



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO

**PROGRAMA DE MAESTRÍA Y DOCTORADO
EN INGENIERÍA**

FACULTAD DE QUÍMICA

**MODELACIÓN DE REACTORES DE LECHO FIJO
PARA HIDRODESINTEGRACIÓN DE
HIDROCARBUROS PESADOS**

T E S I S

QUE PARA OPTAR POR EL GRADO DE

DOCTOR EN INGENIERÍA

INGENIERÍA QUÍMICA – CATÁLISIS E INGENIERÍA DE REACCIONES

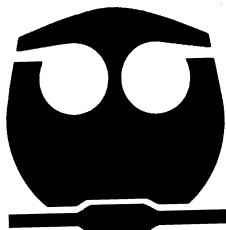
P R E S E N T A :

IGNACIO ELIZALDE MARTINEZ

TUTOR:

DR. JORGE ANCHEYTA JUÁREZ

2010





Universidad Nacional
Autónoma de México



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. José Antonio Muñoz Arroyo.
Secretario: Dr. Martín Guillermo Hernández Luna.
Vocal: Dr. Ricardo Aguilar López.
1^{er} Suplente: Dr. Rafael Maya Yescas.
2^{do} Suplente: Dr. Jorge Ancheyta Juárez.

Lugar donde se realizó la tesis:

INSTITUTO MEXICANO DEL PETRÓLEO
Programa de Procesos y Reactores



TUTOR DE TESIS:

Dr. Jorge Ancheyta Juárez



AGRADECIMIENTOS

A la *Universidad Nacional Autónoma de México* y a la *Facultad de Química*, por brindarme la oportunidad de ser parte de su comunidad y por haberme dado los recursos científicos necesarios para el desarrollo del presente trabajo de investigación.

Al *Instituto Mexicano del Petróleo* por facilitarme sus instalaciones y recursos materiales y humanos para desarrollar esta tesis.

Al *Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACyT)* por el apoyo económico brindado durante el periodo de estudios de doctorado: 2006-2010.

Al *Dr. Jorge Ancheyta Juárez* por su apoyo invaluable en el desarrollo y conclusión de esta tesis.



DEDICATORIAS

A mi madre, ejemplo de humildad, generosidad y sacrificio.

A mi padre, por sus consejos valiosos para la vida.

*Con cariño para mis hermanas y hermanos, de quien he aprendido el valor del trabajo, la honestidad
y la perseverancia.*

*A todas mis amigos y compañeros del IMA: Miguel, Fabián, Fer Trejo, Vicente, Chelita,
Michan, Dr. Teño, así como a todos los integrantes del grupo de trabajo del Dr. Anheytá: Paty,
Gustavo, Memo, Fernando.*

*Dedico también este trabajo a mis compañeros de doctorado de la Facultad de Química: Karla,
Humberto, Félix.*

A mis amigos y compañeros de la ESQFE: Román, Luis y Gabriel.

A mis amigas entrañables: Jocelyn, Estrella y Diana.

A Lucy

*A todos mis maestros de todos los niveles, dentro y fuera de las aulas escolares, especialmente a los
del Posgrado de la F. Q. También a mis alumnos de la ESQFE.*

A todos aquellos que han contribuido con sus críticas y consejos a mi superación de cada día.



*El estudio contribuye a ampliar el
horizonte del hombre y a reducir sus
prejuicios. 7*



CONTENIDO

	Pág.
ÍNDICE DE FIGURAS.	... ix
ÍNDICE DE TABLAS.	... xiii
RESUMEN	... 1
ABSTRACT	... 3
INTRODUCCIÓN	... 5
OBJETIVOS	... 7
CAPITULO I. ANTECEDENTES.	... 8
1.1 Demanda de destilados intermedios.	... 9
1.2 Procesamiento de crudos pesados.	... 13
1.2.1 Tecnologías de mejoramiento de crudos pesados.	... 14
1.3 Procesos de hidrodésintegración.	... 14
1.3.1 Concepto del proceso de hidrodésintegración	... 14
1.3.2 Termodinámica de la hidrodésintegración	... 16
1.3.3 Cinéticas de reacción de hidrodésintegración	... 19



1.3.4	Catalizadores utilizados en el proceso de hidrogenación	...	28	
1.3.5	Efecto de los parámetros de proceso	...	30	
1.3.6	Proceso de hidrogenación a condiciones moderadas.	...	33	
1.4	Modelos de reactores para hidrogenación	...	33	
1.4.1	Modelos empíricos	...	42	
1.4.2	Modelos basados en la hipótesis del medio continuo	...	42	
1.4.3	Modelos de reactores pseudohomogéneos	...	50	
	Conclusiones del Capítulo I.	...	52	
CAPITULO II. MODELO DEL REACTOR			...	53
2.1	Balance en un reactor pseudo-homogéneo	...	54	
2.1.1	Balance de materia empleando una cinética de grupos	...	54	
2.1.2	Balance de materia empleando el modelo de mezclas continuas	...	56	
2.2	Solución del modelo de mezclas continuas	...	61	
2.3	Aplicación del modelo cinético de mezclas continuas a un caso de estudio.	...	66	
2.3.1	Implementación numérica.	...	66	
2.3.2	Resultados del caso de estudio.	...	67	
2.4	Variación de los parámetros del modelo cinético de mezclas continuas con la temperatura y presión.	...	69	



2.4.1	Variación de los parámetros del modelo con la temperatura.	...	72	
2.4.2	Variación de los parámetros del modelo con la presión.	...	73	
	Conclusiones del Capítulo II.	...	75	
	Nomenclatura del Capítulo II	...	75	
CAPITULO III. DESCRIPCIÓN DEL EQUIPO Y CONDICIONES EXPERIMENTALES			...	77
3.1	Descripción del equipo experimental	...	78	
3.1.1	Descripción general de la planta	...	78	
3.1.2	Pruebas de isothermicidad	...	81	
3.1.3	Minimización de efectos de difusión inter e intra-partícula.	...	81	
3.1.4	Cargado y activación del catalizador	...	83	
3.2	Caracterización de la carga y productos	...	83	
3.3	Condiciones de experimentación	...	85	
3.3.1	Variación de LHSV	...	85	
3.3.2	Variación de temperatura	...	85	
3.3.3	Variación de presión	...	85	
	Conclusiones del Capítulo III.	...	86	



CAPÍTULO IV. RESULTADOS Y DISCUSION.	...	87
4.1 Resultados experimentales.	...	88
4.1.1 Efecto del LHSV sobre la curva de destilación.	...	88
4.1.1 Efecto de la temperatura sobre la curva de destilación.	...	88
4.1.1 Efecto de la presión sobre la curva de destilación.	...	90
4.2 Resultados del modelo	...	91
4.2.1 Validación del modelo	...	91
4.2.2 Verificación del modelo	...	95
4.2.3 Aplicación del modelo.	...	96
4.2.4 Efecto de la presión sobre los parámetros del modelo de mezclas continuas.	...	100
4.3.5 Verificación del modelo con el efecto de la presión.	...	107
4.3.6 Consistencia del modelo del reactor	...	110
Conclusiones del Capítulo IV.	...	114
CONCLUSIONES GENERALES.	...	117
ANEXO A	...	120
REFERENCIAS	...	125
VITAE	...	132



ÍNDICE DE FIGURAS		Pág.
Figura 1.1	Demanda de destilados del petróleo a nivel mundial. (☐) Destilados ligeros, (▣) destilados intermedios, (▤) aceite combustible y (▥) otros. ...	9
Figura 1.2	Proporción de crudo pesado procesado en el SNR. (■) Crudo ligero, (▨) crudo pesado. MBPD miles de barriles por día [www.energia.gob.mx]. ...	12
Figura 1.3	Hidrogenólisis de anillos aromáticos. ...	19
Figura 1.4	Modelo generalizado de "lumps" [Mosby et al., 1986]. ...	23
Figura 1.5	Modelo de "lumps" de para hidrodésintegración de crudo Maya [Sánchez et al., 2005]. ...	24
Figura 1.6	Modelo de "lumps" para hidrodésintegración de gasóleo de vacío [Sadighi et al., 2010]. ...	24
Figura 1.7	Perfiles de concentración de materia en las fases de un reactor de lecho escurrido [Korsten y Hoffmann, 1996 ; Bhaskar y col. 2004 ; Mederos et al, 2009]. ...	47
Figura 2.1	Transformación de datos discretos a una función continua. Adaptado de Chou y Ho [1988]	57
Figura 2.2	Distribución de puntos de ebullición de una mezcla de petróleo. (---) Carga, (—) Producto de hidrodésintegración. ...	58
Figura 2.3	Linearización de la función $c(k, \tau)$ en un intervalo pequeño. ...	62
Figura 2.4	Algoritmo de solución del modelo de mezclas continuas. ...	65
Figura 2.5	Optimización del parámetro a_I involucrado en el modelo de hidrodésintegración. ...	69



