$\% \text{Conversión} = \frac{\text{Cantidad consumida del corte de interés}}{\text{Cantidad total alimentada del crudo}} = \frac{(C_{i0} - C_{it})}{C_T}$$

8. Análisis y discusión de resultados

Para la resolución de las ecuaciones diferenciales se tomó como cantidad inicial la cantidad reportada al tiempo cuando el reactor alcanza las condiciones de reacción, llamado t_0 . Recuérdese que el crudo maya se sometió a un pretratamiento a 350°C , temperatura menor a la temperatura de reacción que es de 400°C , durante el tiempo de pretratamiento y durante el calentamiento posterior no podemos descartar posibles reacciones.

Primero es necesario proponer valores iniciales de las constantes de reacción para que el paso de integración se realice al resolver el sistema de ecuaciones diferenciales. Posteriormente, para la optimización de los valores de las constantes, el programa busca la disminución de la diferencia entre los valores de las cantidades de cada corte obtenidos por el programa menos los datos experimentales, variando los valores de las constantes, los valores “óptimos” son resultado de obtener un mínimo en la diferencia, es decir, el mejor ajuste de los datos del modelo con los datos experimentales.

Para la obtención del modelo generalizado se enfrentaron diversas dificultades tanto en el ajuste obtenido como en las consideraciones realizadas en busca de un ajuste óptimo. Inicialmente para los valores iniciales de las constantes, no se ocuparon valores reportados en la literatura debido a que las condiciones experimentales de dichos valores son muy diferentes en comparación con las condiciones de los datos empleados.

A continuación, se presentan algunos de los casos de soluciones obtenidas.

8.1 Caso 1. Prueba-error de valores iniciales a las constantes de reacción

Lo primero fue averiguar si el programa funciona y entender la influencia de los valores supuestos iniciales. Se realizó la primera corrida con valores iniciales de 0.01, obteniendo los siguientes resultados:

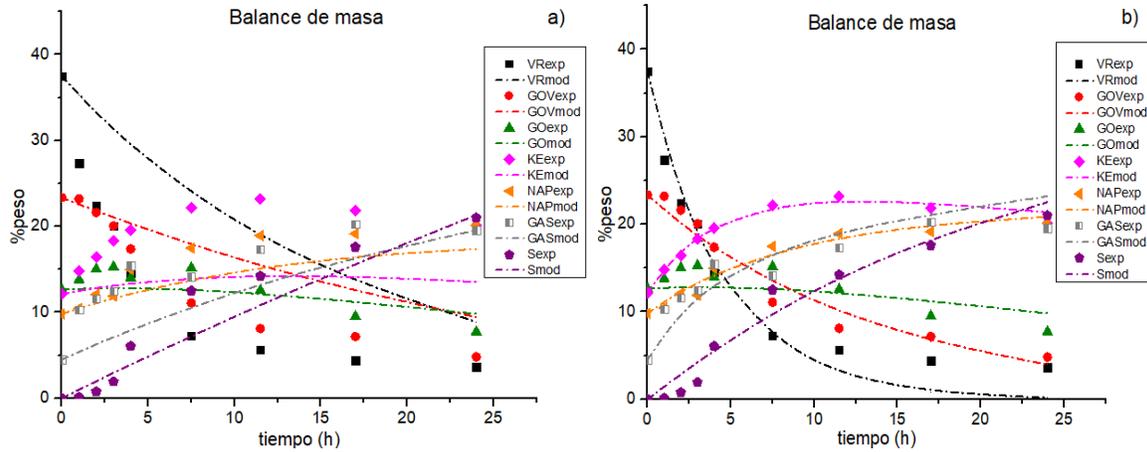


Figura 8.1. Balance de masa. Caso 1. a) con valores iniciales de las constantes 0.01, b) con valores iniciales de las constantes obtenidos por el ajuste.

Tabla 8.1. Constantes correspondientes al mínimo localizado en la primera corrida.

Constantes	Valor inicial	Valor obtenido con 1 corrida
KE-NAP k ₄	0.01	0.008274912516175
NAP-GAS k ₅	0.01	0.012739322852133
VR-GAS k ₆	0.01	0.080751978705903
VR-NAP k ₇	0.01	0.015645238362186
VR-KE k ₈	0.01	0.081422672234601
VR-GO k ₉	0.01	0.048733036915941
GOV-NAP k ₁₁	0.01	0.034882920319957
GO-NAP k ₁₄	0.01	0.001723284901217
GOV-S k ₁₇	0.01	0.039214341289434
GO-S k ₁₈	0.01	0.041704433340283

En la Figura 8.1 podemos observar el ajuste del balance de masa, la Figura 8.1a representa el ajuste con los valores iniciales de 0.01 a cada constante, mientras que la Figura 8.1b representa el ajuste con los valores correspondientes a la minimización, podemos observar que el ajuste mejora con sólo realizar una primera corrida del programa lo que significa que el algoritmo empleado es el adecuado.

En la Tabla 8.1 se muestran los valores de las constantes correspondientes a un mínimo, en estos resultados obtenidos con sólo una corrida del programa fueron necesarias aproximadamente 36 iteraciones, estos valores de las constantes se sustituyeron como los nuevos valores iniciales para poder disminuir las iteraciones entre una corrida y otra y así poder estar en una zona de “estabilidad” al realizar el análisis de sensibilidad con el fin obtener la menor diferencia posible entre los valores iniciales y los valores finales de la corrida, por lo tanto, se busca que el número de iteraciones realizadas por el programa sea mínimo, es decir 1. Por lo tanto, se presentan los resultados finales:

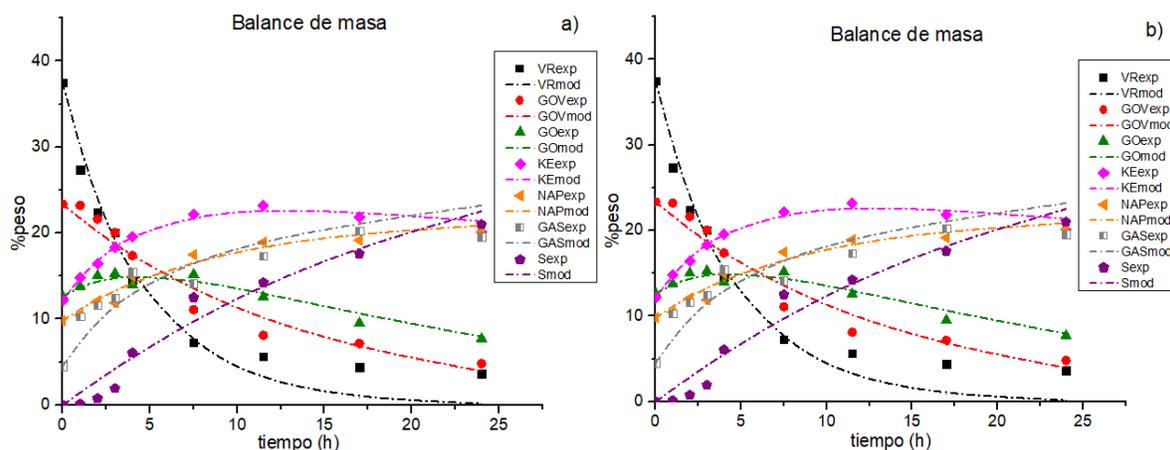


Figura 8.2. Balance de masa a) y b) ajustes obtenidos con valores similares de las constantes de reacción.

Tabla 8.2. Valores finales de las constantes con sólo una iteración.

Constantes	Valores hasta sólo una iteración
KE-NAP k ₄	0.008274899216943
NAP-GAS k ₅	0.012739328414055
VR-GAS k ₆	0.080752018556060
VR-NAP k ₇	0.015645111667701
VR-KE k ₈	0.081422687546394
VR-GO k ₉	0.048733233366242
GOV-NAP k ₁₁	0.034883148092105
GO-NAP k ₁₄	0.001723191104734
GOV-S k ₁₇	0.039214101800708
GO-S k ₁₈	0.041704679737436

Influencia del número de iteraciones

Para averiguar si el programa se mueve en la dirección correcta, es decir, nos vamos acercando a un mínimo, se comparan los valores obtenidos a la primer corrida con 36 iteraciones contra el resultado final (diversas corridas, con sólo una iteración) en la Tabla 8.3. En la Figura 8.2 a y b no se aprecia un cambio importante en los ajustes (resultado de la diferencia mínima entre los valores iniciales y los valores obtenidos), de la primera corrida a la corrida final, las constantes obtenidas son muy similares, en la Tabla 8.3 se presentan los valores de todas las constantes con la primera corrida hasta la corrida final.

Tabla 8.3. Influencia de los valores iniciales de cada corrida en los valores ajustados.

Constantes	Valor inicial	Valores obtenidos tras la primer corrida.	Valores obtenidos después de varias corridas.
VR-GOV k ₁	0.01	0.000000000000022	0.000000000000031
GOV-GO k ₂	0.01	0.000000000000043	0.000000000024046
GO-KE k ₃	0.01	0.000000000000022	0.000000000000022
KE-NAP k ₄	0.01	0.008274899216943	0.008274912516175
NAP-GAS k ₅	0.01	0.012739328414055	0.012739322852133
VR-GAS k ₆	0.01	0.080752018556060	0.080751978705903
VR-NAP k ₇	0.01	0.015645111667701	0.015645238362186
VR-KE k ₈	0.01	0.081422687546394	0.081422672234601
VR-GO k ₉	0.01	0.048733233366242	0.048733036915941
GOV-GAS k ₁₀	0.01	0.000000000001407	0.000000000860794
GOV-NAP k ₁₁	0.01	0.034883148092105	0.034882920319957
GOV-KE k ₁₂	0.01	0.000000000000022	0.000000000000027
GO-GAS k ₁₃	0.01	0.000000000000371	0.000000000231753
GO-NAP k ₁₄	0.01	0.001723191104734	0.001723284901217
KE-GAS k ₁₅	0.01	0.000000000000024	0.00000000001135
VR-S k ₁₆	0.01	0.000000000000052	0.000000000032712
GOV-S k ₁₇	0.01	0.039214101800708	0.039214341289434
GO-S k ₁₈	0.01	0.041704679737436	0.041704433340283
KE-S k ₁₉	0.01	0.0000000000003636	0.000000002310517
NAP-S k ₂₀	0.01	0.000000000001361	0.000000000852086
GAS-S k ₂₁	0.01	0.000000000000199	0.000000000125675
Norma Res		1.226346209359502e+02	1.226346213146534e+02

La diferencia entre los resultados de cada corrida inicial y final se reflejan hasta la sexta o séptima cifra, realmente no es una diferencia importante, por lo tanto, los valores de la norma residual prácticamente no varían, pero para los siguientes casos se tomará como valor final el obtenido a 1 iteración realizada por el programa debido a que en la práctica prueba-error con el programa y al realizar el análisis de sensibilidad, éstas diferencias que podríamos despreciar son importantes para definir si estamos en un mínimo local o en el mínimo global.

Los datos numéricos de las constantes de reacción componen un arreglo n-dimensional de curvas, por lo tanto, debe ser verificado que correspondan a un mínimo global y no a un mínimo local, por lo que se realizó un análisis de sensibilidad como se explica en la sección “obtención de parámetros de ajuste”, en donde se estudia cada valor variándolo y manteniendo constante los otros valores inicialmente obtenidos, para cada constante se grafica el valor de SSE vs el porcentaje de perturbación; si cada curva presenta un único mínimo a 0% de perturbación, el arreglo numérico encontrado pertenece a un mínimo global, de lo contrario, se encuentra en un mínimo local.

Los resultados del análisis de sensibilidad se presentan a continuación:

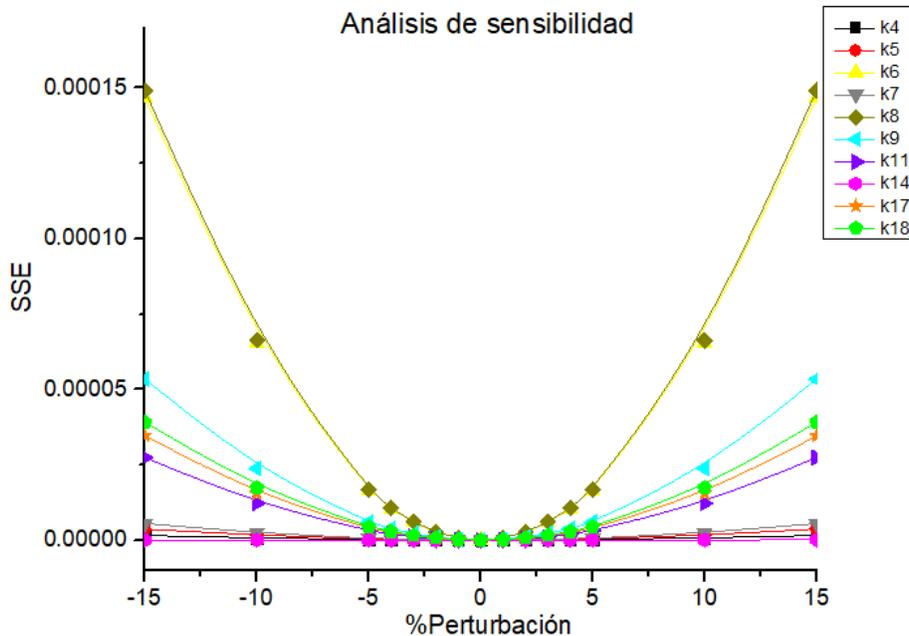


Figura 8.3. Análisis de sensibilidad 1.

Cada constante presenta su mínimo en el 0% de perturbación por lo que se prueba que con este arreglo numérico de los valores ajustados (de las constantes de reacción) presentan un mínimo global en el rango de perturbación presentado. Además, existen algunos coeficientes cuyos valores ajustados son muy cercanos a cero y entonces esas reacciones no contribuyen en gran medida a los cambios y se considera que en el esquema general pueden despreciarse. En la Figura 8.4 se presenta el esquema de reacción simplificado correspondiente al mínimo global encontrado.

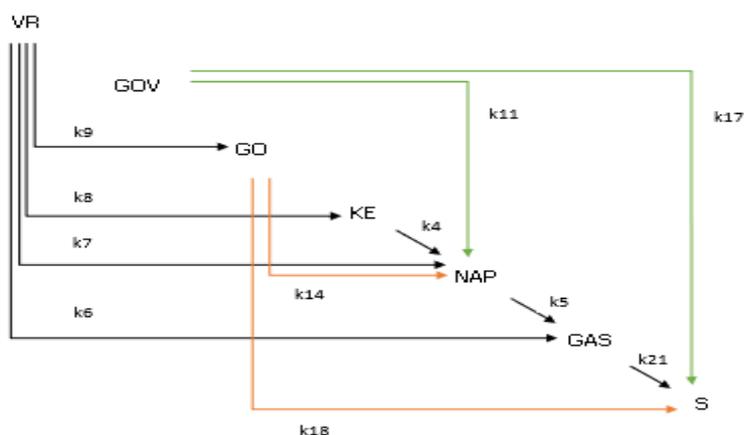


Figura 8.4. Esquema de reacción simplificado 1.

De los resultados indican que el residuo de vacío VR se descompone principalmente para dar querosina KE ($k_8=0.081$) y gas ($k_6=0.08$), simultáneamente pero en menor medida a gasóleo GO ($k_9=0.048$) y nafta NAP ($k_7=0.015$). La mayor selectividad es hacia KE. La obtención de GOV no se ve beneficiada con la descomposición de VR ya que la constante k_1 es prácticamente cero, este resultado es incongruente ya que se puede observar en la Figura 8.1 los datos experimentales, en los primeros tiempos de reacción aproximadamente a 1 h se percibe que el GOV se mantiene constante, esto es imposible si no existiera un equilibrio entre producción-consumo, por lo que el valor de cero de k_1 es una suposición incorrecta.

El GOV se consume principalmente para dar sólidos ($k_{17}=0.039$) y también nafta, este corte es característico de poseer compuestos pesados de estructuras complejas, podría considerarse como aportación importante a esta reacción la presencia de iones carbonio, con la alta reactividad de estos iones se desarrollaron una serie de reacciones que provocaron la desestabilización coloidal de los asfaltenos que podrían encontrarse en el GOV, a su vez la desestabilización puede provenir de que este corte pierde sus "barbas", es decir cadenas cortas de carbón (cadenas alquílicas) que sobresalen a las estructuras complejas de los compuestos pesados, estas barbas pueden dar pie a una cadena de reacciones como saturación de olefinas, protonación de una molécula aromática, isomerizaciones, transferencias de grupos alquilo, craqueo de parafinas, olefinas, entre otras, para obtener nafta ($k_{11}=0.034$).