Figura 2.6	Comparación gráfica de los datos experimentales y los resultados de la simulación (\square) carga, (Δ) producto hidrotratado; las líneas continuas corresponden a la predicción del modelo utilizando el mejor conjunto de parámetros del modelo.	...	70
Figura 3.1	Reactor catalítico isotérmico para hidrodesintegración.	...	79
Figura 3.2	Diagrama del equipo del proceso de hidrodesintegración de crudo Maya.	...	80
Figura 3.3	Prueba de isothermicidad del reactor catalítico. Temperatura: (\bullet) 360 °C, (\circ) 420 °C.	...	81
Figura 3.4	Conversión de asfaltenos como función del tamaño de partícula del catalizador a 70 kg _f /cm ² . (\square) 420°C, 0.33 h ⁻¹ , (\circ) 420°C, 1 h ⁻¹ , (\blacksquare) 360°C, 0.33 h ⁻¹ , (\bullet) 360°C, 1 h ⁻¹	82
Figura 4.1	Curvas de destilación experimentales de los productos de hidrodesintegración.	...	89
Figura 4.2	Curvas de fracción peso acumulado de la carga y producto vs temperatura normal de ebullición adimensional a LHSV=0.5 h ⁻¹ , 9.8 MPa y 420°C. (\blacklozenge) Carga, (Δ) Producto hidrotratado. Las líneas semi-continuas representan los resultados simulados.	...	92
Figura 4.3	Dependencia de los parámetros del modelo de mezclas continuas con la temperatura.	...	93
Figura 4.4	Comparación de los datos experimentales y simulados de los productos de hidrodesintegración de crudo Maya a LHSV=0.5 h ⁻¹ , 9.8 MPa. (—) Carga, (\times) 380°C, (\circ) 400°C, (Δ) 420°C.	...	94
Figura 4.5	Curva de destilación de la carga y los productos de hidrodesintegración a LHSV=0.5 h ⁻¹ , 9.8 MPa. (—) Carga, (\times) 380°C, (\circ) 400°C, (Δ) 420°C. Figura obtenida a partir de datos de la Figura 4.4.	...	95



Figura 4.6	Gráfico de residuales para el modelo de mezclas continuas. ...	96
Figura 4.7	Comparación de datos experimentales y calculados con un modelo de 9 “lumps” generado a partir del modelo de mezclas continuas. ...	98
Figura 4.8	Composición de la nafta a $LHSV=0.33 \text{ h}^{-1}$ como una función de la temperatura de ebullición. (—) Carga y productos obtenidos a: (×) 380°C, (○) 400°C y (△) 420°C. ...	99
Figura 4.9a	Dependencia de los parámetros del modelo de mezclas continuas a presiones de (□) 6.9 MPa, (○) 8.3 MPa y (△) 9.8 MPa. ...	101
Figura 4.9b	Dependencia de los parámetros del modelo de mezclas continuas a temperaturas de. (□) 380°C, (○) 400°C y (△) 420°C. ...	102
Figura 4.10	Distribución de coeficientes de rapidez de reacción como una función de la temperatura normal adimensional de ebullición de las especies presentes en los productos de hidrodesintegración de crudo Maya a 8.6 MPa y diferentes niveles de temperatura de operación: (x) 380°C, (○) 400°C (—) 420°C. ...	104
Figura 4.11	Comparación de los coeficientes de reacción k_{max} y $k(\theta=0.2)$ a tres niveles de temperatura: 380, 400 y 420°C, leídos de derecha a izquierda en la figura. ...	105
Figura 4.12	Comparación de los coeficientes de reacción k_{max} y $k(\theta=0.5)$ a tres niveles de temperatura: 380, 400 y 420°C, leídos de derecha a izquierda en la figura. ...	106
Figura 4.13	Comparación de los coeficientes de reacción k_{max} y $k(\theta=0.8)$ a tres niveles de temperatura: 380, 400 y 420°C, leídos de derecha a izquierda en la figura. ...	106
Figura 4.14	Comparación de datos experimentales y simulados a 0.5 h^{-1} , 420°C y diferentes presiones (□) 6.9 MPa, (○) 8.3 MPa y (△) 9.8 MPa empleando el modelo de mezclas continuas. ...	107
Figura 4.15	Gráfico de residuales con resultados del modelo de mezclas continuas. ...	108



Figura 4.16	<i>a)</i> Predicción de las curvas adimensionales de composición, y <i>b)</i> ... 109 curvas de destilación de líquidos de (●) carga, y productos a 0.5 h^{-1} y condiciones de (□) 380°C y 6.9 MPa , (○) 400°C y 8.3 MPa , (△) 420°C y 9.8 MPa . Predicción (líneas) y datos experimentales (símbolos).
Figura 4.17	Cálculo de la curva adimensional de destilación como una función ... 110 del inverso del espacio velocidad. $\tau = 0$ (carga), 0.5, 1, 2, 3, 5, 7 y 10 h. $T = 400^\circ\text{C}$ y $P=9.8 \text{ MPa}$.
Figura 4.18	Perfiles de los productos de hidrodesintegración como una función ... 111 de la longitud del reactor. $P=9.8 \text{ MPa}$, $T=400^\circ\text{C}$. Total de pseudocomponentes: 100.
Figura 4.19	Perfiles de los productos de hidrodesintegración como una función ... 112 de la longitud del reactor. Intervalos de ebullición: (□) $-162\text{-}30^\circ\text{C}$; (x) $30\text{-}200^\circ\text{C}$; (△) $200\text{-}350^\circ\text{C}$, (○) $350\text{-}540^\circ\text{C}$, (—) $540^\circ\text{C}+$.
Figura 4.20a	Superficie de respuesta de la fracción peso de los productos de ... 113 hidrodesintegración como una función del inverso del espacio velocidad y la temperatura normal de ebullición adimensional. Temperatura = 400°C , Presión = 9.8 MPa .
Figura 4.20b	Superficie de respuesta de la fracción peso como una función del ... 114 inverso del espacio velocidad y la temperatura normal de ebullición adimensional. Temperatura = 400°C , Presión = 9.8 MPa .

**ÍNDICE DE TABLAS**

	Pág.
Tabla 1.1. Clasificación de los aceites crudos [Bestougeff y col., 1982].	... 10
Tabla 1.2 Producción de crudo pesado en las principales regiones petroleras [Steven, 1999].	... 11
Tabla 1.3 Clasificación de las tecnologías de mejoramiento de residuos [Rana y col., 2006].	... 13
Tabla 1.4 Constantes de equilibrio de hidrogenación de aromáticos [Girgis y Gates, 1991].	... 18
Tabla 1.5 Modelos de “lumps” de para hidrodesintegración de crudo Maya [Sánchez et al., 2005].	... 21
Tabla 2.1 Composición de la carga y del producto de hidrodesintegración.	... 66
Tabla 3.1. Propiedades del crudo Maya.	... 84
Tabla 3.2 Matriz de experimentos.	... 85
Tabla 4.1 Comparación entre datos experimentales y composición de los productos calculada con un modelo discreto de 5 “lumps” y el modelo de mezclas continuas. (Temperatura = 400°C, LHSV=0.5 h ⁻¹ y 9.6 MPa)	... 97
Tabla 4.2 Constantes para las ecuaciones (1) y (2) en el Capítulo IV.	... 103



RESUMEN

En este trabajo se utiliza una cinética de mezclas continuas para describir la reacción de hidrodeseintegración de crudo Maya a condiciones moderadas, es decir, empleando una relación hidrógeno hidrocarburo de 5000 ft³ / barril, tres niveles de espacio velocidad: 0.33, 0.5 y 1.5 h⁻¹, tres niveles de temperatura 380, 400 y 420°C y tres niveles de presión total: 6.9, 8.3 y 9.8 MPa.

Para obtener los datos experimentales se utilizó un reactor experimental a escala banco el cual opera de forma isotérmica.

Con la finalidad de alcanzar un patrón de flujo similar al del flujo pistón se optimizó la relación de catalizador/carga de líquido encontrándose que para los flujos de líquido empleados en los experimentos la cantidad de 100 mL de catalizador es apropiado. También se minimizó la resistencia a la transferencia de masa intragranular disminuyendo el tamaño de partícula del catalizador hasta un tamaño promedio de partícula que garantiza que el régimen de control en el reactor sea cinético; el tamaño de partícula del catalizador utilizado fue de 0.25 mm. Se verificó además la operación isotérmica del reactor mediante una serie de experimentos encontrándose que la máxima desviación entre la temperatura programada y la temperatura real del sistema catalítico no excede 5°C.

La carga (cuya gravedad API es aproximadamente de 21) y los productos se caracterizaron mediante destilación simulada para conocer su composición. La corriente de gases provenientes del reactor se analizó por cromatografía de gases de donde también se obtuvo su composición.

Utilizando los datos experimentales y un modelo pseudo-homogéneo del reactor así como una cinética de mezclas continuas se realizó el modelamiento del sistema de reacción. Se utilizó un orden de reacción de uno para el hidrocarburo y un orden fraccional positivo para la presión parcial del hidrógeno de acuerdo con la literatura. Los parámetros del modelo cinético se obtuvieron a través de la minimización de diferencias entre los valores calculados y los datos experimentales. Los parámetros obtenidos se correlacionaron posteriormente de forma explícita con la temperatura y presión de operación.

Los resultados experimentales permiten concluir que el efecto de las variables de proceso sobre la distribución de los productos obedece al siguiente comportamiento: a menor espacio



velocidad a temperatura y presión constantes, es mayor la cantidad de productos intermedios y ligeros formados y mayor es el nivel de hidrodeseintegración de los componentes con alto punto de ebullición. Un comportamiento similar se observa en el caso de la temperatura y la presión, cuando estas variables se incrementan y se mantiene fijo el nivel de espacio velocidad. Sin embargo, el efecto de la presión es sensiblemente menor que el efecto de las otras dos variables, temperatura y espacio velocidad. A menor temperatura a presión constante se observa un nivel reducido hidrodeseintegración comparada con lo observado a mayor temperatura. Lo anterior se atribuyó a la hidrogenación de las especies aromáticas a estas condiciones. Posteriormente, al incrementar la temperatura se obtuvo mayor hidrodeseintegración, lo cual se atribuye al carácter sucesivo de las reacciones de hidrodeseintegración, es decir, en primer lugar los compuestos con alto peso molecular se hidrogenan y posteriormente sus enlaces se rompen formando especies más ligeras.