El gasóleo GO presenta mayor selectividad hacia sólidos ($k_{18}=0.041$) y presenta una pequeña aportación para la producción de nafta ($k_{14}=0.0017$). De entrada, esta parecería una situación anómala y será estudiada más adelante. La querosina KE sufre un ligero consumo con el aumento del tiempo de reacción el cual se ve reflejado en la producción de nafta ($k_4=0.0083$) y proviene principalmente del gasóleo de vacío (GOV). Una vez formada a partir de GOV, GO y VR, la nafta NAP presenta un ligero consumo hacia gas ($k_5=0.0127$). Por otro lado, la contribución catalítica de nafta para la producción de gas ha sido reportada en diferentes investigaciones como nula [114] y en otras como favorecida [115]–[117], inicialmente se realizaron corridas sin tomar en cuenta la producción de gas a partir de nafta, es decir, limitando la constante correspondiente (k_5) al valor de cero; pero al realizar el

análisis de sensibilidad se obtenía un mínimo local, por otra parte, se debe considerar que la nafta está constituida por compuestos con carbonos C₅-C₁₇ entre los cuales se encuentran cantidades variables de parafinas, olefinas, constituyentes de nafteno y aromáticos, estos pueden fungir como reactivos, como ejemplo, los componentes como las olefinas podrían ser precursores de gas al someterse a hidrogenación [117], por lo tanto, dicha reacción será considerada además de que se ajusta al mínimo global como se presenta en la Figura 8.3.

Del análisis de sensibilidad mostrado, podemos observar que existe el mínimo global en este rango de perturbación para los valores reportados de los coeficientes cinéticos, cumpliendo con el criterio estadístico respectivo. Sin embargo, en la Figura 8.2 que presenta el balance de materia correspondiente a este mínimo, es posible observar que la tendencia de consumo de residuo de vacío VR aún está muy desfasada de la tendencia experimental, Sánchez 2007 [118] reportó el uso de cinética de segundo orden para el consumo de residuo de vacío, los resultados obtenidos presentan un porcentaje de error bajo en el ajuste realizado, por lo tanto, debido a que por más variaciones realizadas a los valores de las constantes en el ejemplo anterior no se obtuvo un mejoramiento considerable en el ajuste de la curva de VR, se optó por considerar dicho comportamiento cinético.

8.2 Caso 2. Implementación de cinética de segundo orden respecto a residuo de vacío (VR)

El cambio en el sistema de ecuaciones diferenciales es el siguiente:

Residuo de vacío (VR):

$$\frac{dwVR}{dt} = -(k_1 + k_6 + k_7 + k_8 + k_9 + k_{16})(wVR)^2$$

Gasóleo de vacío (GOV):

$$\frac{dwGOV}{dt} = -(k_2 + k_{10} + k_{11} + k_{12} + k_{17})(wGOV) + k_1(wVR)^2$$

Gasóleo (GO):

$$\frac{dwGO}{dt} = -(k_3 + k_{13} + k_{14} + k_{18})(wGO) + k_2(wGOV) + k_9(wVR)^2$$

Querosina (KE):

$$\frac{dwKE}{dt} = -(k_4 + k_{15} + k_{19})(wKE) + k_3(wGO) + k_{12}(wGOV) + k_8(wVR)^2$$

Nafta (NAP):

$$\frac{dwNAP}{dt} = -(k_5 + k_{20})(wNAP) + k_4(wKE) + k_{14}(wGO) + k_{11}(wGOV) + k_7(wVR)^2$$

Gas (G):

$$\frac{dwG}{dt} = -k_{21}(wG) + k_5(wNAP) + k_{15}(wKE) + k_{13}(wGO) + k_{10}(wGOV) + k_6(wVR)^2$$

Sólidos (S):

$$\frac{dwS}{dt} = k_{21}(wG) + k_{20}(wNAP) + k_{19}(wKE) + k_{18}(wGO) + k_{17}(wGOV) + k_{16}(wVR)^2$$

Los resultados al emplear una cinética de segundo orden respecto a VR se muestran a continuación:

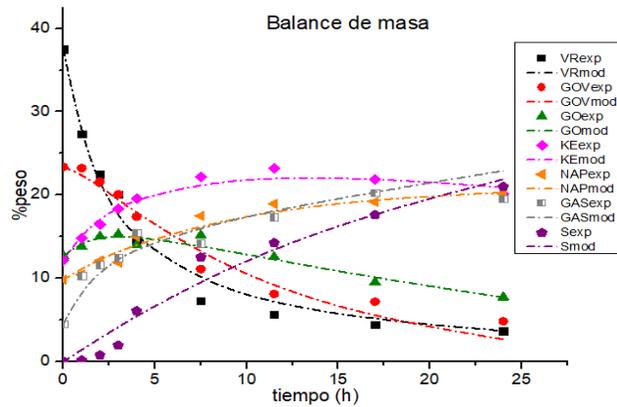


Figura 8.5. Balance de masa. Caso 2.

Cualitativamente es perceptible un mejor ajuste de los datos obtenidos por el modelo con los datos experimentales en la curva de VR, los datos numéricos son:

Tabla 8.4. Valores ajustados de las constantes de reacción.

Constantes	Valores óptimos
VR-GOV k ₁	0.001426070488900
KE-NAP k ₄	0.011897543704342
NAP-GAS k ₅	0.014754235957593
VR-GAS k ₆	0.003722224380564
VR-NAP k ₇	0.000455719862584
VR-KE k ₈	0.002496170143559
VR-GO k ₉	0.002146448445094
GOV-NAP k ₁₁	0.037329437849148
GOV-KE k ₁₂	0.033250112000819
GOV-S k ₁₇	0.033020376086616
GO-S k ₁₈	0.042459773355453
KE-S k ₁₉	0.003457890778952
Norma Res	75.869463307891621

De la tabla anterior, podemos observar un cambio en la norma residual, la cual disminuyó considerablemente al considerar la cinética de segundo orden respecto al VR, nuevamente estos valores son verificados con un análisis de sensibilidad, en la Figura 8.5 podemos observar las curvas correspondientes a cada constante y que efectivamente con los valores presentados en la Tabla 8.4, pueden ser los que mejor se ajustan con los valores experimentales.

Del arreglo de los valores de las constantes se realizó el análisis de sensibilidad:

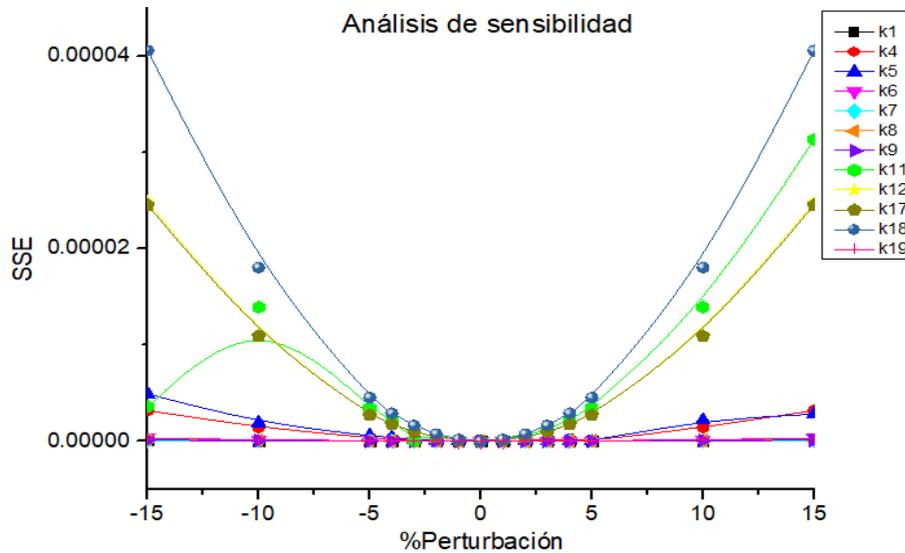


Figura 8.6. Análisis de sensibilidad 2.

Cada constante presenta un mínimo en el 0% de perturbación, podría considerarse que este arreglo numérico es un mínimo global, sin embargo, podemos observar que en las curvas correspondientes a las constantes k_4 , k_5 , k_{11} y k_{17} presentan otro mínimo antes o después del 0% de perturbación, el arreglo obtenido no pertenece a un mínimo global en el rango de perturbación y las constantes mencionadas anteriormente aún pueden ser optimizadas. En la Figura 8.7 se presenta el esquema de reacción simplificado correspondiente al mínimo encontrado.

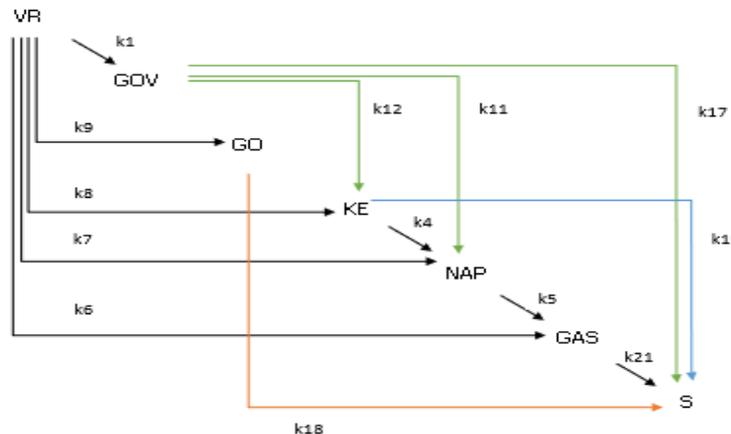


Figura 8.7. Esquema de reacción simplificado 2.

Antes de realizar cualquier cambio a los valores de las constantes k_4 , k_5 , k_{11} y k_{17} para poder encontrar el mínimo global, de los resultados obtenidos podemos observar que existe una contribución a la producción de sólidos por parte de la querosina (k_{19}), sin embargo, por la composición química del corte KE que radica en C_8-C_{18} , es posible descartar una aportación importante para la obtención de sólidos, recordemos que la obtención de sólidos se presenta por desestabilización coloidal de asfaltenos dada por la disminución de la contribución de la parte alquílica debido a un aumento en la temperatura, o por la vía catalítica, un catalizador con fuerte acidez de Lewis puede interactuar fuertemente con las especies básicas y prolongar su vida en el catalizador haciéndolas propensas a múltiples reacciones, o con fuerte acidez de Brønsted que al suministrar protones provocan la formación de iones carbonio que son altamente reactivos por lo que existe la posibilidad de unión con cadenas muy largas y estas precipitar formando un compuesto no afín a la fase líquida, por consiguiente, los compuestos ligeros como los que posee la querosina que presentan una mayor energía de enlace, son más estables por lo que podrían no considerarse como importantes reactivos para la formación de sólidos. Siguiendo la idea anterior, la restricción impuesta al sistema matemático es omitir la aportación de cortes ligeros como querosina, nafta y gas hacia la formación de sólidos.

8.3 Caso 3. Restricción de formación de sólidos a partir de cortes ligeros

En este caso imponemos un criterio químico para análisis del esquema de reacción.

Los resultados obtenidos son los siguientes:

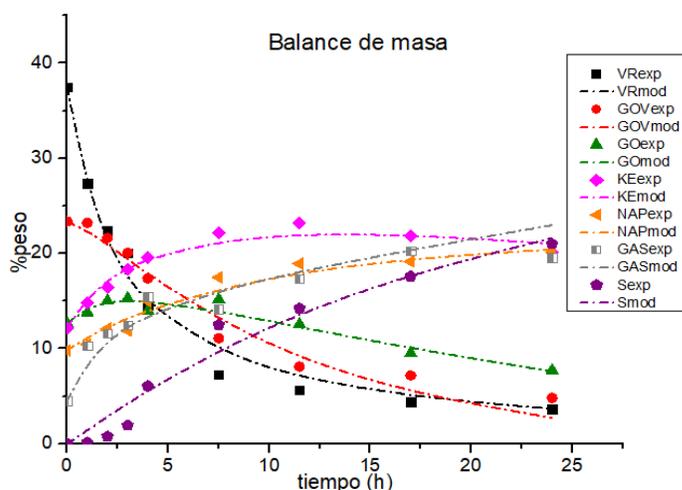


Figura 8.8. Balance de masa. Caso 3.

El ajuste con los datos experimentales permanece igual al obtenido anteriormente, el cambio se percibe en las constantes y sus valores numéricos.

Tabla 8.5. Valores ajustados de las constantes de reacción.

Constantes	Valores óptimos
VR-GOV k ₁	0.001336967771438
GOV-GO k ₂	0.004329723617872
KE-NAP k ₄	0.013839126674554
NAP-GAS k ₅	0.015189086181720
VR-GAS k ₆	0.003696092023358
VR-NAP k ₇	0.000552114077145
VR-KE k ₈	0.002592574947212
VR-GO k ₉	0.002083810394193
GOV-NAP k ₁₁	0.033224242413999
GOV-KE k ₁₂	0.029277214198956
GOV-S k ₁₇	0.034992243142485
GO-S k ₁₈	0.045768204804417
Norma Res	76.260487764366431

De la tabla anterior podemos observar que, en efecto, los valores de las constantes k_{19-21} son cero (restringimos la posibilidad de formación de sólidos a partir de componentes ligeros). Este cambio puede considerarse numéricamente irrelevante en cuanto a los valores que se obtuvieron del caso anterior en donde sólo de estas constantes, k_{19} tiene un valor de 0.003 que si bien no es cero, es muy pequeño, modifica el arreglo de valores de todas las constantes, en la Tabla 8.6 se muestran los valores obtenidos en el caso anterior y los valores obtenidos en el caso actual con la restricción impuesta.

Tabla 8.6. Comparación de valores de las constantes de reacción.

Constantes	Cinética segundo orden respecto a VR	Cinética segundo orden respecto a VR sin k_{19-21}
VR-GOV k_1	0.001426070488900	0.001336967771438
GOV-GO k_2	0.000000000000024	0.004329723617872
GO-KE k_3	0.000000000000029	0.000000000000022
KE-NAP k_4	0.011897543704342	0.013839126674554
NAP-GAS k_5	0.014754235957593	0.015189086181720
VR-GAS k_6	0.003722224380564	0.003696092023358
VR-NAP k_7	0.000455719862584	0.000552114077145
VR-KE k_8	0.002496170143559	0.002592574947212
VR-GO k_9	0.002146448445094	0.002083810394193
GOV-GAS k_{10}	0.000000000000022	0.000000000003958
GOV-NAP k_{11}	0.037329437849148	0.033224242413999
GOV-KE k_{12}	0.033250112000819	0.029277214198956
GO-GAS k_{13}	0.000000000000022	0.000000000000663
GO-NAP k_{14}	0.000000000000026	0.000000000000023
KE-GAS k_{15}	0.000000000000022	0.000000000009933
VR-S k_{16}	0.000000000000023	0.000000000000033
GOV-S k_{17}	0.033020376086616	0.034992243142485
GO-S k_{18}	0.042459773355453	0.045768204804417
KE-S k_{19}	0.003457890778952	0
NAP-S k_{20}	0.000000000000023	0
GAS-S (k_{21})	0.000000000000564	0
Norma Res	75.869463307891621	76.260487764366431

La diferencia en el arreglo obtenido (restricción de la formación de sólidos a partir de componentes ligeros) respecto a si permitir esas reacciones, con el arreglo obtenido en el caso dos es que se agregó otra posible ruta de reacción (obtención de gasóleo a partir de gasóleo de vacío (k_2)), además, que las constantes k_4 , k_5 , k_{11} y k_{17} pudieron ser optimizadas, ya que no presentaban un sólo mínimo en el análisis de sensibilidad, su valor se diferencia un poco al resultado anterior obtenido junto con las demás constantes que componen el

resultado final de este caso, para corroborar que este arreglo pertenezca a un mínimo global, se realizó el análisis de sensibilidad obteniendo la siguiente gráfica:

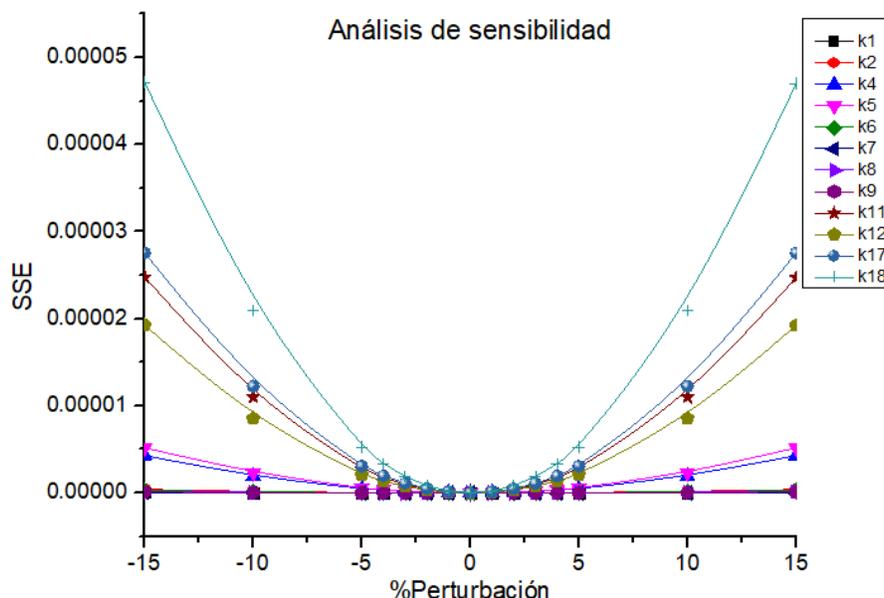


Figura 8.9. Análisis de sensibilidad 3.