Los resultados obtenidos modelados con el modelo del reactor pseudo-homogéneo y el modelo cinético de mezclas continuas propuesto permiten reproducir de manera razonable el comportamiento de la mezcla reaccionante. Además, utilizando el modelo es posible estimar de manera razonable la hidrodeseintegración a temperatura y presión constantes y a espacios velocidad diferentes a los cuales se derivaron sus parámetros.

Se ilustraron las aplicaciones del modelo en la determinación de diferentes fracciones de petróleo y adicionalmente se comparó la predicción de dicho modelo con un modelo similar de reactor pero usando una cinética de grupos discretos. Se observó buena correspondencia entre ambos modelos aunque el modelo de mezclas continuas se ajustó mejor a los datos experimentales y sobre todo permite una mayor cantidad de aplicaciones comparado con el que usa grupos discretos debido a que es más flexible.



ABSTRACT

The continuous kinetic lumping approach was used in this work to describe the hydrocracking reaction under moderate conditions, that is, using a hydrogen to oil ratio of 5000 ft³ / barril, three levels of space velocity: 0.33, 0.5 y 1.5 h⁻¹, three levels of temperature: 380, 400 y 420°C and three levels of total pressure: 6.9, 8.3 y 9.8 MPa.

To obtain the experimental data a bench scale reactor was used which operates isothermally.

To work under ideal piston flow pattern, the catalyst/liquid feed ratio was optimized, and it was found that 100 mL of catalyst is appropriate for the flowrates used in the experiments. Intra-particle mass transfer resistance was minimized by reducing the size of catalyst particle until an average size that ensures that kinetic regime controls the reaction. The size of catalyst particle used in all experiments was 0.25 mm. The isothermal operation in the reactor was verified through a series of experimental tests and deviation between programmed and real temperature was not greater than 5°C.

The feed (whose API gravity is about 21) and the hydrocracking products were characterized by means of simulated distillation in order to know their composition. The gases stream from the reactor effluent was analyzed by gas chromatography and then its composition was established.

By using the experimental data, a pseudo-homogeneous reactor model, and the continuous kinetic lumping approach, the modeling of reaction system was carried out. The individual reaction order for hydrocarbon was set to be one, whereas for hydrogen a fractional order was employed according to the literature. Kinetic model parameters were obtained by minimizing the square differences between experimental and calculated data. After that, those parameters were correlated in temperature and pressure explicitly.

Experimental results allow for concluding that the effect of process variables on product distribution obey the following behavior: at lower space velocity keeping the pressure and temperature constant, the amount of intermediate distillates and light products is higher and the level of hydrocracking of higher boiling point compounds is greater. Similar behavior can be observed at constant space velocity but increasing temperature and pressure. However, the pressure effect is slightly lower than the effect of temperature and space velocity. At lower



temperature keeping constant the space velocity and pressure the extent of hydrocracking was lower than those obtained at higher temperature. This last fact was attributed to hydrogenation of aromatics under such conditions. By increasing the temperature under constant space-velocity and pressure, a higher extent of hydrocracking was obtained which was attributed to the consecutive reactions, that is, firstly the higher molecular weight compounds are hydrogenated at lower temperature and then their bonds are broken and light compounds are produced.

The obtained results by using the pseudo-homogeneous reactor model and the continuous kinetic lumping approach permit to reproduce successfully the behavior of reacting mixture. Also, by using these models, it is possible to estimate the level of hydrocracking for any space velocity at constant pressure and temperature.

Applications of the continuous kinetic model used in this work were illustrated in order to determine different oil fractions and also for comparison of predictions of this model with a 5-lump kinetic model. Both models perform very well although the continuous kinetic model better reproduces the experimental data and permits a greater variety of applications due to its flexibility.



INTRODUCCIÓN

Debido a la demanda permanente y creciente de destilados intermedios y a la disminución de reservas de crudos ligeros es necesario procesar crudos cada vez más pesados. Existen diferentes alternativas para procesarlos, dentro de las cuales la hidrodeseintegración es un proceso atractivo, ya que permite trabajar con diferentes cargas para obtener diferentes distribuciones de productos, dentro de los cuales los destilados intermedios son los más demandados.

Ya que el procesamiento de crudos no convencionales por medio de la hidrodeseintegración es un proceso relativamente reciente, se deben investigar varios aspectos involucrados en dicho proceso. Una forma de lograr este propósito es mediante el modelado fundamental de reactores de este tipo utilizando datos experimentales para obtener los parámetros del modelo cinético y posteriormente emplear dicho modelo para predecir el comportamiento del sistema bajo otras condiciones.

En este trabajo, se presenta un modelo de reactor pseudo-homogéneo empleando una cinética de mezclas continuas para simular el comportamiento de un reactor experimental de hidrodeseintegración de acuerdo a las siguientes secciones:

En el Capítulo I se hace una revisión de la demanda de los destilados de petróleo, de los principales parámetros de operación del proceso de hidrodeseintegración, de los aspectos cinéticos y termodinámicos involucrados así como de las diferentes tecnologías para este propósito. También se hace referencia al modelado de reactores partiendo de las ecuaciones fundamentales de balance.

En el Capítulo II se desarrollan los aspectos propios del modelo cinético de mezclas continuas tales como su fundamento, sus ventajas y desventajas, los parámetros involucrados en dicho modelo y la estrategia numérica de solución. Se presenta para dicho propósito la solución de un caso de estudio con datos reales de operación del reactor experimental.

Posteriormente en el Capítulo III se reporta la parte experimental, en donde se incluye la descripción de la planta experimental de hidrodeseintegración, la función de los equipos involucrados y su distribución en la planta. También se describen los experimentos para minimizar los gradientes de masa interface e intra-partícula, así como para asegurar la operación



isotérmica del reactor. Se reportan brevemente las técnicas de caracterización de la carga y productos del reactor.

Finalmente, en el Capítulo IV se discuten los resultados experimentales respecto a la influencia de los parámetros de proceso, temperatura, presión y espacio velocidad en la distribución de puntos de ebullición de los productos de hidrodeseintegración. También se discute acerca del modelo del reactor y de la capacidad predictiva del proceso de hidrodeseintegración, así como de las ventajas del modelo cinético de mezclas continuas utilizado contra el modelo de grupos discretos y se ilustran algunas de las aplicaciones del modelo de mezclas continuas.



OBJETIVO GENERAL

Modelar un reactor experimental de lecho fijo para hidrodeseintegración de crudos pesados considerando una cinética de mezclas continuas y un modelo de reactor pseudohomogéneo.

Objetivos específicos

- ❖ Realizar una revisión en la literatura de modelos de reactores para hidrotratamiento/hidrodeseintegración de crudos pesados y residuos.
- ❖ Seleccionar el modelo del reactor, el esquema de reacción y la cinética conveniente para modelar el reactor de hidrodeseintegración.
- ❖ Obtener los parámetros del modelo cinético de mezclas continuas para la reacción de hidrodeseintegración mediante optimización de los datos experimentales obtenidos a escala piloto.
- ❖ Modelar la dependencia los parámetros del modelo cinético de mezclas continuas con la temperatura y la presión.
- ❖ Validar el modelo con datos experimentales obtenidos a escala banco.

HIPÓTESIS

La modelación de reactores de hidrodeseintegración de crudos pesados se puede realizar de forma unidimensional pseudo-homogénea considerando una cinética de mezclas continuas, con lo cual es posible representar de manera adecuada la distribución de los productos de hidrodeseintegración moderada de crudo Maya.

ORIGINALIDAD

La aportación principal de este trabajo es la modelación unidimensional de un reactor pseudohomogéneo para la hidrodeseintegración de crudos pesados empleando la cinética de mezclas continuas, la cual es una herramienta útil para la simulación y diseño de reactores de este tipo.



Capítulo I

Antecedentes

CAPITULO I. ANTECEDENTES

1.1 Demanda de destilados intermedios.

La demanda de productos de alto valor comercial como los destilados intermedios, gasolina y aceite lubricante se ha incrementado continuamente en las últimas décadas como se muestra en la Figura 1.1 [www.bp.com, 2008]. Entre estos, los destilados intermedios que sirven como combustible son los que han tenido mayor demanda. Las fuentes disponibles para cubrir la demanda de dichos productos derivados del petróleo son los crudos pesados, los cuales entre sus principales características se encuentran su alta viscosidad, su baja gravedad específica así como contenido alto de heteroátomos entre otros, comparado con los crudos convencionales, como se observa en la Tabla 1.1, lo cual dificulta su procesamiento en las refinerías.