Podemos observar que los valores de las constantes obtenidos pertenecen a un mínimo global en el rango de perturbación, cumpliendo con los criterios estadísticos; pero también con el comportamiento "químicamente" razonable. Por lo tanto, presentan un ajuste óptimo con los valores experimentales y presenta una mejor secuencia de reacciones en el sistema.

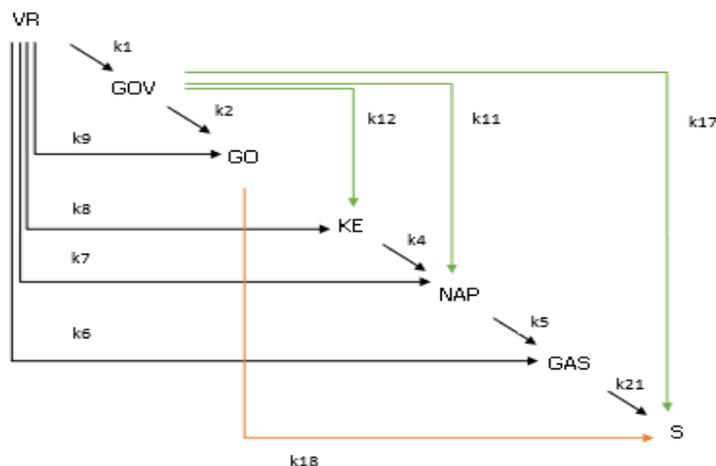


Figura 8.10. Esquema de reacción simplificado 3.

En la figura anterior se presentó el esquema de reacción simplificado que, por el momento, describe mejor al sistema.

Aunque el esquema simplificado presenta un mínimo global, existe un comportamiento incongruente porque respecto a los sólidos (pudiendo ser asfaltenos, coque o algún tipo de coque como carbenos y carboides) se señala que se producen a partir de los lumps GOV y GO. Es lógico pensar que los sólidos provengan de GOV, porque la composición del mismo incluye a los asfaltenos que podrían precipitar por desestabilización de la micela o fungir como precursores de coque o algún tipo del mismo; en contraste, en la composición de GO, C₉-C₁₆, el peso molecular es bajo para pensar que ahí hubiera moléculas asfálticas, por lo tanto, se requiere una nueva restricción impuesta al programa que será la eliminación de la participación de GO en la obtención de sólidos.

8.4 Caso 4. Omisión de la obtención de sólidos a partir de gasóleo

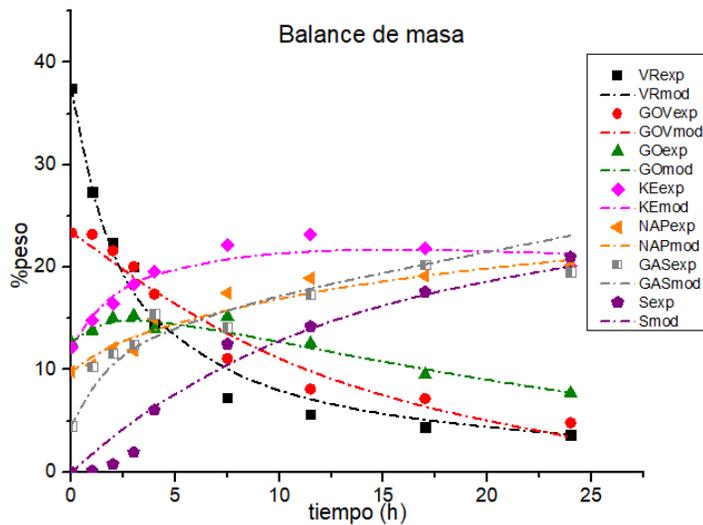


Figura 8.11. Balance de masa. Caso 4.

Tabla 8.7. Comparación de los valores ajustados de las constantes de reacción obtenidos del caso tres y el caso cuatro.

Constantes	Valores Caso tres	Valores Caso cuatro
VR-GOV k ₁	0.001336967771438	0.000544830312086
GOV-GO k ₂	0.004329723617872	0.000000000001220
GO-KE k ₃	0.000000000000022	0.023368838896777
KE-NAP k ₄	0.013839126674554	0.015435446589262
NAP-GAS k ₅	0.015189086181720	0.016437557982880
VR-GAS k ₆	0.003696092023358	0.003619082913975
VR-NAP k ₇	0.000552114077145	0.001058576114038
VR-KE k ₈	0.002592574947212	0.003116822446685
VR-GO k ₉	0.002083810394193	0.002026020663156
GOV-GAS k ₁₀	0.000000000003958	0.000000000000036
GOV-NAP k ₁₁	0.033224242413999	0.006161732171533
GOV-KE k ₁₂	0.029277214198956	0.000000000519563
GO-GAS k ₁₃	0.000000000000663	0.000000000000162
GO-NAP k ₁₄	0.000000000000023	0.017710530531638
KE-GAS k ₁₅	0.000000000009933	0.000000000000278
VR-S k ₁₆	0.000000000000033	0.000000000000024
GOV-S k ₁₇	0.034992243142485	0.078324002586809
GO-S k ₁₈	0.045768204804417	0
KE-S k ₁₉	0	0
NAP-S k ₂₀	0	0
GAS-S k ₂₁	0	0
Norma Res	76.260487764366431	86.941711686560780

En la tabla anterior se muestran los valores de las constantes correspondientes al ajuste realizado, podemos observar que, con la restricción impuesta y como resultado del ajuste, prácticamente todos los sólidos se obtienen a partir de gasóleo de vacío, reflejado en que k₁₇ aumentó de 0.0457 a 0.0783.

Antes de proceder a realizar el análisis de sensibilidad, se requiere un nuevo análisis sobre los lumps que participan en el origen de los sólidos. Cuando realizamos un ajuste, el programa busca una solución numérica del modelo (sistema de ecuaciones diferenciales) que representa mejor a los datos experimentales variando los valores de los parámetros (coeficientes cinéticos). En el caso en análisis, se impuso la restricción al sistema de omitir la aportación de GO para la obtención de sólidos (S), es decir, se eliminó una constante del arreglo numérico anteriormente obtenido (caso tres). Pero, resultó que el modelo matemático indica que no se producen sólidos a partir del residuo de vacío (VR). Sin embargo, el VR está constituido mayoritariamente por moléculas de alto peso molecular asfálticas, que como se ha señalado pueden precipitar cuando ocurre la desestabilización de la micela; se sabe que las moléculas asfaltenicas son precursores de la formación de sólidos (como coque, carbenos o carboides). Aunque en los datos experimentales recuperados no se tiene información de qué tipo de sólido se obtuvo durante la reacción, existen sólidos. El análisis anterior, nos muestra que hacer la suposición de que el VR no participa en la obtención de sólidos es incorrecta. Para corregir este comportamiento, ahora en el programa se planteó como restricción de poner un límite al valor de la constante correspondiente a la obtención de S a partir de GOV (k_{17}), con ello, numéricamente se realizó de nuevo el ajuste de los valores de las constantes disponibles, con el fin de considerar el hecho físico comprobado experimentalmente de la obtención de sólidos a partir de residuo de vacío.

8.5 Caso 5. Acotamiento del valor de la constante k_{17} (GOV→S)

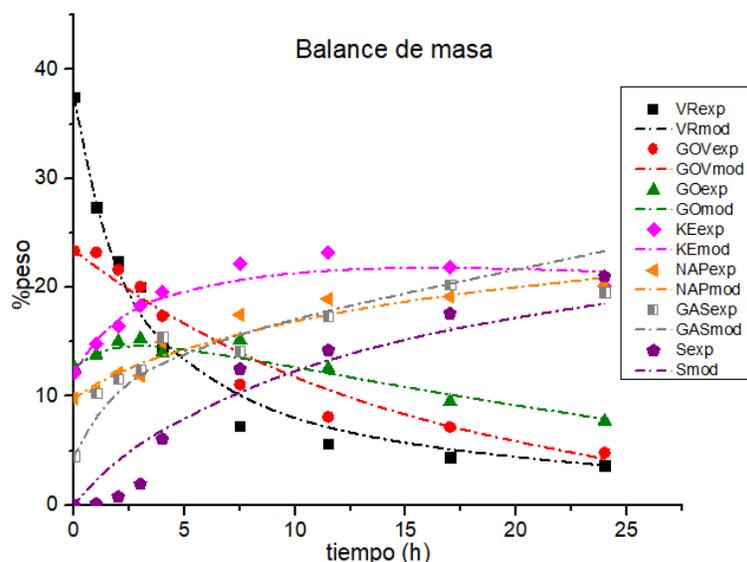


Figura 8.12. Balance de masa. Caso 5.

Tabla 8.8. Comparación de los valores ajustados de las constantes de reacción obtenidos del caso cuatro y el caso cinco.

Constantes	Valores Caso cuatro	Valores Caso cinco
VR-GOV k ₁	0.000544830312086	0.000154085688106
GOV-GO k ₂	0.000000000001220	0.000000000000023
GO-KE k ₃	0.023368838896777	0.03139664874148
KE-NAP k ₄	0.015435446589262	0.018408689558793
NAP-GAS k ₅	0.016437557982880	0.017740157136117
VR-GAS k ₆	0.003619082913975	0.003511562502682
VR-NAP k ₇	0.001058576114038	0.000772928091106
VR-KE k ₈	0.003116822446685	0.002907543648459
VR-GO k ₉	0.002026020663156	0.001855440432403
GOV-GAS k ₁₀	0.000000000000036	0.000000000000023
GOV-NAP k ₁₁	0.006161732171533	0.017428018102435
GOV-KE k ₁₂	0.000000000519563	0.000000000539528
GO-GAS k ₁₃	0.000000000000162	0.000000000000023
GO-NAP k ₁₄	0.017710530531638	0.007067136562533
KE-GAS k ₁₅	0.000000000000278	0.000000000000023
VR-S k ₁₆	0.000000000000024	0.001106754103581
GOV-S k ₁₇	0.078324002586809	0.054999999970683
GO-S k ₁₈	0	0
KE-S k ₁₉	0	0
NAP-S k ₂₀	0	0
GAS-S k ₂₁	0	0
Norma Res	86.941711686560780	1.121691138531291e+02

De la tabla anterior podemos observar que con la restricción ($k_{17} \leq 0.055$) impuesta, los cambios de los valores ajustados de los coeficientes cinéticos respecto al caso cuatro se encuentran la mayoría en un mismo rango, con la restricción impuesta a la constante k_{17} , la cual fue determinada con base a valores reportados, podemos observar que el ajuste matemático considera la constante k_{16} que es la aportación de VR a la formación de sólidos;

por lo tanto el ajuste numérico coincide con el comportamiento físico. A continuación, se muestra el análisis de sensibilidad.

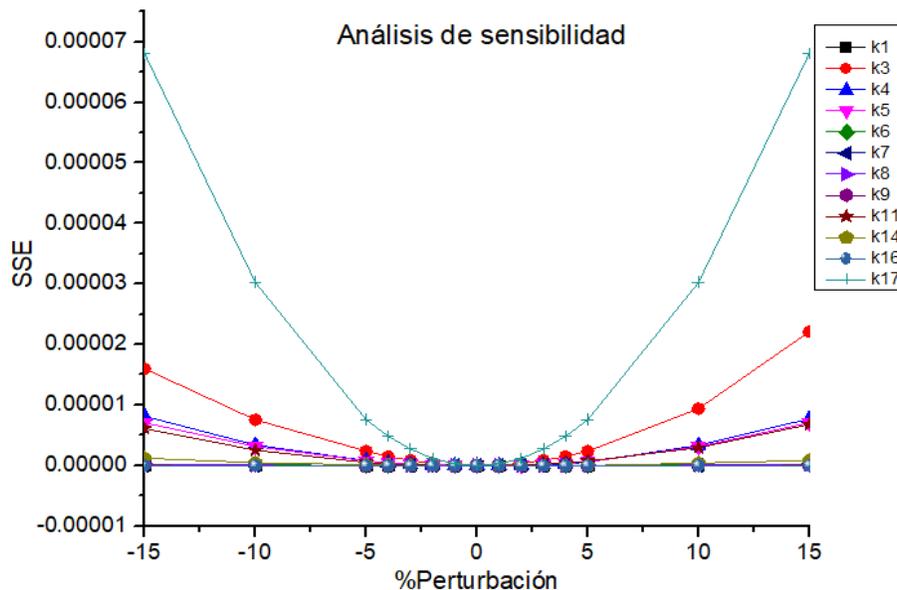


Figura 8.13. Análisis de sensibilidad 5.

En la figura anterior se muestra la gráfica del análisis de sensibilidad y podemos observar que se verifica la existencia de un mínimo global con los valores de las constantes obtenidas del ajuste, por lo que puede reflejarse en un esquema de reacción simplificado (Figura 8.14) que de acuerdo al alcance de este proyecto y después de diversas consideraciones puede considerarse como la propuesta final.

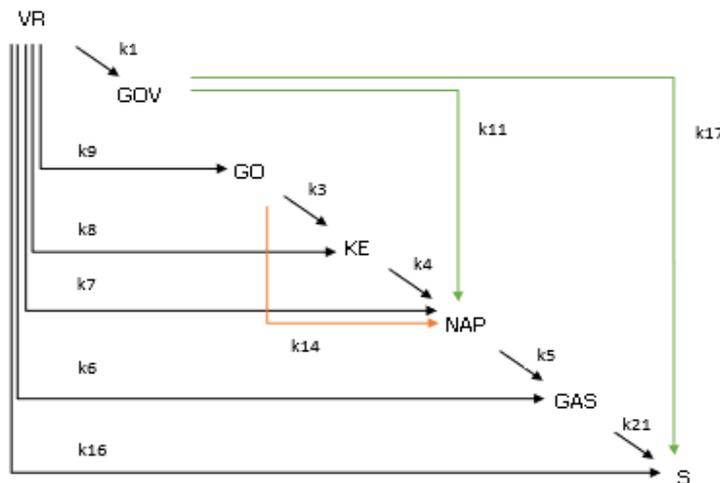


Figura 8.14. Esquema de reacción simplificado 5.

En la Figura 8.15 se pueden observar los cambios en la distribución de los cortes a los tiempos de reacción con el ajuste obtenido por el programa, los valores negativos representan consumo y los valores positivos producción, los cortes de residuo de vacío y gasóleo de vacío presentan una tendencia negativa ya que son los principales reactivos, los cortes gasóleo, querosina, nafta y gas presentan una tendencia positiva, es decir, como productos.

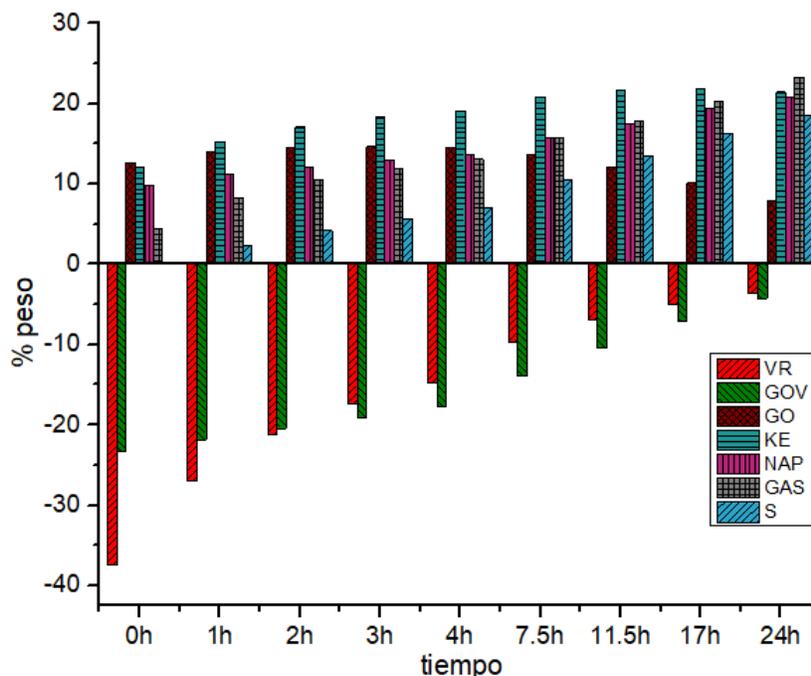


Figura 8.15. Perfil de distribución de lumps respecto al tiempo.

A continuación, se analizará por separado el comportamiento de cada lump a lo largo de la reacción. Se crean las curvas de los datos experimentales contra los valores del ajuste. En el eje de las abscisas se utiliza la conversión del reactivo limitante que como se mencionó es la suma de residuo de vacío + gasóleo de vacío (VR+GOV), porque es a partir de ellos que se forman los otros cortes y en el eje de las ordenadas los cambios en % en peso.

8.5.1 Residuo de Vacío (VR)

En las reacciones que involucran al residuo de vacío (VR) se presenta una mayor selectividad hacia gas seguida de querosina (KE), gasóleo (GO), sólidos (S), nafta (NAP) y finalmente gasóleo de vacío (GOV) ($k_6 > k_8 > k_9 > k_{16} > k_7 > k_1$). En la tendencia de VR (Figura 8.16) observamos un rápido consumo dentro de los primeros valores de conversión (equivalentes a tiempos cortos de reacción) donde puede ocurrir la separación de las cadenas alquílicas en las moléculas de alto peso molecular de este corte. Junto a esto ocurre la desestabilización de las micelas de los asfaltenos. Por otra parte, a conversiones mayores al 70% la curva permanece en un consumo constante que puede ser consecuencia de la presencia de especies con una baja relación H/C, es decir, especies con carácter estructural más aromático, compuestos muy poco reactivos que pueden ser asociados a un

tipo de asfalteno cuya estructura mantiene afinidad a la fase, es decir, no se precipita por lo que no se logra el consumo total de VR.

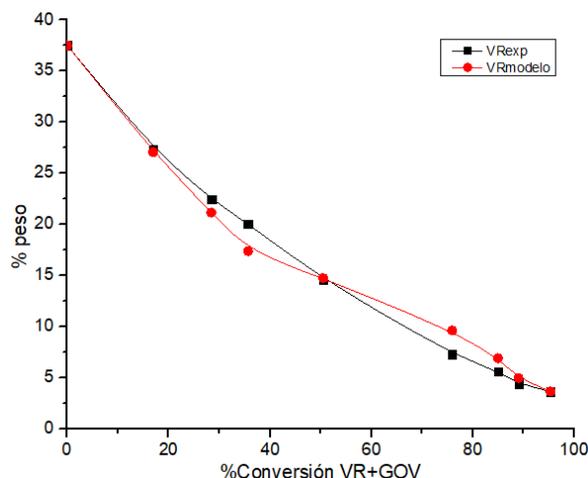


Figura 8.16. Perfil de concentración del lump VR.

8.5.2 Gasóleo de Vacío (GOV)

Por otra parte, el comportamiento del gasóleo de vacío es un consumo hacia sólidos (k_{17}) y nafta (k_{11}), dicho consumo involucra a la reacciones térmica y catalítica, la térmica debido a que en dicho corte existen componentes asfálténicos que aún pueden poseer cadenas alquílicas y una pequeña parte son separadas del asfalteno, el efecto catalítico involucra saturación, isomerización, ciclación, aromatización, HDS, HDNO, HDM, HDO, etc., con las hidrogenaciones disminuye el número de anillos aromáticos que después son susceptibles de romperse. A partir de 75% de conversión el consumo de GOV es menor asociándolo a la presencia de especies con carácter menos aromático.

Se ha asociado el comportamiento catalítico de VR y GOV a que la parte asfálténica sufre cambios estructurales durante la reacción [13],[50],[119]. En el trabajo de tesis doctoral de Ortiz [113], se realizó el estudio de la evolución de la estructura alquílica de los asfaltenos en hidrodesintegración catalítica en un rango de tiempo de 0 a 11h (donde a partir de 8h se llega a una conversión de residuo de vacío mayor al 50%), de este estudio se concluye que hay un cambio en la estructura asociado a la separación de las cadenas alquílicas y además que el catalizador es capaz de abrir los anillos poliaromáticos, esto apoya nuestra suposición de la existencia de un cambio en la estructura aromática a lo largo de la reacción y además la posible apertura de la estructura asfálténica, tal apertura conlleva la formación de especies de menor tamaño y con una relación H/C mayor mismas que son responsables de la estabilización del consumo de ambos lumps (VR y GOV) a conversiones mayores a 70%.

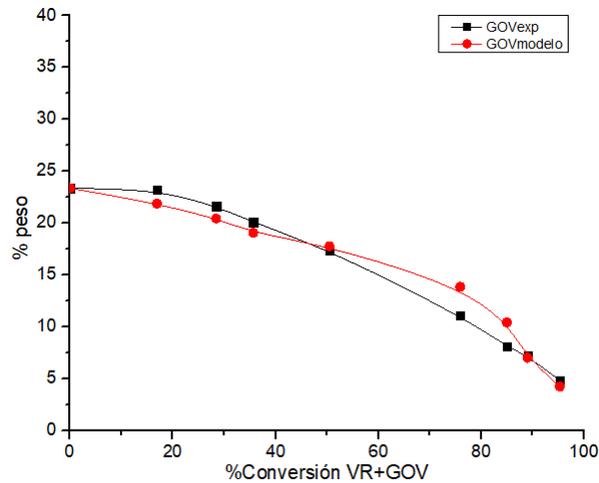


Figura 8.17. Perfil de concentración del lump GOV.

Hasta ahora el residuo de vacío y el gasóleo de vacío pueden ser considerados como reactivos principales pues al presentar un consumo importante se transforman en fracciones más ligeras pudiendo seguir un mecanismo de reacción paralelo y consecutivo.

8.5.3 Gasóleo (GO)

A través del tiempo el GO primero aumenta su concentración y después se consume; entonces tiene el comportamiento de un intermediario en la reacción. A bajas conversiones de VR+GOV existe una producción del GO; simultáneamente se consume para formar querosina (k_3) y nafta (k_{14}). Inicialmente, se produce más GO del que se consume y a partir del 75%, la conversión de VR+GOV es menor; pero la producción de KE y NAF se mantiene; el efecto total es un descenso en el % de GO. Ver Figura 8.18.

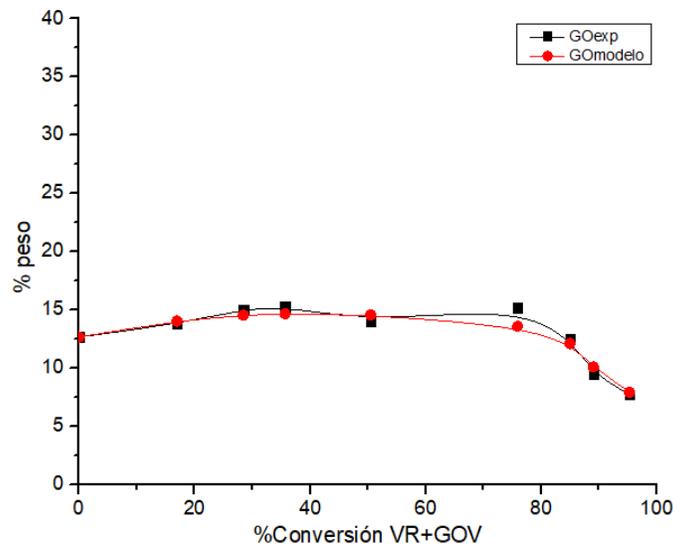


Figura 8.18. Perfil de concentración del lump GO.

8.5.4 Querosina (KE)

La KE, es producida principalmente por el consumo del GO (k_3) y con ligera aportación de VR, al igual que el gasóleo GO sufre un consumo, sin embargo, este es hacia nafta (k_4); por tanto, también es un reactivo intermediario, la caída en el % en peso de KE se presenta a partir del 85% de conversión (Figura 8.19). En este punto dado que la concentración de GO y VR ya son pequeñas, se disminuye la producción de KE. Este mismo comportamiento ocurre con la nafta.

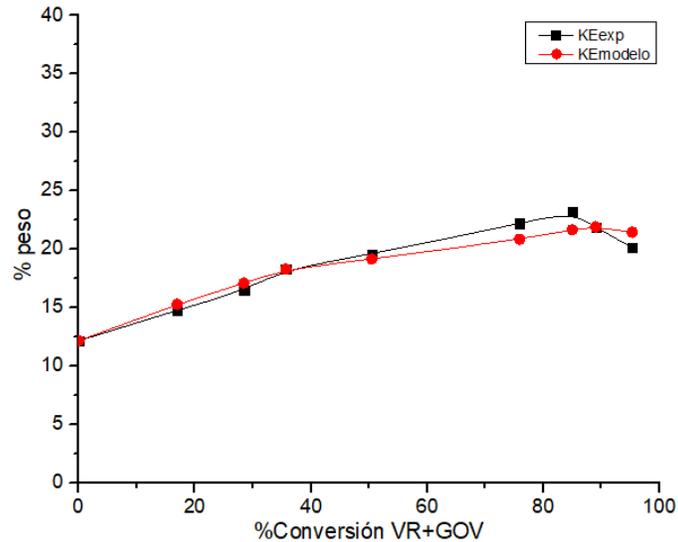


Figura 8.19. Perfil de concentración del lump KE.

8.5.5 Nafta (NAP)

La nafta NAP presenta una tendencia ascendente. Lo que indica que es un producto que se acumula. NAP se forma a partir de VR, GOV, GO y KE, a conversiones altas la producción permanece constante (Figura 8.20). Con condiciones de operación severas de reacción (tiempos largos o temperaturas altas) este producto puede sufrir craqueo y formar gases. Del ajuste obtenido se observó un consumo hacia gas (existe k_5) que, si bien no es claramente observado en el balance de masa, el estancamiento de producción de NAP a altos valores de conversión puede asociarse a este evento y quizá se observaría el descenso si se operara más tiempo.

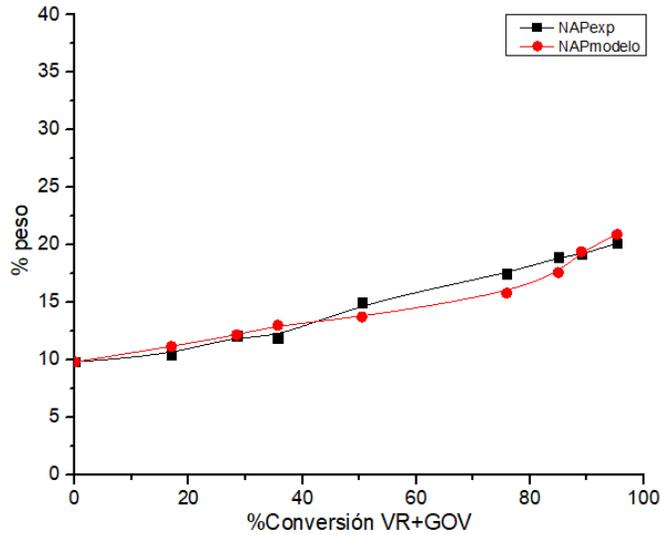


Figura 8.20. Perfil de concentración del lump NAP.

8.5.6 Formación de Gas (GAS)

Finalmente, el gas no presenta consumo alguno, es un producto terminal y solo se acumula. Con conversiones de 0 a 50% la producción aumenta hasta un 10% en peso, esta etapa es posiblemente debida al desprendimiento de alguna cadena de saturados en los compuestos tipo asfalteno. A partir del 75% de conversión la producción aumenta considerablemente, esto es gracias a que a valores de conversión mayores (tiempos de reacción largos) los cortes ligeros también reaccionan; por lo que el gas puede ser producto directo del craqueo de alcanos, olefinas, etc., Figura 8.21.

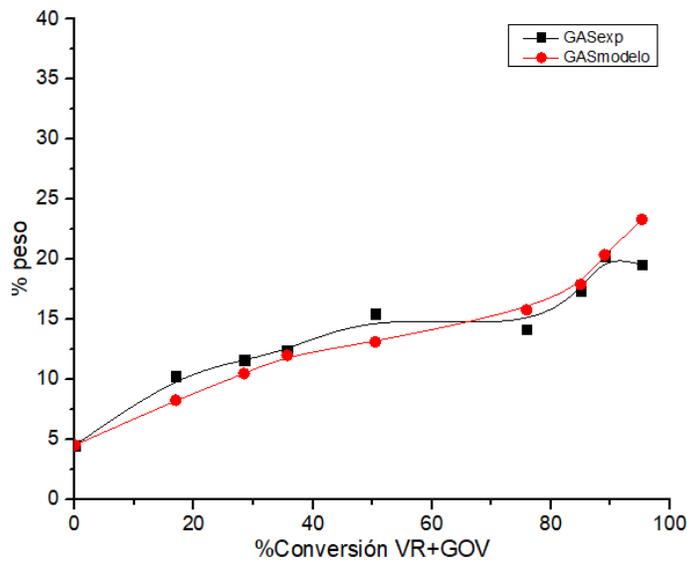


Figura 8.21. Perfil de concentración del lump GAS.

8.5.7 Sólidos (S)

La tendencia del sólido al igual que la del gas presenta un aumento continuo con el tiempo de reacción, el modelo predice un aumento monótonico del % en peso con el tiempo (Figura 8.22). La mayor desviación entre el modelo y los datos experimentales se presenta en los primeros valores de conversión (en % peso para conversiones de 0 al 35 de VR+GOV) su tendencia es una producción menor a la esperada. Con valores mayores al rango anterior, la producción de sólidos aumenta. A partir del 50% de conversión el ajuste mejora bastante. El comportamiento sugiere que hay dos mecanismos asociados a la conversión VR+GOV. En la primera parte existe un periodo de inducción donde está ocurriendo el hidrocrackeo de las moléculas asfálticas en las cadenas (esencialmente alquílicas) fuera de la parte aromática de la estructura alquílica; esas cadenas aparecen en diferentes cortes. Al perder sus cadenas el peso molecular baja y tenemos que pasan a la fracción GOV. Los análisis del comportamiento de los otros lumps señalan que en estas moléculas asfálticas todavía quedan algunas cadenas. El periodo de inducción se presenta porque la estabilidad de las micelas se va perdiendo poco a poco y la desestabilización del mayor número de moléculas asfálticas, que lleva a la formación de sólidos, ocurre aproximadamente a la conversión VR+GOV de 30%. A partir de ese momento el sólido precipita y se tiene una disminución del rendimiento líquido, que es irreversible. Es importante señalar que las propiedades hidrogenates del catalizador influyen en que haya menos coque; pero como se recordara en la tesis experimental no se analizó el tipo de sólido (pudieran ser como son los carbenos y carboides) y por lo tanto no podemos decir nada al respecto. A partir del 75% de conversión también se involucra la disminución de la actividad catalítica, causada por el envenenamiento del catalizador como consecuencia de la fuerte interacción de la superficie catalítica con especies de carácter más aromático (su presencia es asociada a la tendencia de la estabilización del consumo de VR y GOV) o con sedimentos y por ello, tanto sólidos como gases aumentan notoriamente a estos valores de conversión.

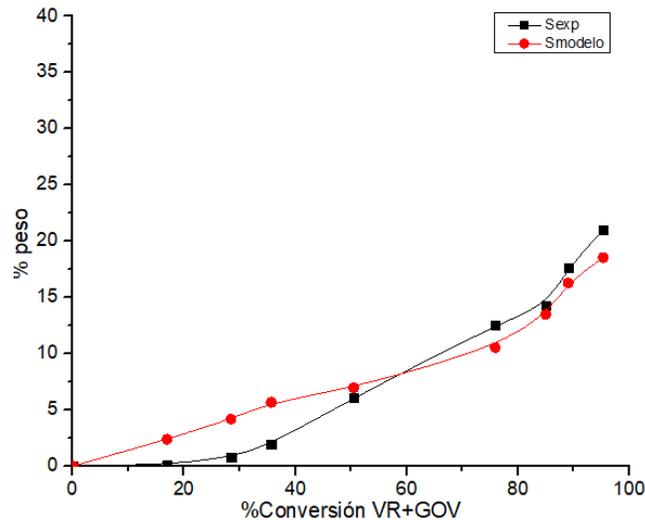


Figura 8.22 Perfil de concentración del lump S.

En cuanto al comportamiento general del sistema de reacción con las consideraciones realizadas, la reacción que contribuye en mayor medida a la obtención de sólidos es el consumo de gasóleo de vacío.

8.5.8 Estudio de los Rendimientos

En la Figura 8.23 se presenta el perfil del rendimiento de cada corte respecto a la conversión de los principales reactivos (VR y GOV), podemos observar que el rendimiento de gasóleo presenta una disminución notoria que se ve reflejada en la producción de querosina y nafta, llegando a rendimientos negativos debido a que también es un reactivo importante, el rendimiento de querosina sufre una disminución debido a que también actúa como reactivo intermediario, en ambos cortes la disminución del rendimiento es notoria a conversiones de 75% de VR+GOV, en donde el tiempo de reacción es mayor a 7.5 h, condición suficiente para que los cortes un poco más ligeros comiencen a reaccionar, tanto el sólido como gas y nafta presentan rendimientos positivos pues son productos a lo largo de la reacción, la nafta no presenta la misma tendencia en aumento que el gas o sólido, sólo presenta un ligero aumento porque también actúa como reactivo intermediario.