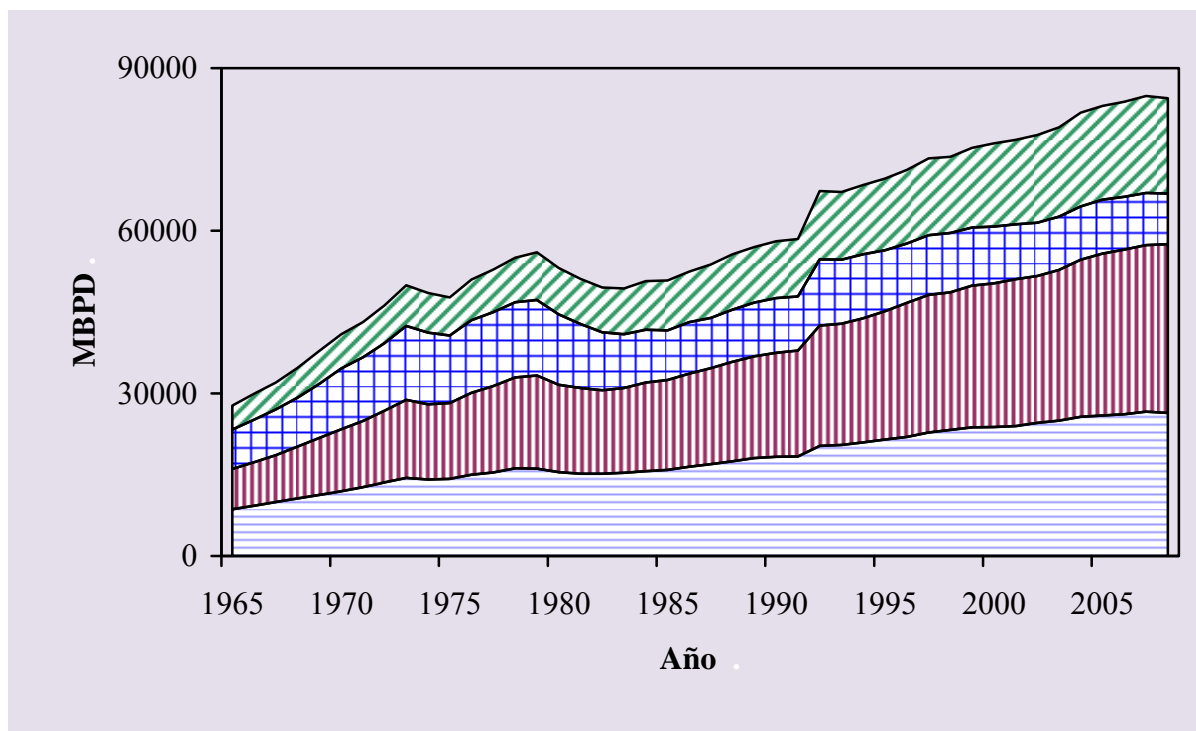


Figura 1.1. Demanda de destilados del petróleo a nivel mundial. (▨) Destilados ligeros, (▧) destilados intermedios, (▩) aceite combustible y (▤) otros.

Dentro de los crudos pesados se encuentran varios tipos, pasando de líquidos a semisólidos, los cuales difieren considerablemente en sus propiedades y cuyas variaciones están relacionadas



con los problemas de su exploración, producción y uso [Bestougeff y col., 1982]. El concepto de crudo pesado no es estático, sino que ha ido cambiando a través de los años con el desarrollo de nuevas tecnologías, por lo cual los crudos que hace varios años se consideraban como pesados ahora se consideran convencionales [Isaacs, 2004].

Tabla 1.1. Clasificación de los aceites crudos [Bestougeff y col., 1982].

Propiedad	Tipo de crudo				
	Ligero	Intermedio	Pesado		
I			II	III	
Densidad					
a 60/60° F	0.769-0.903	0.904-0.934	0.935-0.965	0.966-0.993	0.994-1.040
Gravedad API	52.5-25.1	25-20	19.9-14.9	15-11	10.9-4.5
Viscosidad, cSt					
a 38° C	1.5-50	40-400	100-1200	800-1500	1300-1500+
a 100° C	7.6	6.7-23	11.5-42	32-47	44-170+
Composición					
CCR*, % peso	>1-8	5-11	5-12	5-12	10-20
Asfaltenos, % peso	0.3	>1-5	2-7	6-15	7-27
(Ni+V), ppm	>10-60	70-200	120-260	180-550	210-1300
% vol. a 200° C	10-70	3-20	0-10	0-6	0-4

*CCR: Carbón Conradson

Como crudos convencionales se designan a aquellos que tienen propiedades del crudo intermedio, de acuerdo a la Tabla 1. 1.

***Tendencias de producción de crudos convencionales y pesados en México y a nivel mundial.***

El interés por los crudos pesados en el mercado internacional era relativamente bajo por sus propiedades físicas y químicas, sin embargo en las últimas décadas la demanda creciente de combustibles ha causado la disminución de las reservas mundiales de crudos ligeros. El total de las reservas probadas de crudo en el mundo es aproximadamente de $2.051 \times 10^{11} \text{ m}^3$ (1.333 billones de barriles) [Sandrea y Sandrea, 2005; www.bp.com, 2009] de los cuales aproximadamente el 20 % corresponden a crudo pesado. El significativo crecimiento de producción de los crudos no convencionales excede con mucho el declinamiento de la producción de crudos convencionales [Isaacs, E., 2004].

Las mayores fuentes de crudo pesado y asfaltos se encuentran en el Oeste de Canadá, el este de Venezuela y en la Unión Soviética (actualmente la Federación de Rusia) [Meyer Richard, 1988]. Otros productores en el hemisferio occidente incluyen México y Estados Unidos de América; Perú y Ecuador podrían producir más crudo pesado en el futuro. En la Tabla 1.2 se presentan los datos de producción de crudo pesado en las principales regiones petroleras y una proyección al año 2010 [Steven, 1999].

Tabla 1.2. Producción de crudo pesado en las principales regiones petroleras [Steven, 1999].

	1990	1997	2000	2010
	miles de m^3 por día			
California	112.6	115.7	108.9	86.3
Canadá	71.4	127.2	124.2	197.8
América Latina	385.5	573.0	604.0	880.0
Medio Oriente	264.2	313.7	315.3	395.1
Total	833.7	1,129.6	1152.4	1,559.2

La producción de crudo pesado ha sido y continuará siendo dominada por los proyectos en las regiones de Athabasca en Canadá y de Orinoco en Venezuela [Williams, 2003]. En Canadá la producción de crudos intermedio y pesado se ha incrementado cerca de 35 % desde 1995, alcanzando un nivel sin precedentes de más de $130,000 \text{ m}^3$ por día (825,000 barriles por día



(BPD)) y en el 2005 se incrementó a más de $4.61 \times 10^5 \text{ m}^3$ por día (2.9 millones de BPD) según estimaciones [Steven, 1999].

En México se producen principalmente dos tipos de crudo: ligero (Istmo y Olmeca) y pesado (Maya) [Manzanilla y Castellanos, 1994]. El crudo Maya representó el 1 de enero de 2005 el 52.2% de las reservas totales de aceite crudo de México, estimadas en 33.3 billones de barriles de petróleo. En 2004, este crudo representó el 73% de la producción (2.46 millones de barriles diarios de un total de 3.38 millones barriles diarios), el 87% de las exportaciones (1.62 millones de un total de 1.87 millones de barriles por día) y el 37% del crudo procesado en el Sistema Nacional de Refinación (SNR), respecto a la producción en ese mismo año [Secretaría de Energía, 2006].

La proporción de crudo Maya en la mezcla de crudos procesada en las refinerías mexicanas ha aumentado progresivamente debido a la realización de los proyectos de reconfiguración en este rubro que se iniciaron en 1998 [La investigación en el IMP, 2005]. La cantidad de crudo pesado procesado en el Sistema Nacional de Refinación (SNR) con el horizonte hacia el año 2014 se presenta en la Figura 1.2 [Secretaría de Energía, 2006].

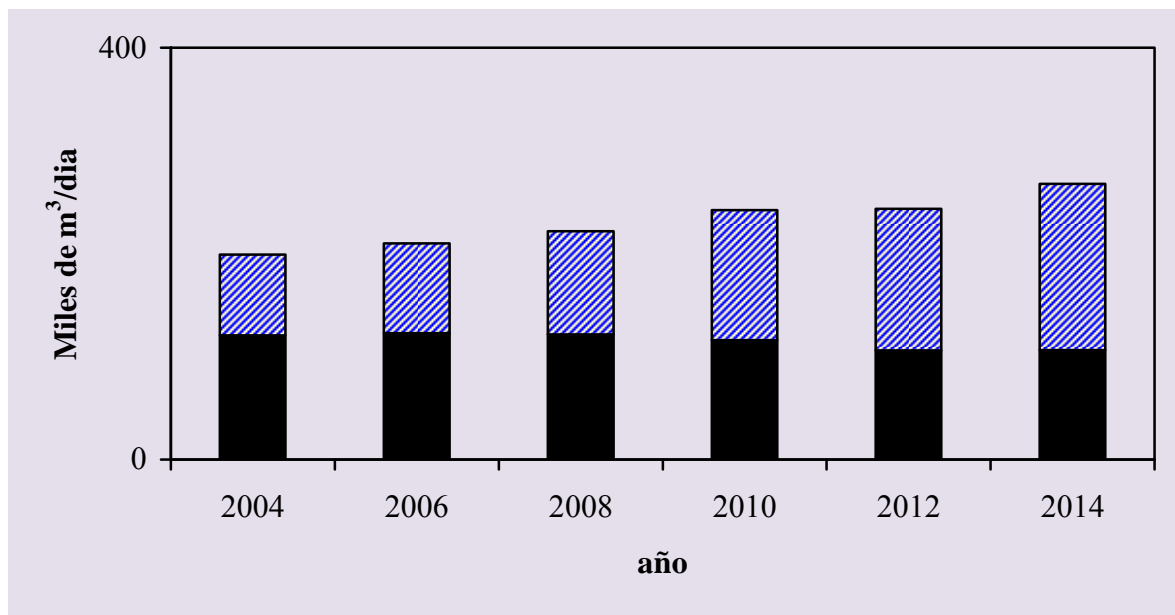


Figura 1.2 Proporción de crudo pesado procesado en el SNR. (■) Crudo ligero, (▨) crudo pesado [www.energia.gob.mx].



En la Figura 1.2 se observa que en México ha existido un crecimiento continuo en el procesamiento de crudos pesados y se espera que continúe esta tendencia en los próximos años. Estas tendencias han enfatizado la importancia de procesos nuevos que permitan convertir los crudos pesados y residuos en productos más valiosos y limpios, los cuales son más cotizados en el mercado [Gray, 1994].

1.2 Procesamiento de crudos pesados.

Existen diferentes rutas para procesar las fracciones pesadas de petróleo. Por ejemplo el procesamiento de los residuos atmosféricos y de vacío se puede realizar a través de diversas tecnologías, las cuales se muestran en la Tabla 1.3.

Tabla 1.3 Clasificación de las tecnologías de mejoramiento de residuos [Rana y col., 2006].

<i>Procesos no catalíticos</i>	<i>Procesos catalíticos</i>
Desasfaltado con solvente	Desintegración catalítica fluidizada de residuos (RFCC)
Térmicos	Hidroprocesamiento
Gasificación	Hidrotratamiento en lecho fijo
Coquización retardada	Hidrodesintegración en lecho fijo
Coquización fluidizada (Fluid coking)	Hidrodesintegración en lecho escurrido
Flexicoking	Hidrotratamiento en lecho ebullente
Reducción de viscosidad (Visbreaking)	Hidrodesintegración en lecho ebullente

La creciente demanda de destilados intermedios ha llevado a la necesidad de incrementar los procesos de hidrodesintegración de residuos y fracciones pesadas debido a que este proceso es muy flexible y genera alta calidad de los productos además permite obtener mayor selectividad hacia los destilados intermedios [Ancheyta y col., 2005a].



1.2.1 Tecnologías de mejoramiento de crudos pesados.

Una alternativa al procesamiento directo de crudos pesados para obtener productos finales es el de mejoramiento de crudos a través del hidroprocesamiento que está constituido por hidrotratamiento e hidrodésintegración [Ancheyta y col., 2005a]. Dicho proceso permite convertir un crudo no convencional (crudo pesado) en un crudo ligero. La finalidad del hidroprocesamiento es por un lado disminuir la viscosidad y la densidad y por el otro reducir la cantidad de contaminantes [Ancheyta y col., 2005a] presentes en dicho crudo. Se ha propuesto que la etapa de hidroprocesamiento de crudo pesado se ubique antes del tren de refinación. Esto permite operar las plantas de una refinería bajo las mismas condiciones en las cuales trabaja para procesar un crudo convencional, es decir, permite el uso de la infraestructura actual con lo cual la inversión en equipos nuevos es menor comparado con el caso en el cual haya necesidad de modificar todos los equipos de refinación.

1.3 Procesos de hidrodésintegración.

Dentro de todos los procesos para mejorar los crudos pesados la hidrodésintegración es uno de los procesos más importantes en la refinación [Ancheyta y col., 2005b].

1.3.1 Concepto del proceso de hidrodésintegración.

La hidrodésintegración es un proceso catalítico de refinación de petróleo, que permite convertir crudos pesados, con alto peso molecular, a fracciones con menor peso molecular, es decir, moléculas de menor tamaño, mediante el rompimiento de enlaces entre átomos de carbono, acompañado por hidrogenación secuencial o simultánea. El proceso de hidrodésintegración es de considerable flexibilidad porque permite la conversión de un amplio conjunto de cargas a una gran variedad de productos [Sherzer y Gruia, 1996].

***Tecnologías de hidrodésintegración de crudos y residuos* [Rana y col. 2007].**

Los procesos comerciales para hidrodésintegración de residuos y crudos pesados se pueden dividir en aquellos que utilizan reactores de lecho fijo y los que usan lecho ebullente.



Procesos con reactores de lecho fijo.

En un proceso típico de hidrodesintegración de residuos se emplean dos reactores de lecho fijo. El primer reactor contiene un catalizador de NiMo/Al₂O₃ para hidrotratamiento con alta actividad para remover heteroátomos, mientras que el segundo reactor contiene un catalizador a base de zeolitas u óxidos mixtos con soportes ácidos para hidrodesintegración del residuo. En los reactores de lecho fijo de hidrodesintegración se debe seleccionar apropiadamente el catalizador de hidrodesmetalización (HDM) e hidrodesulfurización (HDS) con la finalidad de optimizar la actividad de cada uno de ellos.

Las limitaciones en la utilización de los reactores de lecho fijo se deben a la pérdida de actividad del catalizador debido a la acumulación de coque, metales y otros contaminantes en la superficie del catalizador a medida que transcurre el tiempo, por lo cual es necesario detener periódicamente la operación para renovar el catalizador (alrededor de 6 meses y hasta un año, dependiendo del nivel de severidad en la operación).

Procesos con reactores de lecho ebullente.

Los principales procesos comerciales son: H-Oil y LC-Fining.

a) Proceso H-Oil. Licenciado por Axen.

Este proceso puede operar en un amplio intervalo de niveles de conversión y está adaptado particularmente para residuo pesado de vacío con altas concentraciones de metales y carbón Conradson. Otra ventaja de este proceso es que mantiene constantes las propiedades de los productos durante el tiempo de ciclo del reactor. Tiene, además, la capacidad de manejar cargas con contenidos sólidos.

b) Proceso LC-Fining. Licenciado por ABB Lumus.

El proceso LC-Fining puede operarse para HDS, HDM e hidrodesintegración de residuos atmosféricos y de vacío. También permite el procesamiento de residuos extrapesados y de residuos bituminosos.

Las ventajas del proceso LC-Fining son: baja inversión de capital fijo y de operación y mayor recuperación de ligeros.



Los procesos H-Oil y LC-Fining son ligeramente diferentes en cuanto a sus parámetros de operación.

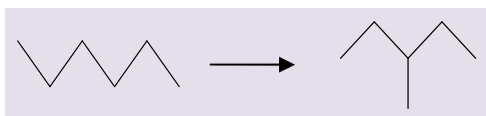
El proceso CanMet que utiliza reactores de lecho fijo, patentado por Canadian Research Center for Mineral and Energy Technology, se desarrolló para hidrodesintegrar crudos pesado, residuos atmosféricos y de vacío. La conversión de un crudo con alto punto de ebullición, como un crudo bituminoso o residuo de vacío, puede ser mayor a 70%, dependiendo de la severidad de la reacción. Este proceso también ofrece opciones atractivas para reducir la producción de coque de petróleo en el proceso de coquización.

Otros procesos en lecho fijo (lecho escurrido) son: Veba Combi-Cracking, Microcat, CASH y EST (Eni Slurry Technology).

1.3.2 Termodinámica de la hidrodesintegración.

Las fracciones de petróleo se pueden clasificar en los siguientes grupos de hidrocarburos: parafinas (alcanos), olefinas, naftenos (alifáticos) y aromáticos [Riazi, 2005]. El proceso de hidrodesintegración consiste de diferentes tipos de reacciones que experimentan las familias de componentes:

Hidroisomerización de alcanos. Cambio en la estructura de los compuestos parafínicos. Básicamente es una transformación de alcanos lineales a ramificados como se observa en el siguiente esquema.



Hidrodesintegración de alcanos. Es el rompimiento de cadenas alifáticas de alto peso molecular y la saturación de los átomos de carbono terminales mediante la adición de hidrógeno.

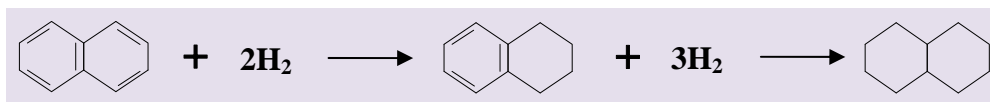




Hidrodesciclización. Se le conoce con este nombre a la apertura de un cicloalcano para formar un alcano lineal. Se requiere de la adición de hidrógeno para saturar algunos átomos de carbono.



Hydrogenación parcial o total de estructuras aromáticas. Se refiere a la saturación parcial de anillos bencénicos mediante la adición de hidrógeno a altas presiones. Dicha saturación puede ser parcial o total, es decir, transformar una serie de anillos bencénicos a estructuras saturadas cíclicas.



La hidrogenación de aromáticos ocurre mediante reacciones reversibles, con conversiones de equilibrio menores al 100% a condiciones prácticas de proceso. Estas reacciones son exotérmicas y el avance de la reacción en el equilibrio decrece con un incremento en la temperatura. En la práctica, las conversiones bajas de equilibrio son significativas a presiones bajas.