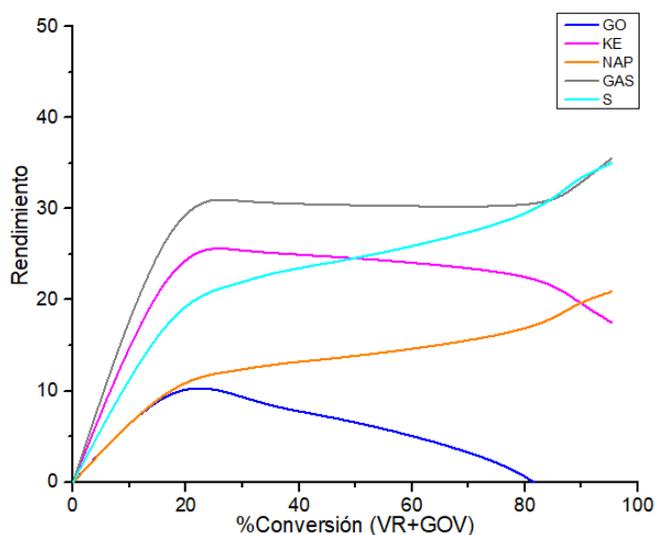


Figura 8.23. Perfil del rendimiento de los lumps.

8.5.9 Validación de las constantes de reacción

Para la validación de las constantes obtenidas que representan el esquema general propuesto, se realizó la búsqueda de datos experimentales con el requisito de que se reportaran datos sobre destilados, gases y, muy importante por el objetivo de este trabajo, sólidos. Adicionalmente, es necesario que el catalizador sea parecido al usado aquí, catalizador másico de molibdeno. Solamente se encontraron los datos reportados por Martínez G, H. y col. [120], donde se trabajó el hidro craqueo de crudo Maya a 1400psi de H_2 , 390, 400 y 410°C y 300ppm de Mo en un reactor Slurry a los tiempos 2, 4 y 8 h. Notese que existe una diferencia en las temperaturas y presión de operación, pues las condiciones a las que se trabajaron para obtener el esquema general junto con las constantes en el

presente trabajo son 400°C, 800psi de H₂. Adicionalmente en la cantidad de catalizador (1000ppm de Mo). A pesar de esas diferencias y ante la falta de datos publicados al respecto, se buscará hacer la comparación pedida. Se trabajará de la siguiente manera: a) Únicamente como referencia, se presenta el resultado último de los ajustes de este trabajo contra los datos experimentales del corte en analisis. b) Se realiza el ajuste del esquema de reacción con los datos experimentales del artículo nuevo. A continuación se presentan los resultados:

Residuo de vacío (VR).

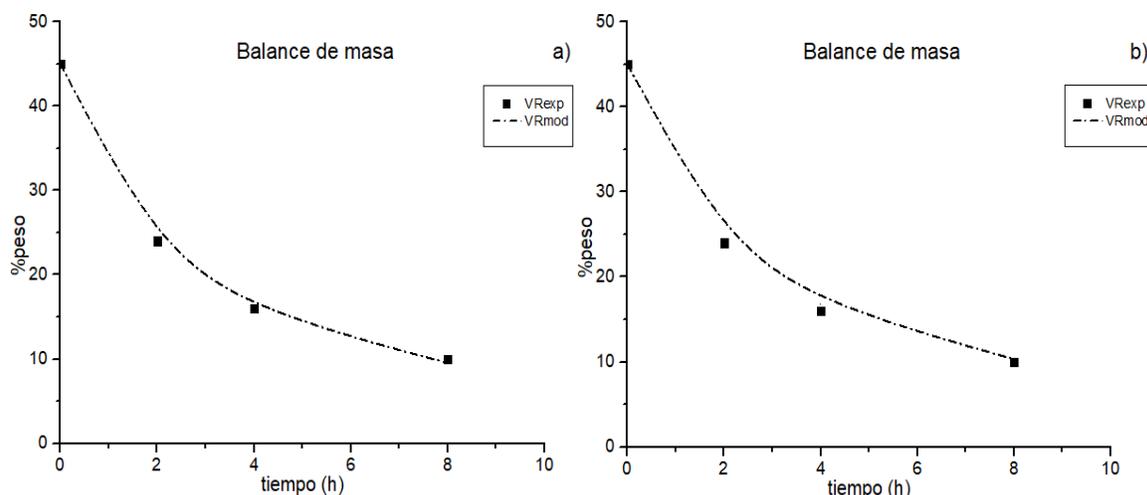


Figura 8.24. Balance de masa VR. a) con valores de constantes del esquema general propuesto, b) con nuevos valores de constantes ajustados por el programa.

Para el caso de VR, se puede observar en la Figura 8.24a que el ajuste del modelo describe la tendencia de los valores experimentales. Además, se considera un buen ajuste a pesar de la diferencia de condiciones, en la Figura 8.24b se muestra el ajuste del modelo a nuevos valores de constantes de reacción, al obtener un nuevo mínimo, se muestra que el esquema de reacción propuesto es adecuado para describir los cambios en este corte pero vemos un desplazamiento positivo de la curva, por lo que los nuevos valores de las constantes difieren de los iniciales.

Tabla 8.9. Constantes de reacción lump VR.

Constantes	Valores k del esquema propuesto	Valores nuevos ajustados por el programa
VR-GOV k ₁	0.000154085688106	0.00225847
VR-GAS k ₆	0.003511562502682	0.000880977
VR-NAP k ₇	0.000772928091106	0.002503171
VR-KE k ₈	0.002907543648459	2.23286E-06
VR-GO k ₉	0.001855440432403	0.001191484
VR-S k ₁₆	0.001106754103581	0.002484548

Gasóleo de Vacío (GOV).

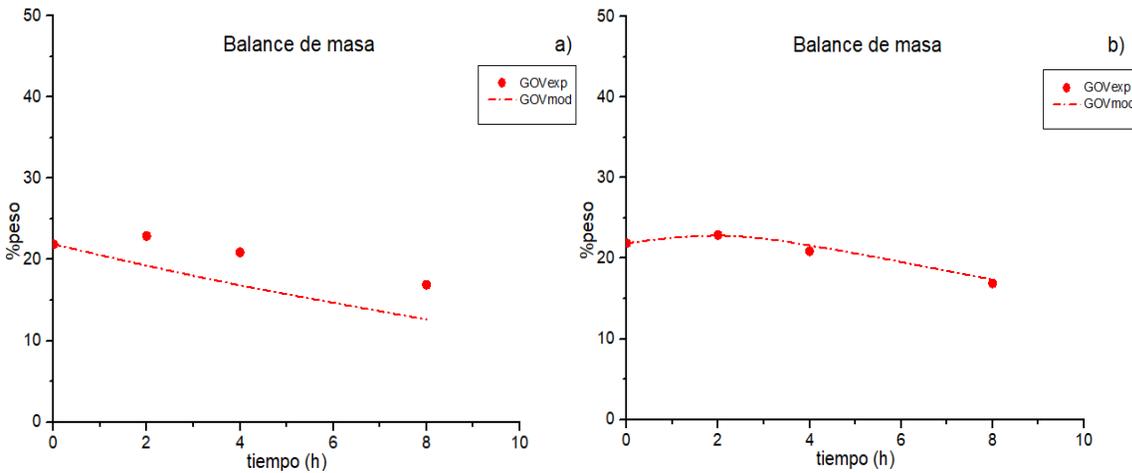


Figura 8.25. Balance de masa GOV. a) con valores de constantes del esquema general propuesto, b) con nuevos valores de constantes ajustados por el programa.

Para el caso de GOV, se puede observar en la Figura 8.25a que existe diferencia entre los datos experimentales y el ajuste obtenido por el modelo con los valores de las constantes anteriores, se observa que las predicciones anteriores siguen la misma tendencia de consumo a través del tiempo. El modelo predice un menor consumo de GOV contra lo que realmente se obtiene. Ahora probamos nuestro esquema de reacción, el nuevo ajuste modifica las constantes de reacción y observamos en la Figura 8.25b que el ajuste mejora bastante. En la Tabla 8.10 se muestran las constantes obtenidas con el ajuste. El GOV tiene ahora un consumo principalmente a queroseno, eliminando el consumo hacia sólidos y hacia nafta como originalmente se propuso, y el valor de la constante k_1 que produce GOV a partir de VR es mayor que el valor propuesto.

Tabla 8.10. Constantes de reacción lump GOV.

Constantes	Valores k del esquema propuesto	Valores nuevos ajustados por el programa
VR-GOV k_1	0.000154085688106	0.00225847
GOV-GO k_2	0.000000000000023	3.8E-14
GOV-GAS k_{10}	0.000000000000023	1.85E-13
GOV-NAP k_{11}	0.017428018102435	7.12E-12
GOV-KE k_{12}	0.000000000539528	0.076109831
GOV-S k_{17}	0.05499999970683	3.10484E-10

Gasóleo (GO).

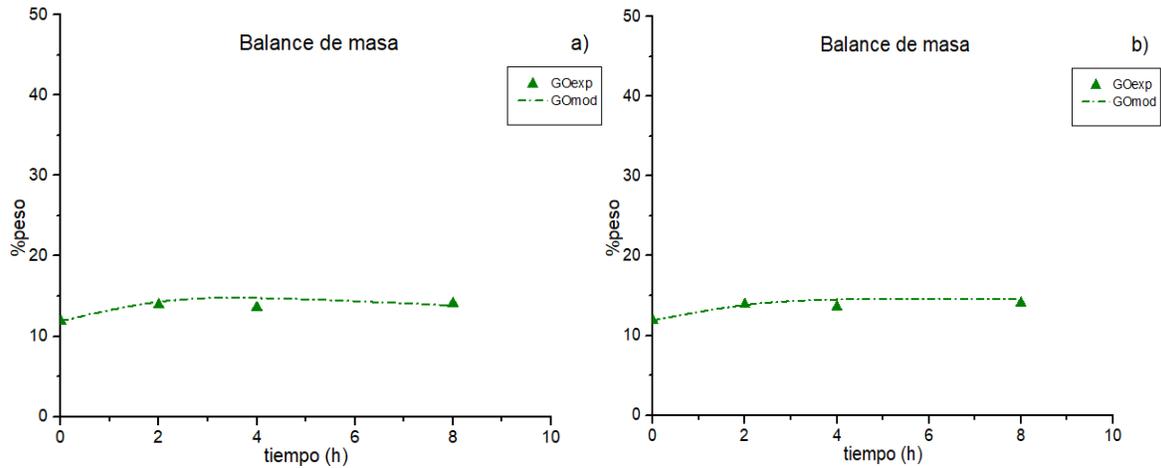


Figura 8.26. Balance de masa GO. a) con valores de constantes del esquema general propuesto, b) con nuevos valores de constantes ajustados por el programa.

En el caso de GO, el comportamiento en ambos ajustes (Figura 8.26a y 8.26b) es muy similar, pudiendo concluir que el esquema propuesto describe el comportamiento de GO. Al realizar el ajuste, en la Tabla 8.11 se presentan los valores obtenidos en donde se descarta la reacción de obtención de nafta y el GO sólo se consume hacia KE, es importante resaltar que, en efecto, el nuevo valor de las constantes debe ser analizado para saber si se encuentra en un mínimo local o global dentro de los rangos de perturbación empleados. También resulta que la diferencia de condiciones de reacción, incide en que la constante de producción de GO a partir de VR disminuyó.

Tabla 8.11. Constantes de reacción lump GO.

Constantes	Valores k del esquema propuesto	Valores nuevos ajustados por el programa
GOV-GO k ₂	0.0000000000000023	3.8E-14
GO-KE k ₃	0.03139664874148	0.015431139
VR-GO k ₉	0.001855440432403	0.001191484
GO-GAS k ₁₃	0.0000000000000023	2.4E-14
GO-NAP k ₁₄	0.007067136562533	2.3E-14
GO-S k ₁₈	0	0

Queroseno (KE).

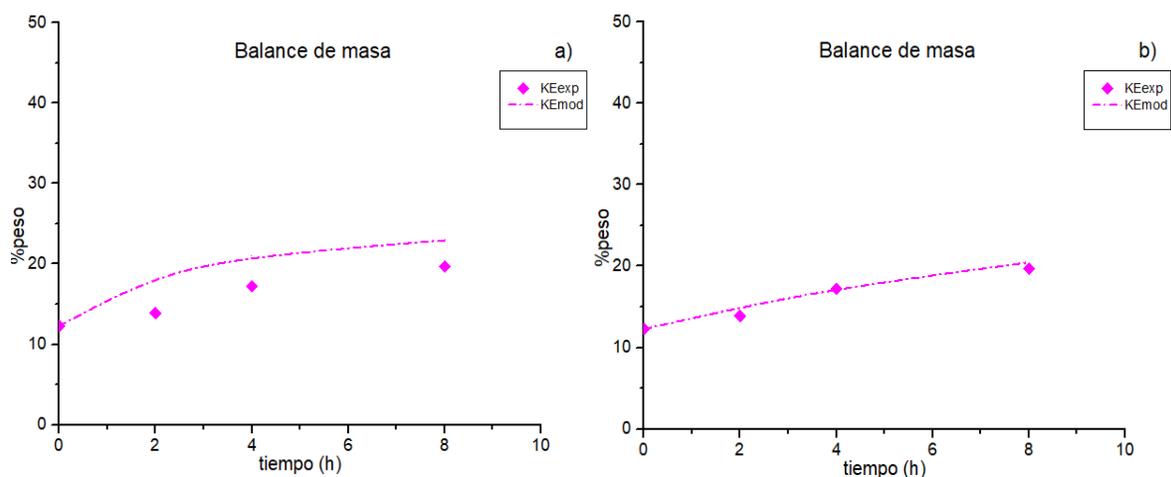


Figura 8.27. Balance de masa KE. a) con valores de constantes del esquema general propuesto, b) con nuevos valores de constantes ajustados por el programa.

En el caso de KE, en la Figura 8.27a, resaltamos que aún con las diferentes condiciones de operación, la tendencia experimental se describe; el cambio en las condiciones de operación causa una aparente menor producción. Esto no es fácil de explicar porque se tienen dos efectos: 1) Una menor cantidad de catalizador y 2) una menor temperatura. En la Figura 8.27b, con el nuevo ajuste, se obtienen diferentes valores de las constantes, véase Tabla 8.12, en donde se aprecia la menor cantidad de KE se debe a que aumenta la reacción de formación de naftas (KE-NAP) y al mismo tiempo se forma menos queroseno a partir del gasóleo (GO-KE).

Tabla 8.12. Constantes de reacción lump KE.

Constantes	Valores k del esquema propuesto	Valores nuevos ajustados por el programa
GO-KE k ₃	0.03139664874148	0.015431139
KE-NAP k ₄	0.018408689558793	0.048056467
VR-KE k ₈	0.002907543648459	2.23286E-06
GOV-KE k ₁₂	0.000000000539528	0.076109831
KE-GAS k ₁₅	0.000000000000023	3.5397E-10
KE-S k ₁₉	0	0

Nafta (NAP).

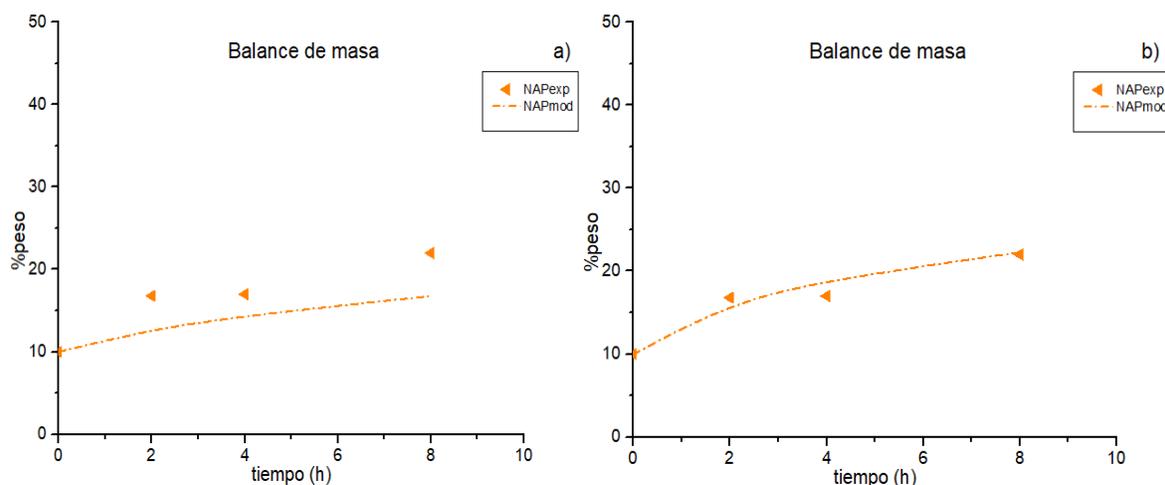


Figura 8.28. Balance de masa NAP. a) con valores de constantes del esquema general propuesto, b) con nuevos valores de constantes ajustados por el programa.

En el caso de NAP, en el ajuste obtenido con las constantes anteriores, se predice adecuadamente el comportamiento experimental (a otras condiciones) de NAP. La NAP tiene un comportamiento como intermediario de reacción. La mayor cantidad de NAP (Figura 8.28a) se asocia a un aumento de un poco más del doble en el coeficiente cinético KE-NAP, también existe una pequeña contribución de VR (k_4 y k_7 respectivamente). Se puede decir que a pesar de que hay menor cantidad de catalizador y por ende disminución en la hidrogenación, la hidrogenación favorece a la formación de NAP por los cortes VR y KE. En la Figura 8.28b, se muestran los resultados del esquema propuesto a los resultados del otro trabajo. Esto muestra que el esquema sigue siendo adecuado.

Tabla 8.13. Constantes de reacción lump NAP.

Constantes	Valores k del esquema propuesto	Valores nuevos ajustados por el programa
KE-NAP k_4	0.018408689558793	0.048056467
NAP-GAS k_5	0.017740157136117	0.024393484
VR-NAP k_7	0.000772928091106	0.002503171
GOV-NAP k_{11}	0.017428018102435	7.12E-12
GO-NAP k_{14}	0.007067136562533	2.3E-14
NAP-S k_{20}	0	0

Gas (GAS).

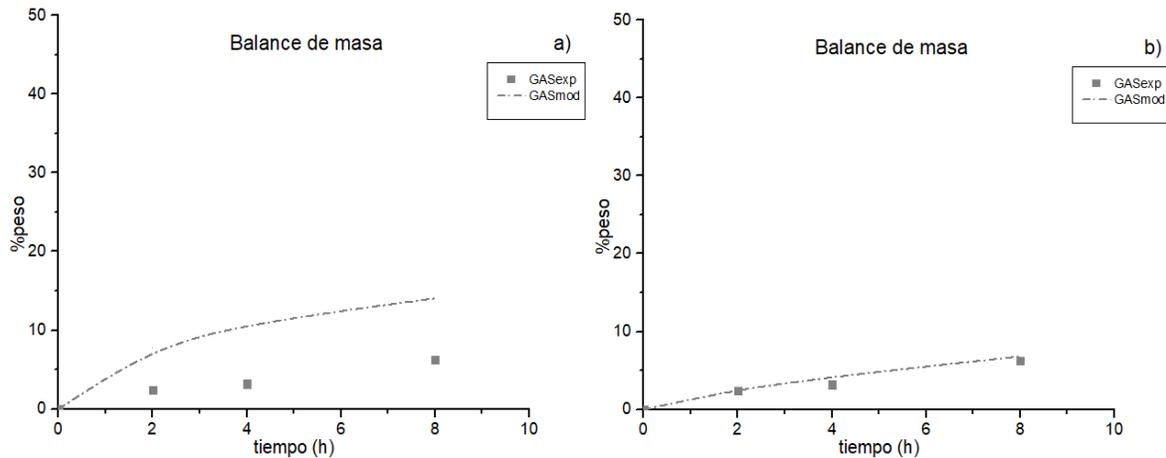


Figura 8.29. Balance de masa GAS. a) con valores de constantes del esquema general propuesto, b) con nuevos valores de constantes ajustados por el programa.

En el caso del GAS, de manera similar al KE, el comportamiento predicho por los coeficientes de otras condiciones de operación con los valores experimentales es mayor. Primeramente, se piensa es por la presión de hidrógeno en la que se trabajaron los datos experimentales, donde es de 1400psi contra los 800psi a los que se obtuvieron los valores de las constantes, a pesar de que se trabajó en un pseudo orden, un exceso de hidrógeno inhabilita los radicales libres que pueden dar paso a la formación de gas. En la Tabla 8.14 se muestran las constantes en donde el gas se obtiene del consumo de NAP y VR como en el esquema propuesto, con valores menores a los propuestos para ajustar mejor el modelo (Figura 8.29b).

Tabla 8.14. Constantes de reacción lump GAS.

Constantes	Valores k	Valores ajustados
NAP-GAS k ₅	0.017740157136117	0.024393484
VR-GAS k ₆	0.003511562502682	0.000880977
GOV-GAS k ₁₀	0.000000000000023	1.85E-13
GO-GAS k ₁₃	0.000000000000023	2.4E-14
KE-GAS k ₁₅	0.000000000000023	3.5397E-10
GAS-S k ₂₁	0	0

Sólidos (S).

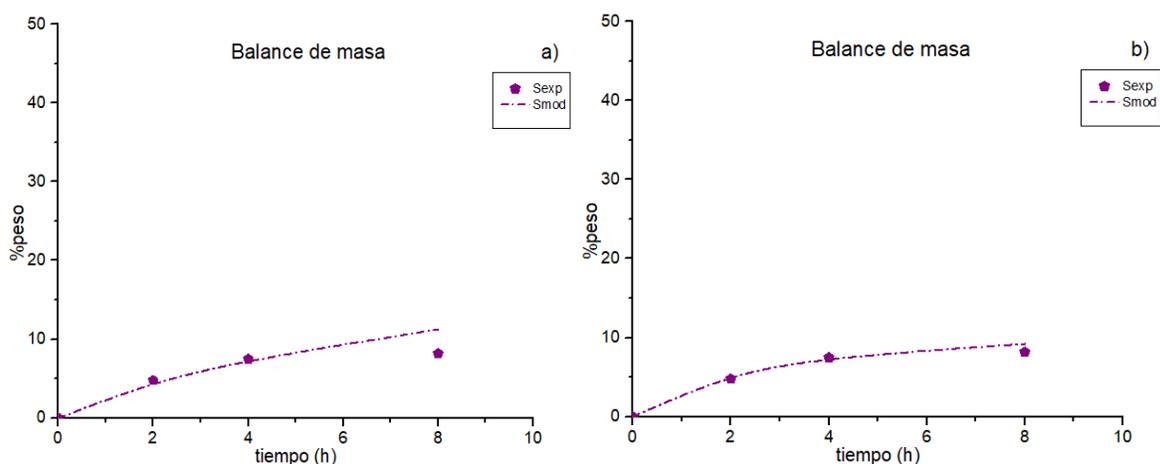


Figura 8.30. Balance de masa S. a) con valores de constantes del esquema general propuesto, b) con nuevos valores de constantes ajustados por el programa.

En el caso de S, en el ajuste con los valores de constantes propuestos existe un ajuste casi exacto, difiriendo en el punto donde la conversión es mayor, pues el modelo predice mayor cantidad de sólidos en dicho punto, esta diferencia puede asociarse a la presión de hidrógeno, si el sistema es expuesto a mayor cantidad de hidrógeno, la precipitación de asfaltenos tiende a disminuir por la inhibición de las reacciones de los radicales libres, el nuevo ajuste se muestra en la Figura 8.30b, en la Tabla 8.15 se muestran los nuevos valores de las constantes y podemos observar que la producción de sólidos a partir de GOV ya no contribuye, dejando sólo la producción a partir de VR.

Tabla 8.15. Constantes de reacción lump S.

Constantes	Valores k del esquema propuesto	Valores nuevos ajustados por el programa
RV-S k ₁₆	0.001106754103581	0.002484548
GOV-S k ₁₇	0.054999999970683	3.10484E-10
GO-S k ₁₈	0	0
KE-S k ₁₉	0	0
NAP-S k ₂₀	0	0
GAS-S k ₂₁	0	0

Con el ejercicio anterior, se demuestra que el esquema de reacción propuesto puede describir un sistema con condiciones de operación muy distintas (300ppm de Mo como catalizador, 390°C y 1400psi de H₂) contra las que se utilizaron en el desarrollo de este esquema (1000ppm de Mo, 400°C y 800psi de H₂), naturalmente, por la diferencia entre las condiciones, fue necesario realizar un nuevo ajuste. En general, se tiene que una menor concentración de catalizador se traduce en una disminución del efecto catalítico, en

especial la reacción hidrogenación, un aumento en la presión puede compensar la condición anterior y por ello la disminución en la producción de gases. Finalmente, un cambio de temperatura afecta la velocidad de reacción. Con su aumento crecen las reacciones de hidrocraqueo, y existe una temperatura en la cual ese será el efecto predominante. Sin dejar de lado el efecto que tiene sobre los asfaltenos, al aumentar la temperatura, es más probable la desestabilización de estos y por ende mayor cantidad de sólidos.

Entonces, el esquema de reacción propuesto se puede considerar una muy buena aproximación pues todos los ajustes con las nuevas condiciones de operación son adecuados y lógicos. Los datos ajustados todavía deben ser analizados para identificar si se obtuvo un mínimo local o global. Por la naturaleza del sistema, sabemos que presentará gran cantidad de mínimos, para las otras temperaturas trabajadas, 400 y 410°C. Los ajustes ya no fueron adecuados a 410°C, es muy posible que la aportación del mecanismo de craqueo ya tenga una gran contribución. Con estos resultados es posible concluir que hasta la temperatura de 400°C, el esquema es adecuado y si T es mayor a 400° el esquema propuesto es una buena aproximación.

9. Conclusiones

Generales.

El estudio del mejoramiento de crudo pesado es una rama importante en la ingeniería química que permite la obtención de productos de alto valor agregado a partir de moléculas que lo constituyen; para un mejor aprovechamiento de la materia prima con estructura compleja se requiere el procesamiento de los asfaltenos y otras moléculas pesadas. Existe una amplia variedad de compuestos en el crudo pesado por lo que se presentan múltiples reacciones que pueden ocurrir paralela y/o consecutivamente, pero como paso antecedente se requiere conocer cuál es la cinética del proceso. El estudio cinético además de ser la base en el diseño del reactor es la base del conocimiento del curso de la reacción de donde se puede obtener información importante como selectividad y rendimiento y a partir de ello profundizar el conocimiento del comportamiento del sistema; requiere del establecimiento del esquema de reacción y con el esquema correcto se puede seguir con la obtención de los coeficientes cinéticos.

La elección de un esquema correcto parte del uso de diversas posibilidades, el enfoque de lumping es una alternativa útil (en nuestro caso que incluye numerosos compuestos y la gran mayoría de ellos desconocidos) para el estudio cinético debido a que simplifica la matemática del sistema de ecuaciones diferenciales y aporta un conocimiento generalizado agrupando compuestos afines y así poder considerarlos como uno solo. La determinación de los lumps dependerá de con qué datos experimentales se cuenta y además de cuan detallado se requieren los resultados; sin embargo, se debe tomar en cuenta que el número de lumps a utilizar debe ser mayor a un mínimo (nuestra estimación es 4); porque utilizar menos lumps no da información valiosa sobre el sistema, pero no tan grande que la matemática del sistema incremente su dificultad, pues se tendrá mayor cantidad de constantes de reacción disponibles a optimizar además si se considera reversibilidad es un aumento drástico en la cantidad de las mismas, lo que puede necesitar el uso de herramientas matemáticas más sofisticadas

Ya con el esquema de reacción, el estudio cinético permite obtener información importante como selectividad y rendimiento, y profundizar en el conocimiento del comportamiento del sistema a través de los coeficientes cinéticos ajustados.

El estudio de los coeficientes que obtuvimos nos permite establecer las siguientes conclusiones:

- Es importante analizar los resultados matemáticos obtenidos antes de proceder al análisis de sensibilidad, con el fin de que describan la realidad física, pues no debemos olvidar que el software llega al mejor ajuste con criterios puramente numéricos; sin embargo y como puede observarse en la sección de análisis de resultados, no se puede obtener un resultado que no describa el comportamiento físico del cual se tiene conocimiento, por ello se introdujeron diversas restricciones al software.
- Al realizar un ajuste de un modelo matemático con datos experimentales es necesario respaldar los resultados con un análisis de sensibilidad a los parámetros optimizados, en caso contrario, no se puede asegurar la confiabilidad del resultado reportado, aunque estos describan la física del sistema, los valores obtenidos pueden no ser los óptimos.

- Los valores de las constantes de reacción obtenidos representan el trayecto de cada reacción correspondiente y aportan información importante (como selectividad) sobre la producción de cada lump a las condiciones de reacción a las que fueron determinados.
- La inclusión del lump asociado a los sólidos en el estudio cinético de mejoramiento de crudo aporta mayor confiabilidad a la interpretación de los datos experimentales ya que nos permite correlacionarlo o determinar si existe cierta influencia hacia los lumps que son típicamente estudiados.

Particulares.

- A las condiciones de trabajo (4 h de reacción, $T=400^{\circ}\text{C}$) con las que se obtuvieron los datos experimentales de la tesis de licenciatura de Héctor Martínez “Modelado cinético para la hidrodeseintegración de crudo Maya en sistemas de lecho disperso usando el método de mezclas continuas”, se llegó a una conversión de aproximadamente 30% de residuo de vacío y gasóleo de vacío. Además se obtienen rendimientos altos hacia productos deseados, destilados ligeros y rendimientos bajos de productos no deseados, gases y sólidos.
- El VR está involucrado en la producción de todos los otros lumps, presentando mayor selectividad hacia gas y menor selectividad hacia GOV.
- El GOV se consume hacia sólidos y nafta, este comportamiento puede estar asociado principalmente a la desestabilización de las micelas asfálticas.
- A lo largo de la reacción, los asfaltenos (compuestos principales de VR y GOV) cambian su estructura y podrían fungir como reactivo para la obtención de compuestos con mayor relación H/C, este cambio afecta la reactividad de VR y GOV, pues a las condiciones de experimentación no se logra su consumo total, estos reactivos son considerados como reactivos limitantes ya que su composición está constituida de especies que pueden reaccionar dando como productos: destilados ligeros, gases y sólidos.
- El GO actúa como reactivo intermediario, presentando una producción a los primeros valores de conversión asociada al consumo de VR, sin embargo a partir de un 35% de conversión se presenta un ligero consumo que aumenta al aumentar la conversión, asociado a la producción de querosina y nafta.
- La KE presenta un comportamiento de reactivo intermediario, inicialmente con una tendencia positiva asociada al consumo de gasóleo y residuo de vacío, pero a conversiones mayores del 80% presenta una tendencia negativa asociada al consumo hacia nafta.
- El comportamiento de NAP presenta siempre una producción asociada al consumo de los lumps VR, GOV, GO y KE, sin embargo, a conversiones mayores a 80% esta tendencia parece sufrir una disminución-estancamiento, esto se asocia al consumo hacia gas.
- Por otra parte, el gas a lo largo de la reacción es, inicialmente, producido por VR y NAP, a bajos valores de conversión su producción es muy poca este proceso puede asociarse al desprendimiento de las cadenas alquílicas de las micelas asfálticas además de las reacciones de la parte no asfáltica del residuo (craqueo, alquilación, hidrogenación, etc), a partir del 75% de conversión, la producción aumenta considerablemente, pudiendo ser consecuencia de diversos aspectos:

reacciones de compuestos presentes en la nafta, desestabilización de la micela y además, de la presencia de especies de alto peso molecular que actúan como veneno hacia el catalizador, disminuyendo la actividad catalítica.

- El comportamiento de los sólidos presenta una producción al igual que el gas a lo largo de la reacción, en los primeros valores de conversión puede apreciarse un ajuste débil de los datos experimentales que no es un crecimiento lineal como lo predice el modelo, la razón es que se presenta un retraso en la precipitación de los mismos debido a un tiempo de inducción asociado a la desestabilización de las micelas a bajas conversiones de VR+GOV. Después del punto de precipitación y cuando avanza la reacción, la producción de sólidos aumenta con el consumo de VR y GOV, lumps que contienen moléculas de alto peso molecular que actúan como precursores de sólidos. Los sólidos pueden obtenerse por precipitación de asfaltenos o como coque, de este último sus precursores pueden ser asfaltenos, carbenos o carboides.

Se deja a consideración lo siguiente:

Repetir la reacción de mejoramiento de crudo Maya y estudiar detalladamente la fase sólida obtenida, con el fin de poder incrementar el detalle en la interpretación de la participación de los sólidos en el medio.

Estudiar el mejoramiento de crudo pesado con el catalizador de hierro soportado en negro de humo.