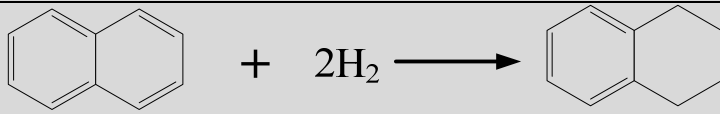
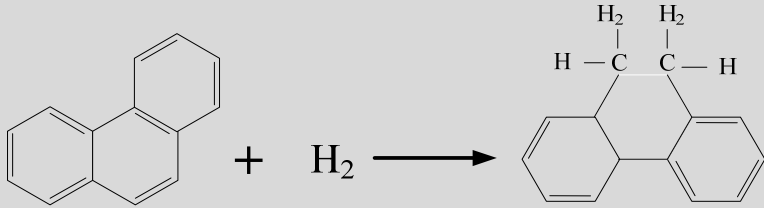
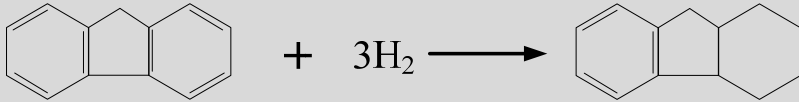
Algunas reacciones típicas de hidrogenación y sus constantes de equilibrio se presentan en la Tabla 1.4. Cuantos más anillos aromáticos haya en una molécula, la reacción de hidrogenación se favorece. Los monoaromáticos son los menos reactivos y esto se atribuye a la inusual estabilidad del anillo bencénico debido a su resonancia [Girgis y Gates, 1991]. Los poliaromáticos, por otro lado, se pueden hidrogenar fácilmente y pueden experimentar ciclos de hidrogenación-deshidrogenación. Generalmente, para especies aromáticas que contienen más de un anillo, la hidrogenación procede vía pasos sucesivos reversibles y en cada una de estas etapas se requieren condiciones cada vez más severas para la saturación.

Hay una considerable variación en los valores de las constantes de equilibrio de una familia de aromáticos a otra. Por ejemplo, en la hidrogenación de los homólogos del benceno, el valor de la constante de equilibrio disminuye con un incremento en el número de cadenas laterales y el número de átomos de carbono. Se observa un comportamiento similar para el naftaleno.



La sustitución de grupos alquilo conduce a un ligero decrecimiento en la entalpía de hidrogenación, sin embargo, para la hidrogenación de hidrocarburos sobre catalizadores sulfhidrados se observa un orden de reactividad inverso.

Tabla 1.4. Constantes de equilibrio de hidrogenación de aromáticos [Girgis y Gates, 1991].

Reacción	ΔH_{reacc}^0 (kcal/mol)	$\ln(K)$, a 400° C
	-30	-2.80
	-12	-2.25
	-42	-5.47

La adición de un grupo alquilo favorece la reactividad de estas moléculas para hidrogenación, ello por la influencia de la deslocalización π de electrones a través de la resonancia en la hidrogenación y deshidrogenación. La hidrogenación se favorece por lo tanto por sustituyentes donantes de electrones y ello ocurre más fácilmente cuando los anillos aromáticos que se hidrogenan son menos aromáticos, es decir, el número de dobles ligaduras es menor debido a la saturación de los átomos de carbono [Owusu-Boakye, 2005].

Hidrogenólisis de anillos nafténicos.

Durante las reacciones de hidrodesintegración, en las cuales se abren los anillos nafténicos, es posible que ocurra lo siguiente [Scherzer y Gruia, 1996]:

- Para cicloalcanos monocíclicos con un ciclo de 5 a 6 átomos de carbono es posible la conversión hasta del 95%.

- b) Para el tetrahidronaftaleno la conversión alcanza 85%.
- c) La apertura de uno de los anillos del decahidronaftaleno puede alcanzar conversiones del 95%.
- d) En la hidro-deshidrociclización de alquil naftalenos para formar alquilbencenos directamente sin pasar por la etapa de formación de alquil-tetrahidrobencenos, la conversión de equilibrio está en el intervalo de 70-80%.

En las cargas con un porcentaje alto de hidrocarburos aromáticos, las reacciones de hidrogenólisis de los anillos nafténicos formados por la hidrogenación previa de un anillo aromático, tienen un papel predominante en el proceso de hidrodesintegración [Scherzer y Gruia, 1996].

En la Figura 1.3 se muestra la hidrogenólisis de un compuesto aromático:

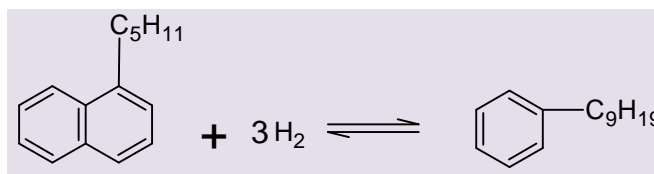


Figura 1.3. Hidrogenólisis de anillos aromáticos.

Existe un rompimiento de un anillo bencénico el cual se hidrogena posteriormente y produce una ramificación lineal saturada.

1.3.3 Cinéticas de reacción de hidrodesintegración

En la literatura se ha reportado la cinética de reacciones de hidrodesintegración con diferentes niveles de aproximación debido al gran número de compuestos involucrados en este tipo de reacciones en las fracciones de petróleo. Existen por lo tanto diferentes aproximaciones para describir la cinética de reacción de hidrodesintegración, los cuales se pueden clasificar de la siguiente manera: modelos basados en la técnica de agrupamiento (“*lumping*”), modelos basados en mezclas continuas, los modelos de estructura orientada a grupos y modelos de evento simple [Ancheyta y col. 2005].



Modelos tradicionales de agrupamiento

El amplio espectro de componentes presentes en cargas reales, que tienen diferentes reactividades, requieren de ciertas arbitrariedades para describir su cinética, como la suposición que las familias de hidrocarburos presentan reactividades similares, o que un grupo (“lump”) se comporta como un pseudocomponente con un orden y una constante de rapidez única. Una forma simple de realizar el estudio cinético de las fracciones de petróleo es mediante el agrupamiento de varias especies químicas en un número reducido de grupos (“lumping”) suponiendo que la reactividad de las especies agrupadas es similar entre ellas. La técnica de agrupamiento es una de las más utilizadas en la literatura y es una de las más antiguas debido a la relativa facilidad con la cual se obtienen los datos y se formula el modelo cinético. Una de las desventajas en el uso de estos modelos es que en una mezcla de muchas especies con diferentes reactividades o de forma equivalente, diferentes tasas de rapidez de reacción, donde cada una exhibe cinéticas de primer orden parecerá que sigue una cinética que cambia a un orden mayor en función de la conversión debido a la menor reactividad de las especies que persisten por más tiempo, [Aris, 1969; Satterfield, 1975, Ho, 2008].

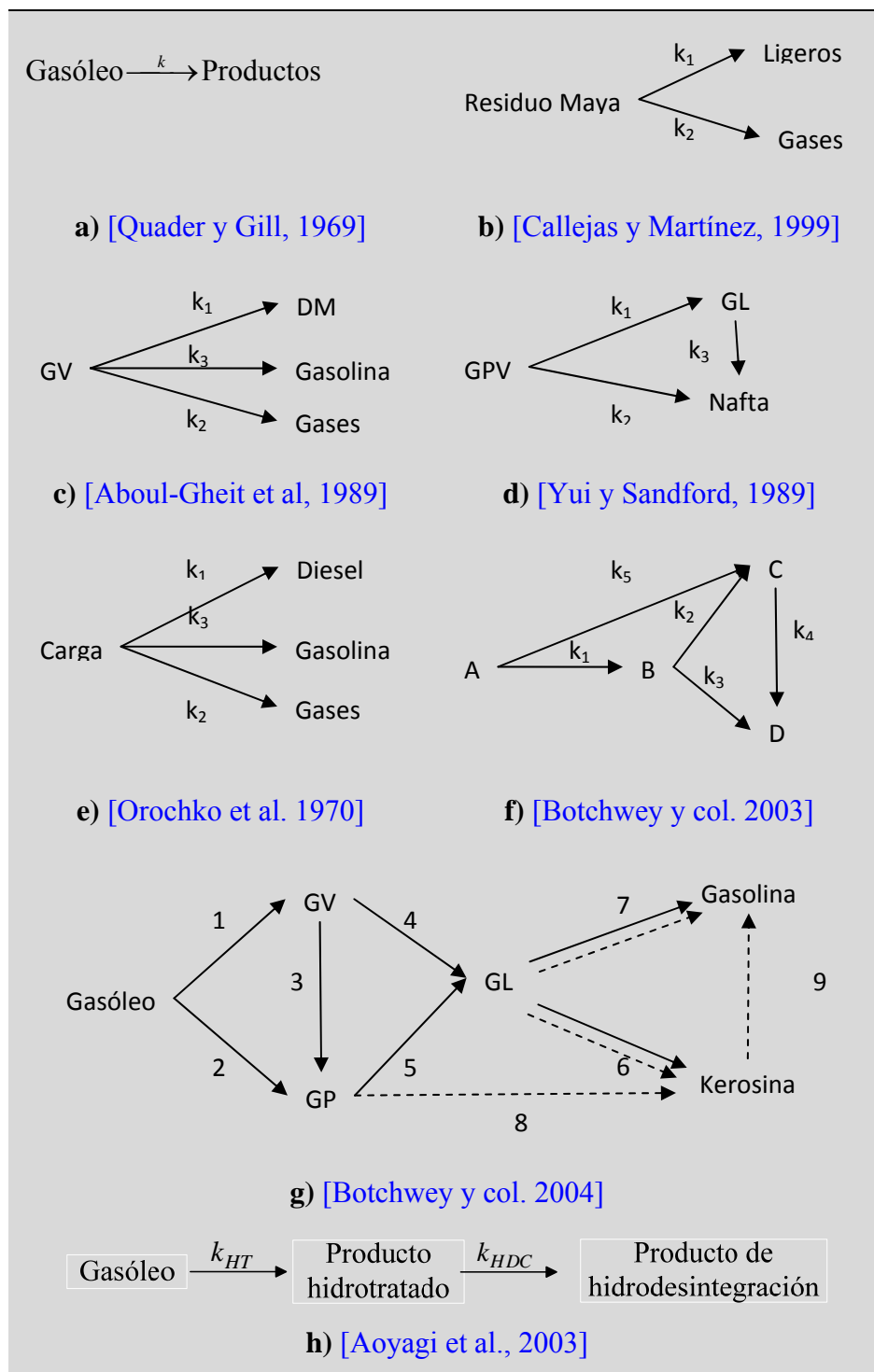
Algunos estudios realizados para predecir los productos de hidrodesintegración de fracciones de petróleo empleando la técnica de agrupamiento son los siguientes:

[Qader y Hill](#) estudiaron la hidrodesintegración de un gasóleo en un reactor tubular continuo empleando un solo grupo (Tabla 1.5a). De acuerdo con este estudio encontraron que la velocidad de hidrodesintegración es de primer orden con respecto a la concentración de la carga alimentada. [Qader y Hill, 1969]. [Callejas y Martínez \[1999\]](#) reportaron la hidrodesintegración de un residuo de crudo Maya en un reactor de tanque agitado continuo y un catalizador amorfo de NiMo soportado en γ -Al₂O₃. En este estudio se utilizó una cinética de primer orden y tres grupos (Tabla 1.5b): residuo atmosférico (343° C+), ligeros (343° C-) y gases. Con el modelo propuesto se reprodujeron de manera satisfactoria los datos experimentales a 375 y 400° C, pero no a 415° C. Esta desviación se atribuyó al modelo lineal utilizado en la predicción [Ancheyta y col., 2005b].

[Aboul-Gheit y col.](#) determinaron los parámetros cinéticos de la hidrodesintegración de un gasóleo de vacío [Aboul-Gheit, 1989].



Tabla 1.5. Diferentes rutas de hidrodesintegración empleando grupos [Ancheyta y col., 2005b].





Se utilizaron dos tipos diferentes de catalizadores de NiMo soportados en Zeolitas tipo HY. Se propuso un modelo cinético de cuatro grupos: gasóleo de vacío (GV), destilados intermedios (DM), gasolina (Gasolina) y gases (G) (Tabla 1.5c). El modelo presentó los mismos problemas que el modelo de [Callejas y Martínez \[Ancheyta y col., 2005b\]](#).

[Yui y Sanford \[1989\]](#) realizaron un estudio en una planta piloto con un reactor de lecho escurrido, con dos catalizadores comerciales amorfos de NiMo soportados en alúmina y considerando un modelo de tres grupos: gasóleo pesado, gasóleo ligero y nafta como se muestra en la Tabla 1.5d. El modelo supone órdenes de reacción iguales a uno. Se concluyó de este estudio para las reacciones involucradas que la hidrodesintegración del gasóleo pesado en gasóleo ligero y nafta no se puede describir por un esquema paralelo consecutivo [[Yui y Sanford, 1989](#)] ya que los datos experimentales no se ajustaron adecuadamente con dicho modelo cinético. Utilizando un modelo similar al de [Aboul-Gheit y col., Orochko y col. \[Orochko y col., 1970\]](#) estudiaron la cinética de hidrodesintegración de destilados de vacío en un reactor de lecho fijo con un catalizador amorfo de CoMo soportado en alúmina. Se propusieron cuatro grupos (Tabla 1.5e), con orden de reacción de uno para cada grupo. Estos autores incluyeron en su modelo cinético un parámetro de inhibición debido a los productos formados que se absorben en los sitios catalíticos. Concluyeron que predominan las reacciones en serie sobre las reacciones en paralelo. [Botchwey y col. \[2003\]](#) estudiaron modelos cinéticos para la conversión global para el hidrotratamiento de un gasóleo pesado derivado de crudo bituminoso sobre un catalizador comercial de NiMo/Al₂O₃ en un reactor de lecho escurrido. Se propusieron cuatro grupos: D (IBP-300° C), C (300-400° C), B (400-500° C) y A (500-600° C) (Tabla 1.5f). No hubo formación apreciable de gases. Otro esquema de reacción propuesto por [Botchwey y col. \[2004\]](#) es el indicado en la Tabla 1.5g. Las rutas describen la conversión del gasóleo a productos vía remoción de heteroátomos, saturación de aromáticos e hidrodesintegración. Las reacciones de hidrotratamiento están indicadas con líneas continuas y las de hidrodesintegración con líneas discontinuas. Ellos concluyeron que la conversión se lleva a cabo de acuerdo a diferentes regímenes, es decir, el régimen de hidrotratamiento (reacciones 1-7) a temperaturas de 340-390° C y el régimen de hidrodesintegración moderada (reacciones 1-9) a 390-420° C.

[Aoyagi y col. \[2003\]](#) estudiaron la cinética de hidrotratamiento e hidrodesintegración de gasóleos convencionales, gasóleos de coquización retardada y gasóleos derivados de Athabasca

bitumen (Tabla 1.5h). Se utilizaron dos reactores en serie, el primero de ellos cargado con un catalizador comercial de NiMo/Al₂O₃ y el segundo con un catalizador de NiMo/boria USY. Se consideró que la reacción de hidrodesintegración se lleva a cabo en el segundo reactor, mientras que en el primero se llevan a cabo las reacciones de hidrodesulfuración e hidrogenación de aromáticos policíclicos. El orden de reacción para el proceso de hidrodesintegración fue uno. [Ayasse y col. \[1997\]](#) estudiaron la hidrodesintegración catalítica de un residuo de bitumen Athabasca en un reactor de flujo continuo, con modelos de cinco, seis y siete grupos, a partir del modelo general de [Mosby y col. \[1986\]](#) Figura 1.4, encontrando que el modelo de cinco grupos representa los datos de manera satisfactoria [[Ayasse y col., 1997](#)].

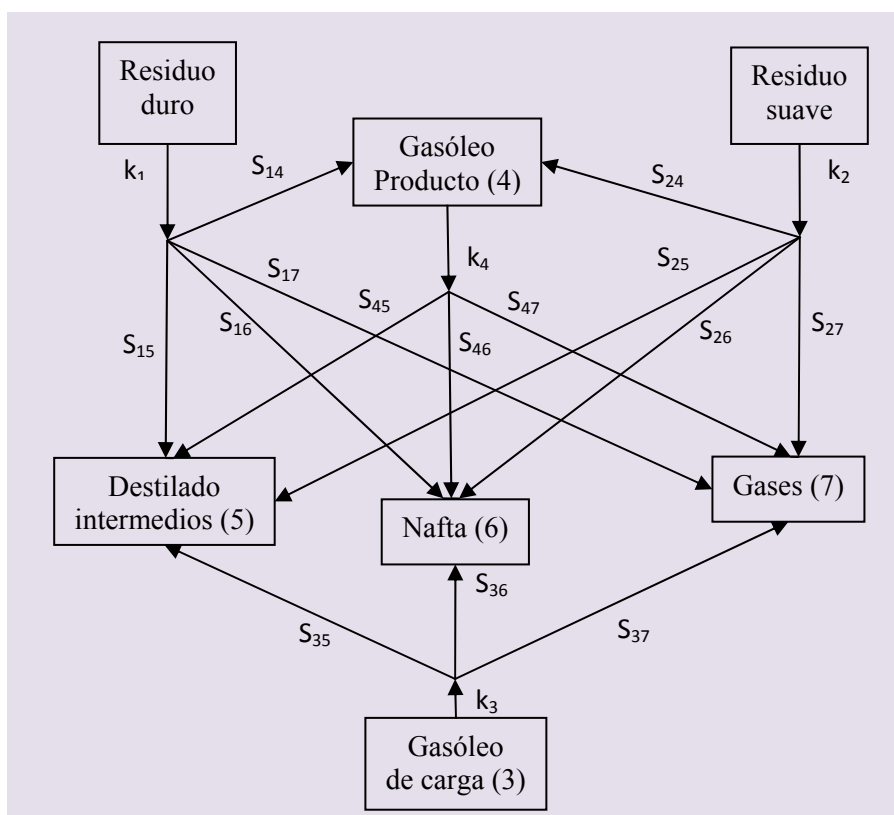


Figura 1. 4. Modelo generalizado de lumps [[Mosby et al., 1986](#)].

[Sánchez y col. \[2005\]](#) reportaron la hidrodesintegración moderada de crudo pesado empleando un modelo cinético de cinco grupos con datos experimentales obtenidos de planta piloto en un reactor de lecho fijo. Los grupos propuestos son: residuo (538° C+), gasóleo de vacío (343-



538° C), destilados (204-343° C), nafta (IBP-204° C) y gases (Figura 1.5). Se empleó un catalizador de $\text{NiMo}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ a 380-420° C. Se encontró buena correspondencia entre el modelo y los datos experimentales.