10. Referencias

- [1] "Balance Nacional de Energía | Secretaría de Energía | Gobierno | gob.mx." <https://www.gob.mx/sener/documentos/balance-nacional-de-energia> (accessed Nov. 20, 2020).
- [2] S. Chopra, L. R. Lines, D. R. Schmitt, and M. L. Batzle, *Heavy Oils: Reservoir Characterization and Production Monitoring*, no. 13. 2010.
- [3] "SEMARNAT." http://dgeiawf.semarnat.gob.mx:8080/ibi_apps/WFServlet?IBIF_ex=D3_R_AIRE01_03&IBIC_user=dgeia_mce&l (accessed Nov. 20, 2020).
- [4] J. G. Speight, *The Chemistry and Technology of Petroleum*. 2014.
- [5] B. P. Tissot and D. H. Welte, *Petroleum Formation and Occurrence*. Springer Berlin Heidelberg, 1978.
- [6] J. G. Speight, "Asphaltenes and the structure of petroleum," *Oil Gas Sci. Technol.*, vol. 59, no. 5, pp. 467–477, 1998, [Online]. Available: https://ogst.ifpenergiesnouvelles.fr/articles/ogst/pdf/2004/05/speight1_vol59n5.pdf.
- [7] A. Demirbas and O. Taylan, "Removing of resins from crude oils," *Pet. Sci. Technol.*, vol. 34, no. 8, pp. 771–777, 2016, doi: 10.1080/10916466.2016.1163397.
- [8] M. T. Gómez *et al.*, "Inestabilidad de muestras obtenidas durante la hidrodesintegración de residuos del petróleo," *Rev. la Soc. Química México*, vol. 47, no. 4, pp. 307–312, 2003.
- [9] M. S. Rana, V. Sámano, J. Ancheyta, and J. A. I. Diaz, "A review of recent advances on process technologies for upgrading of heavy oils and residua," *Fuel*, vol. 86, no. 9 SPEC. ISS., pp. 1216–1231, 2007, doi: 10.1016/j.fuel.2006.08.004.
- [10] I. A. Wiehe, "International Conference on Petroleum Phase Behavior and Fouling," *Energy & Fuels*, vol. 14, no. 1, pp. 1–1, Jan. 2000, doi: 10.1021/ef990205x.
- [11] J.-P. Wauquier, "Crude Oil, Petroleum products, Process Flowsheets," *Index Mundi*, 2016, [Online]. Available: <http://www.indexmundi.com/commodities/?commodity=crude-oil-west-texas-intermediate&months=120>.
- [12] "Pemex.com | Mapa de instalaciones." <https://www.pemex.com/nuestro-negocio/infraestructura/Paginas/default.aspx> (accessed Nov. 20, 2020).
- [13] "SENER | Sistema de Información Energética | Producción de petróleo crudo por activos." <http://sie.energia.gob.mx/bdiController.do?action=cuadro&cvecua=PMXB1C05> (accessed Nov. 20, 2020).
- [14] G. J. Marroquin, "Formación de sedimentos durante el hidrotreamiento catalítico de crudos pesados," Instituto Politécnico Nacional, 2007.
- [15] J. Ancheyta-Juárez *et al.*, "An exploratory study for obtaining synthetic crudes from heavy crude oils via hydrotreating," *Energy and Fuels*, vol. 15, no. 1, pp. 120–127, 2001, doi: 10.1021/ef000141m.

- [16] M. S. Rana, J. Ancheyta, S. K. Sahoo, and P. Rayo, "Carbon and metal deposition during the hydroprocessing of Maya crude oil," *Catal. Today*, vol. 220–222, pp. 97–105, 2014, doi: 10.1016/j.cattod.2013.09.030.
- [17] L. O. Alemán-Vázquez, J. L. Cano-Domínguez, and J. L. García-Gutiérrez, "Effect of tetralin, decalin and naphthalene as hydrogen donors in the upgrading of heavy oils," *Procedia Eng.*, vol. 42, pp. 532–539, 2012, doi: 10.1016/j.proeng.2012.07.445.
- [18] A. Lajous, "Declinación Y Destino Diminution Et Destinations," *Foro Int.* 59.1, pp. 189–259, 2017, doi: 10.24201/fi.v59il.2585.
- [19] I. A. Wiehe, "Process Chemistry of Petroleum Macromolecules," 2008.
- [20] N. Afanasjeva, "Conversión pirolítica de los concentrados resino-asfálticos de los crudos pesados," *Rev. ION*, vol. 27, no. 2, pp. 71–86, 2014.
- [21] H. and Van der Burgt, "Gasification - 2nd Edition," 2008. <https://www.elsevier.com/books/gasification/higman/978-0-7506-8528-3> (accessed Nov. 20, 2020).
- [22] E. Furimsky, "Characterization of cokes from fluid/flexi-coking of heavy feeds," *Fuel Process. Technol.*, vol. 67, no. 3, pp. 205–230, 2000, doi: 10.1016/S0378-3820(00)00103-X.
- [23] K. Bryden, U. Singh, M. Berg, S. Brandt, R. Schiller, and W.-C. Cheng, *Fluid Catalytic Cracking (FCC): Catalysts and Additives*. 2015.
- [24] F. Morel, S. Kressmann, V. Harlé, and S. Kasztelan, "Processes and catalysts for hydrocracking of heavy oil and residues," *Stud. Surf. Sci. Catal.*, vol. 106, pp. 1–16, 1997, doi: 10.1016/s0167-2991(97)80003-1.
- [25] E. Marafi, M., Stanislaus, A. and Furimsky, *Handbook of Spent Hydroprocessing Catalysts*. 2013.
- [26] P. R. Robinson and G. E. Dolbear, "Chapter 7 HYDROTREATING AND HYDROCRACKING: FUNDAMENTALS Hydroprocessing Units: Similarities and Differences," *Water*, pp. 177–218, 2004, [Online]. Available: <http://www.springerlink.com/index/x612423028646638.pdf>.
- [27] E. Furimsky and F. E. Massoth, "Deactivation of hydroprocessing catalysts," 1999.
- [28] E. F. ARMSTRONG, "The Reactions of Pure Hydrocarbons," *Nature*, vol. 141, no. 3568, pp. 492–493, Mar. 1938, doi: 10.1038/141492a0.
- [29] R. Chang, "Química," 2010. <https://drive.google.com/drive/u/0/folders/1UOH-ifwwPq0LL6NNNWGoQ8bZ98O0nssU> (accessed Nov. 21, 2020).
- [30] H. Pines, "The Chemistry of Catalytic Hydrocarbon Conversions - 1st Edition," 1981. <https://www.elsevier.com/books/the-chemistry-of-catalytic-hydrocarbon-conversions/pines/978-0-12-557160-9> (accessed Nov. 21, 2020).
- [31] A. Corma, A. and B. W. Wojciechowski, "The Chemistry of Catalytic Cracking," *Catal. Rev.*, vol. 27, no. 1, pp. 29–150, Jan. 1985, doi: 10.1080/01614948509342358.
- [32] D. M. Brouwer, "The Mechanism of Double-Bond Isomerization of Olefins on Solid Acids," vol. 1, no. 1, pp. 22–31, 1962.

- [33] A. BARTLETT, P., CONDON, F. and SCHNEID, "Exchanges of Halogen and Hydrogen between Organic Halides and Isoparaffins in the Presence of Aluminum Halides," vol. 66, no. 9, pp. 1531–1539, 1944.
- [34] D. Nace, "CATALYTIC CRACKING OVER CRYSTALLINE ALUMINOSILICATES," vol. 8, pp. 31–38, 1969.
- [35] D. W. Bassett and H. W. Habgood, "A gas chromatographic study of the catalytic isomerization of cyclopropane," *J. Phys. Chem.*, vol. 64, no. 6, pp. 769–773, 1960, doi: 10.1021/j100835a017.
- [36] A. Corma and B. W. Wojciechowski, "The nature of the active sites in the reactions of cumene on HY and LaY catalysts," *Can. J. Chem. Eng.*, vol. 58, no. 5, pp. 620–625, Oct. 1980, doi: 10.1002/cjce.5450580511.
- [37] G. M. Kramer, G. B. McVicker, and J. J. Ziemiak, "On the question of carbonium ions as intermediates over silica-alumina and acidic zeolites," *J. Catal.*, vol. 92, no. 2, pp. 355–363, Apr. 1985, doi: 10.1016/0021-9517(85)90269-6.
- [38] J. Ancheyta, J. and Speight, "Hydroprocessing of Heavy Oils and Residua," 2007. <https://www.routledge.com/Hydroprocessing-of-Heavy-Oils-and-Residua/Ancheyta-Speight/p/book/9780367577698> (accessed Nov. 21, 2020).
- [39] J. Ancheyta, *Modeling of Processes and Reactors for Upgrading of Heavy Petroleum*. 2013.
- [40] I. Mochida and K.-H. Choi, "Current Progress in Catalysts and Catalysis for Hydrotreating," in *Practical Advances in Petroleum Processing*, Springer New York, 2006, pp. 257–296.
- [41] M. L. Vrinat, "The kinetics of the hydrodesulfurization process - a review," *Appl. Catal.*, vol. 6, no. 2, pp. 137–158, May 1983, doi: 10.1016/0166-9834(83)80260-7.
- [42] E. Furimsky and F. E. Massoth, "Hydrodenitrogenation of petroleum," *Catal. Rev. - Sci. Eng.*, vol. 47, no. 3, pp. 297–489, 2005, doi: 10.1081/CR-200057492.
- [43] M. J. Girgis, B. C. Gates, and M. J. Girgis, "Reactivities, Reaction Networks, and Kinetics in High-Pressure Catalytic Hydroprocessing," *Ind. Eng. Chem. Res.*, vol. 30, no. 9, pp. 2021–2058, 1991, doi: 10.1021/ie00057a001.
- [44] F. Gioia and V. Lee, "Effect of Hydrogen Pressure on Catalytic Hydrodenitrogenation of Quinoline," *Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev.*, vol. 25, no. 4, pp. 918–925, 1986, doi: 10.1021/i200035a014.
- [45] T. C. Ho, "Hydrodenitrogenation Catalysis," *Catal. Rev.*, vol. 30, no. 1, pp. 117–160, 1988, doi: 10.1080/01614948808078617.
- [46] E. Furimsky, "Chemistry of Catalytic Hydrodeoxygenation," *Catal. Rev.*, vol. 25, no. 3, pp. 421–458, Aug. 1983, doi: 10.1080/01614948308078052.
- [47] J. P. Janssens, G. Elst, E. G. Schrikkema, A. D. Van Langeveld, S. T. Sie, and J. A. Moulijn, "Development of a mechanistic picture of the hydrodemetallization reaction of metallo-tetraphenylporphyrin on a molecular level," *Recl. des Trav. Chim. des Pays-Bas-Journal R. Netherlands*, vol. 115, no. 11–12, pp. 465–473, 1996, doi: 10.1002/recl.19961151104.

- [48] P. R. Robinson and G. E. Dolbear, "Hydrotreating and Hydrocracking: Fundamentals," in *Practical Advances in Petroleum Processing*, Springer New York, 2007, pp. 177–218.
- [49] J. Ancheyta, G. Centeno, F. Trejo, and G. Marroquín, "Changes in asphaltene properties during hydrotreating of heavy crudes," *Energy and Fuels*, vol. 17, no. 5, pp. 1233–1238, 2003, doi: 10.1021/ef030023+.
- [50] T. Gauthier, P. Danial-Fortain, I. Merdrignac, I. Guibard, and A. A. Quoineaud, "Studies on the evolution of asphaltene structure during hydroconversion of petroleum residues," *Catal. Today*, vol. 130, no. 2–4, pp. 429–438, 2008, doi: 10.1016/j.cattod.2007.10.005.
- [51] A. Marafi, F. Maruyama, A. Stanislaus, and E. Kam, "Multicatalyst system testing methodology for upgrading residual oils," *Ind. Eng. Chem. Res.*, vol. 47, no. 3, pp. 724–741, 2008, doi: 10.1021/ie071103u.
- [52] I. A. Wiehe, "A Solvent-Resid Phase Diagram For Tracking Resid Conversion," *Ind. Eng. Chem. Res.*, vol. 31, no. 2, pp. 530–536, 1992, doi: 10.1021/ie00002a013.
- [53] K. A. Gould and I. A. Wiehe, "Natural hydrogen donors in petroleum resids," *10th Top. Conf. Refin. Process. 2007, Held 2007 AIChE Spring Natl. Meet.*, pp. 218–228, 2007.
- [54] I. A. Wiehe, "Mitigation of the fouling by popcorn coke," *Pet. Sci. Technol.*, vol. 21, no. 3–4, pp. 673–680, 2003, doi: 10.1081/LFT-120018546.
- [55] W. G. Appleby, J. W. Gibson, and G. M. Good, "Coke formation in catalytic cracking," *Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev.*, vol. 1, no. 2, pp. 102–110, Apr. 1962, doi: 10.1021/i260002a006.
- [56] E. Furimsky, "Characterization of deposits formed on catalyst surfaces during hydrotreatment of coal-derived liquids," *Fuel Process. Technol.*, vol. 6, no. 1, pp. 1–8, 1982, doi: 10.1016/0378-3820(82)90036-4.
- [57] P. Kovacic and J. Oziomek, "p-Polyphenyl from Benzene-Lewis Acid Catalyst-Oxidant. Reaction Scope and Investigation of the Benzene-Aluminum Chloride-Cupric Chloride System," *J. Org. Chem.*, vol. 29, no. 1, pp. 100–104, Jan. 1964, doi: 10.1021/jo01024a023.
- [58] M. Meot-Ner, "Dimer cations of polycyclic aromatics. Experimental bonding energies and resonance stabilization," *J. Phys. Chem.*, vol. 84, no. 21, pp. 2724–2728, 1980, doi: 10.1021/j100458a012.
- [59] M. Guisnet and P. Magnoux, "Organic chemistry of coke formation," *Appl. Catal. A Gen.*, vol. 212, no. 1–2, pp. 83–96, 2001, doi: 10.1016/S0926-860X(00)00845-0.
- [60] R. Sahu, B. J. Song, J. S. Im, Y. P. Jeon, and C. W. Lee, "A review of recent advances in catalytic hydrocracking of heavy residues," *J. Ind. Eng. Chem.*, vol. 27, pp. 12–24, 2015, doi: 10.1016/j.jiec.2015.01.011.
- [61] M. Breyse, E. Furimsky, S. Kasztelan, M. Lacroix, and G. Perot, "Hydrogen activation by transition metal sulfides," *Catal. Rev. - Sci. Eng.*, vol. 44, no. 4, pp. 651–735, 2002, doi: 10.1081/CR-120015483.

- [62] A. V. Cugini, D. Krastman, D. V. Martello, E. F. Frommell, A. W. Wells, and G. D. Holder, "Effect of catalyst dispersion on coal liquefaction with iron catalysts," *Energy and Fuels*, vol. 8, no. 1, pp. 83–87, 1994, doi: 10.1021/ef00043a014.
- [63] K. Sakanishi, H. Taniguchi, H. U. Hasuo, and I. Mochida, "Iron-Based Catalysts Supported on Carbon Nanoparticles of Hollow Structure for Coal Liquefaction," *Ind. Eng. Chem. Res.*, vol. 36, no. 2, pp. 306–309, 1997, doi: 10.1021/ie960319l.
- [64] S. Zhang, D. Liu, W. Deng, and G. Que, "A review of slurry-phase hydrocracking heavy oil technology," *Energy and Fuels*, vol. 21, no. 6, pp. 3057–3062, 2007, doi: 10.1021/ef700253f.
- [65] W. Doehler, D. Kretschmar, ... L. M.-A. C. S., and U. 1987, "Veba-Combi-Cracking-A technology for upgrading of heavy oils and bitumen," *Am. Chem. Soc. Div. Pet. Chem. Prepr.*, vol. 32, no. 2, pp. 5–10, 1987, Accessed: Dec. 28, 2020. [Online]. Available: <https://www.osti.gov/biblio/5111250>.
- [66] U. GRAESER, G. ESCHER, R. HOLIGHAUS, and F. WENZEL, "Veba-Combi-Cracking (VCC): A proven technology for high conversion of heavy bottoms," *API, Washingt.*, pp. 1–32, 1986.
- [67] P. B. B. Khulbe Chandra P., Ranganathan Ramaswami, "Hydrocracking of heavy oils/fly ash slurries," vol. 4299, 1981.
- [68] A. E. SILVA, H. K. RHORIG, and A. R. DUFRESNE, "Canmet process going in to Montreal refinery," *Oil gas J.*, vol. 82, no. 13, 1984.
- [69] T. S. Motoharu Yasumuro, Toshiaki Okui, Noriyuki Okuyama, Masaaki Tamura, "CA2426374C - Method for hydrocracking petroleum heavy oil," 2003.
- [70] A. Matsumura, T. Kondo, S. Sato, I. Saito, and W. F. De Souza, "Hydrocracking Brazilian Marlim vacuum residue with natural limonite. Part 1 : Catalytic activity of natural limonite," *Fuel*, vol. 84, no. 4, pp. 411–416, 2005, doi: 10.1016/j.fuel.2004.09.014.
- [71] K. and C. P. Belinko and Jain, "HYDROCRACKING OF HEAVY OIL IN PRESENCE OF ULTRAFINE IRON SULPHATE United States Patent (19)," 1990.
- [72] J. W. Ward, *Design and preparation of hydrocracking catalysts*, vol. 16, no. C. 1983.
- [73] F. Luck, "A Review of Support Effects on the Activity and Selectivity of Hydrotreating Catalysts," *Bull. des Sociétés Chim. Belges*, vol. 100, no. 11–12, pp. 781–800, 1991, doi: 10.1002/bscb.19911001102.
- [74] R. Ranganathan and B. Munster, D. Denis Jean-Marie and Barry Pruden, "HYDROCRACKING OF HEAVY OILS USING IRON COAL CATALYST U . S . Patent," 1980.
- [75] J. B. Donnet and R. C. Bansal, *Carbon Black: Science and Technology, Second Edition*. 1993.
- [76] J. Biscoe and B. E. Warren, "An x-ray study of carbon black," *J. Appl. Phys.*, vol. 13, no. 6, pp. 364–371, 1942, doi: 10.1063/1.1714879.

- [77] R. D. Heidenreich, W. M. Hess, and L. L. Ban, "A test object and criteria for high resolution electron microscopy," *J. Appl. Crystallogr.*, vol. 1, no. 1, pp. 1–19, 1968, doi: 10.1107/s0021889868004930.
- [78] J. Janzen and I. Goodarz-Nia, "Stereological functions for estimating surface areas and volumes of random floccs," *J. Colloid Interface Sci.*, vol. 69, no. 3, pp. 476–485, 1979, doi: 10.1016/0021-9797(79)90137-1.
- [79] ASTM, "ASTM designation D 4820-97 Standard Test Methods for Carbon Black-Surface ... - American Society for Testing and Materials - Google Libros." https://books.google.com.mx/books/about/ASTM_designation_D_4820_97_Standard_Test.html?id=I8y8XwAACAAJ&redir_esc=y (accessed Dec. 06, 2020).
- [80] F. A. Heckman, "Microstructure of Carbon Black." pp. 1245–1298, 1964.
- [81] W. M. Hess and G. C. McDonald, "IMPROVED PARTICLE SIZE MEASUREMENTS ON PIGMENTS FOR RUBBER.," *Rubber Chem. Technol.*, vol. 56, no. 5, pp. 892–917, 1983, doi: 10.5254/1.3538171.
- [82] J. B. Donnet, "Structure and reactivity of carbons: From carbon black to carbon composites," *Carbon N. Y.*, vol. 20, no. 4, pp. 267–282, 1982, doi: 10.1016/0008-6223(82)90002-1.
- [83] R. C. Bansal, F. J. Vastola, and P. L. Walker, "Studies on Ultra-Clean Kinetics of Chemisorption of Hydrogen on Graphon," 1971.
- [84] J. P. Redmond and P. L. Walker, "Hydrogen sorption on graphite at elevated temperatures," *J. Phys. Chem.*, vol. 64, no. 9, pp. 1093–1099, 1960, doi: 10.1021/j100838a002.
- [85] H. C. Chin, "Preparation and characterization of carbon-sulfur surface compounds," *Carbon N. Y.*, vol. 19, no. 3, pp. 175–186, 1981, doi: 10.1016/0008-6223(81)90040-3.
- [86] M. L. Studebaker, "The Chemistry of Carbon Black and Reinforcement," *Rubber Chemistry and Technology*, vol. 30, no. 5, pp. 1400–1483, 1957, doi: 10.5254/1.3542764.
- [87] B. R. Puri and R. C. Bansal, "Studies in surface chemistry of carbon blacks. Part I. High temperature evacuations," *Carbon N. Y.*, vol. 1, no. 4, pp. 451–455, 1964, doi: 10.1016/0008-6223(64)90006-5.
- [88] D. Rivin, "Use of Lithium Aluminum Hydride in the Study of Surface Chemistry of Carbon Black," *Rubber Chem. Technol.*, vol. 36, no. 3, pp. 729–739, Jul. 1963, doi: 10.5254/1.3539604.
- [89] E. Papirer and E. Guyon, "Contribution to the study of the surface groups on carbons-I. Acidimetric methods and formation of derivatives," *Carbon N. Y.*, vol. 16, no. 2, pp. 127–131, 1978, doi: 10.1016/0008-6223(78)90009-X.
- [90] P. H. Given and L. W. Hill, "Analysis of surface groups on carbon blacks," *Carbon N. Y.*, vol. 7, no. 6, pp. 649–658, 1969, doi: 10.1016/0008-6223(69)90519-3.
- [91] J. M. O'Reilly and R. A. Mosher, "Functional groups in carbon black by FTIR spectroscopy," *Carbon N. Y.*, vol. 21, no. 1, pp. 47–51, 1983, doi: 10.1016/0008-6223(83)90155-0.

- [92] G. Arnold and S. Mrozowski, "Electron spin resonance in turbocrystalline carbons-I," *Carbon N. Y.*, vol. 6, no. 2, pp. 243–256, May 1968, doi: 10.1016/0008-6223(68)90492-2.
- [93] S. Medina del Valle, "Evaluación de prototipos de catalizadores de Mo/(Negro de Humo) en el mejoramiento de crudo Ku Maloob Zaap," Universidad Nacional Autónoma de México (UNAM), 2019.
- [94] M. LI, J. qian WANG, W. an DENG, and G. he QUE, "Effects of Fe/carbon black, Ni/carbon black catalysts on hydrocracking reaction of residual oil," *Ranliao Huaxue Xuebao/Journal Fuel Chem. Technol.*, vol. 35, no. 5, pp. 558–562, 2007, doi: 10.1016/S1872-5813(07)60033-4.
- [95] J. C. W. Kuo and J. Wei, "A lumping analysis in monomolecular reaction systems: Analysis of Approximately Lumpable System," *Ind. Eng. Chem. Fundam.*, vol. 8, no. 1, pp. 124–133, 1969, doi: 10.1021/i160029a020.
- [96] J. Ancheyta, S. Sánchez, and M. A. Rodríguez, "Kinetic modeling of hydrocracking of heavy oil fractions: A review," *Catal. Today*, vol. 109, no. 1–4, pp. 76–92, 2005, doi: 10.1016/j.cattod.2005.08.015.
- [97] S. A. Qader and G. R. Hill, "Hydrocracking of gas oil," *Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev.*, vol. 8, no. 1, pp. 98–105, 1969, doi: 10.1021/i260029a017.
- [98] M. A. Callejas and M. T. Martínez, "Hydrocracking of a Maya residue. Kinetics and product yield distributions," *Ind. Eng. Chem. Res.*, vol. 38, no. 9, pp. 3285–3289, 1999, doi: 10.1021/ie9900768.
- [99] S. M. Yui and E. C. Sanford, "Mild Hydrocracking of Bitumen-Derived Coker and Hydrocracker Heavy Gas Oils: Kinetics, Product Yields, and Product Properties," *Ind. Eng. Chem. Res.*, vol. 28, no. 9, pp. 1278–1284, 1989, doi: 10.1021/ie00093a002.
- [100] D. I. Orochko, "Kinetic study of hydrocracking of vacuum distillates.," *Khimiya I Tekhnologiya Topl. i Masel*, vol. 8, no. 2–6, 1970.
- [101] C. Botchwey, A. K. Dalai, and J. Adjaye, "Kinetics of bitumen-derived gas oil upgrading using a commercial NiMo/Al₂O₃ catalyst," *Can. J. Chem. Eng.*, vol. 82, no. 3, pp. 478–487, 2004, doi: 10.1002/cjce.5450820308.
- [102] S. Sánchez, M. A. Rodríguez, and J. Ancheyta, "Kinetic model for moderate hydrocracking of heavy oils," *Ind. Eng. Chem. Res.*, vol. 44, no. 25, pp. 9409–9413, 2005, doi: 10.1021/ie050202.
- [103] G. Alonso-Ramírez *et al.*, "Catalytic hydrocracking of a Mexican heavy oil on a MoS₂/Al₂O₃ catalyst: I. Study of the transformation of isolated saturates fraction obtained from SARA analysis," *Catal. Today*, vol. 353, pp. 153–162, 2019, doi: 10.1016/j.cattod.2019.07.031.
- [104] G. Alonso-Ramírez *et al.*, "Catalytic hydrocracking of a Mexican heavy oil on a MoS₂/Al₂O₃ catalyst: II. Study of the transformation of isolated aromatics fraction obtained from SARA analysis," *Fuel*, vol. 288, no. October, 2021, doi: 10.1016/j.fuel.2020.119541.

- [105] H. J. Martinez-Grimaldo, J. C. Chavarria-Hernandez, J. Ramirez, R. Cuevas, and H. Ortiz-Moreno, "Prediction of sulfur content, API gravity, and viscosity using a continuous mixture kinetic model for maya crude oil hydrocracking in a slurry-phase reactor," *Energy and Fuels*, vol. 25, no. 8, pp. 3605–3614, 2011, doi: 10.1021/ef2005942.
- [106] J. R. Dormand and P. J. Prince, "A reconsideration of some embedded Runge-Kutta formulae," *J. Comput. Appl. Math.*, vol. 15, no. 2, pp. 203–211, 1986, doi: 10.1016/0377-0427(86)90027-0.
- [107] S. Chapra and R. Canale, "Numerical methods for engineers, sixth edition," *Numer. Methods Eng. Sixth Ed.*, pp. 1–994, 2010.
- [108] T. F. Coleman and Y. Li, "An interior trust region approach for nonlinear minimization subject to bounds," *SIAM J. Optim.*, vol. 6, no. 2, pp. 418–445, 1996, doi: 10.1137/0806023.
- [109] J. Nocedal and S. Wright, *Numerical Optimization*, 2nd ed., vol. 17, no. 2. 2006.
- [110] A. M. Johansen, "Monte carlo methods," *Int. Encycl. Educ.*, pp. 296–303, 2010, doi: 10.1016/B978-0-08-044894-7.01543-8.
- [111] H. Martínez, "Modelado cinético para la hidrodeseintegración de crudo maya en sistemas de lecho disperso usando el método de mezclas continuas," 2011.
- [112] R. H. Perry and D. W. Green, *Perry's Engineers' Handbook*. 1997.
- [113] H. Ortiz, "Estudio y caracterización de sistemas de catalizadores dispersos aplicados al tratamiento de petróleo pesado.," 2017.
- [114] H. Hassanzadeh and J. Abedi, "Modelling and parameter estimation of ultra-dispersed in situ catalytic upgrading experiments in a batch reactor," *Fuel*, vol. 89, no. 10, pp. 2822–2828, 2010, doi: 10.1016/j.fuel.2010.02.012.
- [115] J. Martínez and J. Ancheyta, "Kinetic model for hydrocracking of heavy oil in a CSTR involving short term catalyst deactivation," *Fuel*, vol. 100, pp. 193–199, 2012, doi: 10.1016/j.fuel.2012.05.032.
- [116] H. H. Pham *et al.*, "Hydrocracking and hydrotreating reaction kinetics of heavy oil in CSTR using a dispersed catalyst," *J. Pet. Sci. Eng.*, vol. 197, no. August, p. 107997, 2021, doi: 10.1016/j.petrol.2020.107997.
- [117] J. G. Speight, *Chapter 3 - Hydrocarbons from crude oil*. 2019.
- [118] S. Sánchez and J. Ancheyta, "Effect of pressure on the kinetics of moderate hydrocracking of Maya crude oil," *Energy and Fuels*, vol. 21, no. 2, pp. 653–661, 2007, doi: 10.1021/ef060525y.
- [119] F. T. Zarraga, "TESIS: CAMBIOS ESTRUCTURALES EN LOS ASFALTENOS DURANTE EL HIDROTRATAMIENTO CATALITICO DE CRUDOS PESADOS," 2006.
- [120] H. Martinez-Grimaldo, H. Ortiz-Moreno, F. Sanchez-Minero, J. Ramirez, R. Cuevas-Garcia, and J. Ancheyta-Juarez, "Hydrocracking of Maya crude oil in a slurry-phase reactor. I. Effect of reaction temperature," *Catal. Today*, vol. 220–222, pp. 295–300, 2014, doi: 10.1016/j.cattod.2013.08.012.

11. Anexo A

A1. Análisis SARA.

Saturados.

Para la separación y cuantificación de los compuestos saturados en el trabajo de Alonso [103] fue empleada la norma ASTM D2007 que consiste en una separación por cromatografía de líquidos en base a la polaridad de dichos compuestos. El equipo de separación consiste en dos columnas de vidrio (diámetro interno de 44mm y longitud de 310mm): la columna 1 es empacada con sílica gel activada (grado 12, malla 28 a 200) y la segunda con arcilla (antapulguita, malla 30-60) adaptadas en serie (Figura 11.1).

Los asfaltenos se separaron del crudo añadiendo 1L de n-heptano a 10g de la muestra de crudo pesado, la mezcla se calentó y agitó por 4h bajo reflujo constante. Posteriormente la mezcla se filtró a través de una membrana de 8 μ m recuperando los asfaltenos. El filtrado (n-heptano y maltenos) fue destilado para recuperar el n-heptano.

Los maltenos se diluyeron en 25 mL n-heptano y se vertieron en la parte superior de la columna de absorción empacada con arcilla, posteriormente se hacen dos lavados del matraz que contenía a los maltenos con 10 mL de n-pentano, dicho pentano de lavado se cierte también en la columna con arcilla. Conforme fluyen los maltenos y el pentano a lo largo de los lechos de ambas columnas, la fracción de resina se queda absorbida en la atapulguita, mientras que los aromáticos y saturados pasan a la columna con sílica gel. En esta columna se quedarán los compuestos aromáticos y los saturados caerán en un matraz junto con el pentano al final de dicha columna. En seguida se evapora el n-pentano de la mezcla de los compuestos saturados.

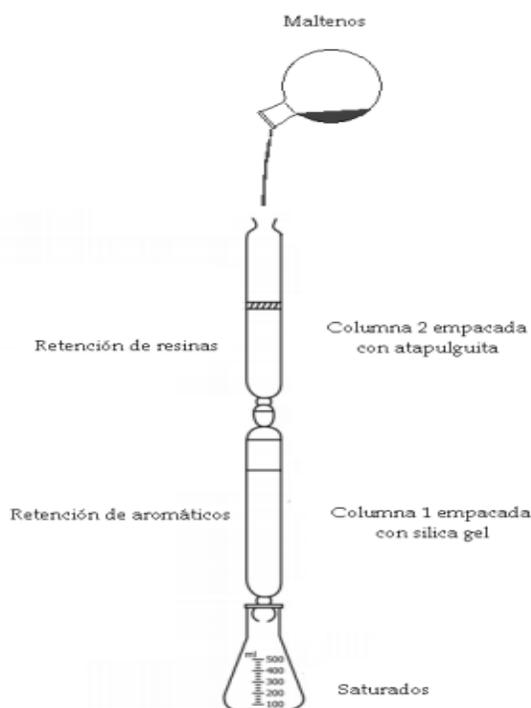


Figura 11.1. Equipo experimental para el fraccionamiento de maltenos en resinas, aromáticos y saturados [102].

A2. Análisis Termogravimétrico (TGA)

El análisis termogravimétrico (TGA) es una técnica analítica empleada para determinar la estabilidad térmica de materiales y su fracción de componentes volátiles por el monitoreo del cambio de peso que ocurre cuando una mezcla es calentada a velocidad constante.

En la tesis de Grimaldo [105] se empleó un TGA para simular las curvas de destilación, utilizando atmósfera de nitrógeno. El uso de atmósfera neutra evita la oxidación de los compuestos existentes en el producto de la hidrodeseintegración. La destilación simulada se llevó desde temperatura ambiente a 550°C. Debido a que en la destilación simulada una corriente de nitrógeno arrastra los productos destilados, algunos compuestos de mayor punto de ebullición que el registrado por el TGA son arrastrados por dicha corriente. Por lo tanto la temperatura fue corregida para ser reportada a condiciones atmosféricas por medio de una correlación obtenida de forma experimental empleando compuestos puros para obtener la relación entre la temperatura reportada por TGA y la temperatura a presión atmosférica.

$$T_{1atm} = 1.2795T_{TGA} + 58.064$$

El comportamiento de la curva obtenida por TGA como una destilación simple sugiere que dicha técnica es comparable con las técnicas ASTM-D86 y ASTM-D1160 (que son de los métodos más usados para caracterizar el crudo). Si se reportan las curvas de destilación obtenidas por el TGA y corregidas por la ecuación anterior, las curvas pueden ser comparadas por la técnica ASTM-D86, excepto a temperaturas mayores a 398.89°C en la cual la norma deja de ser aplicada (debido a la desintegración). La diferencia en las curvas es que el TGA lleva a cabo una destilación simple al igual que ASTM.D86 y ASTM-D1160 pero es una destilación destructiva, aproximadamente a los 550°C los crudos pesados forman residuos sólidos.