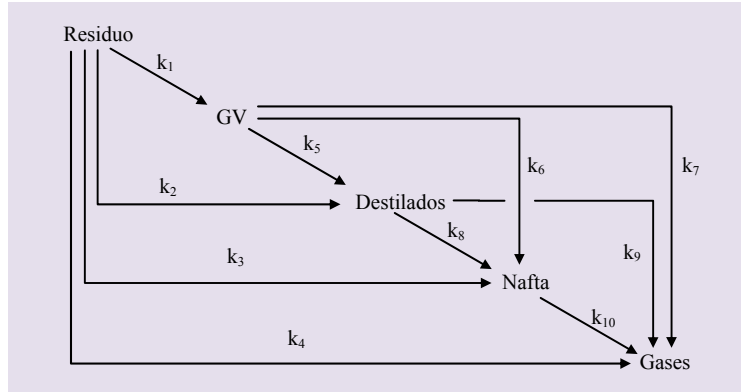


Figura 1.5 Modelo de “lumps” de para hidrodesintegración de crudo Maya [Sánchez et al., 2005].

Siguiendo un procedimiento análogo al de Sánchez y col. [2005], Sadighi et al. [2010], utilizaron un modelo cinético de 6 grupos: gasóleo de vacío y no convertidos, diesel, nafta pesada y ligera y gases, para describir la hidrodesintegración así como la desactivación del catalizador durante el proceso debido a la formación de coque Figura 1.6.

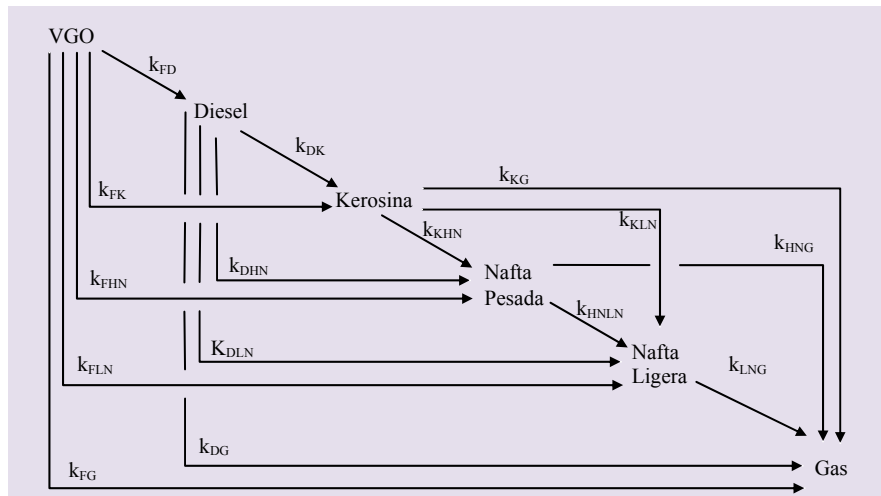


Figura. 1.6 Modelo de “lumps” para hidrodesintegración de gasóleo de vacío [Sadighi et al., 2010].



Las reacciones se han considerado de orden uno excepto la hidrodesintegración del gasóleo de vacío el cual se representa mejor con orden dos. La Figura 1.6 muestra el esquema de reacción propuesto aunque finalmente los autores han descartado algunas rutas mediante la evaluación del orden de magnitud de cada una de las constantes cinéticas.

En general, se observa que para obtener un modelo que describa mejor el proceso de hidrodesintegración es necesario utilizar varios grupos y una serie de reacciones consecutivas y simultáneas, que el orden de reacción puede ser tomado como uno si la carga es relativamente ligera y si se trata de carga pesada es mejor emplear orden dos. También se ha propuesto la necesidad de subclasificar la carga en una fracción “fácil” de reaccionar y otra que presenta mayor dificultad para desintegrarse. Dependiendo del nivel de complejidad deseado, es posible elegir desde un modelo simple de reactivo que da productos hasta un modelo complejo en el cual existan varias rutas de reacción. Por supuesto, la primera aproximación es fácil de obtener pero el nivel de descripción es muy superficial, mientras que en el segundo caso es necesario efectuar mayor cantidad de experimentos y de cálculos numéricos. A cambio el nivel de descripción es mejor y los resultados tienen mayor utilidad desde el punto de vista del modelado y comprensión del fenómeno de hidrodesintegración.

Modelos basados en pseudocomponentes.

Este tipo de modelos agrupa compuestos por familias de hidrocarburos. Algunos modelos de este tipo son los propuestos por [Krishna y Saxena \[1989\]](#), en el cual consideraron compuestos que contienen azufre, aromáticos pesados y ligeros, naftenos y parafinas. Estos autores también presentaron un modelo basado en la analogía de la hidrodesintegración y el fenómeno de la dispersión axial de un trazador en el flujo. El parámetro experimental es la curva de destilación (TBP). Usando este modelo es posible simular completamente la curva de destilación lo cual es una gran ventaja sobre los modelos de grupos discretos.

Otro modelo cuyo enfoque es el de pseudo-componentes fue presentado por [Bruce Stangeland \[1974\]](#). En su trabajo, este autor agrupa pseudo-componentes, sin distinguir familias, en intervalos de ebullición de 50°F. Aunque el enfoque teórico podría ser continuo, el autor considera que la serie de compuestos contenidos en los intervalos de ebullición arbitrariamente



fijos se pueden representar por medio de un pseudo-componente por lo cual su enfoque de la cinética de hidrogenación se considera como un enfoque discreto.

Modelos basados en mezclas continuas.

En contraste con la aproximación de grupos discretos, esta teoría considera que la mezcla reactiva forma una mezcla continua con respecto a las diferentes especies que contiene una corriente, punto de ebullición, masa molar promedio, etc. [Laxminarasimhan y col., 1996].

La mezcla continua es tan compleja que no se pueden distinguir las especies químicas individuales. Se elige, en lugar de eso, un índice, por ejemplo la reactividad, la curva de destilación, etc. lo cual servirá para identificar porciones de la mezcla.

El modelo de reacciones paralelas de una mezcla continua se ha aplicado principalmente a la desintegración de fracciones del petróleo [Laxminarasimhan y col., 1996; Korasheh y col., 2001; Basak y col., 2004]. Una de las ventajas de la teoría de agrupamiento continuo es la estimación acertada del orden aparente de la reacción; y la mayor ventaja es que permite modelar una fracción de petróleo con puntos de ebullición arbitrarios sin necesidad de realizar cada vez nuevos experimentos y optimizaciones de los parámetros involucrados en dicho modelo [Elizalde et al., 2009].

Modelos orientados a estructura

Los modelos orientados a estructura se desarrollaron en respuesta a la necesidad de incorporar los detalles moleculares en la química del petróleo para predecir la composición de los productos y sus propiedades. Es esencialmente un método de contribución de grupos que describe la estructura de las moléculas y también facilita la estimación y descripción apropiada de la química del proceso.

El concepto básico de los modelos orientados a estructura es que una molécula de petróleo puede ser descrita y representada por un cierto conjunto de grupos estructurales. De esta manera se construyen las moléculas. Los grupos se consideran como incrementos estructurales. Los incrementos consisten en aromáticos, nafténicos, estructuras anulares, grupos CH_2 para especificar cadenas alquílicas o parafinas, deficiencia de hidrógeno y grupos de heteroátomos.



Usando un conjunto limitado de grupos estructurales para describir miles de componentes permite el uso de un conjunto limitado de reglas de reacción para generar el esquema cinético de mezclas complejas, tales como el residuo de vacío [Quann y Jaffe, 1996; Jaffe, 2005].

Modelos de evento simple

Este modelo retiene los detalles de las rutas de cada tipo de reacción en vez de estar en términos de los componentes individuales de la carga y de sus intermediarios. Se expresa en función de pasos elementales, como la transferencia de un grupo metilo o el rompimiento de los enlaces carbono-carbono (escisión- β). Estos pasos solamente involucran grupos funcionales de la molécula y puede ocurrir en varias posiciones de la misma. Se deduce de una comparación de la estructura de una molécula reactiva y el producto es una transformación global, llamada reacción compuesta por cierto número de pasos elementales. El número de pasos elementales que son posibles para hidrocarburos reactantes es mucho menor que el número de moléculas en la mezcla. Si se asigna un solo coeficiente de rapidez de reacción a un cierto paso elemental podría ser una simplificación atractiva aunque excesiva ya que los aspectos configuracionales de los reactivos y productos, así como el número de enlaces carbono-carbono y el grado de ramificación, también contribuyen al valor de dicho coeficiente. Por lo tanto, para efectuar la reducción del número de parámetros del modelo cinético a un nivel práctico es necesario utilizar el modelado fundamental de los coeficientes de rapidez. Esta aproximación permite obtener parámetros (Los factores de frecuencia de simple evento) que son invariantes respecto a la carga, aunque el número de eventos varía entre los diferentes tipos de moléculas de acuerdo al número de carbonos y su posición en la estructura [Froment, G. F. 2005].

A la fecha, no se ha publicado en la literatura la hidrogenación de crudos pesados con el empleo del evento simple por lo cual no se tienen detalles del funcionamiento de este modelo.

Como puede verse, una alternativa inmediata para evitar el cálculo de parámetros cinéticos involucrados en la descripción de cargas reales con un nivel de aproximación adecuado es utilizar modelos de mezclas continuas, aunque se siguen empleando los modelos de agrupamiento y continuará esta tendencia [Mederos, 2009] para el diseño preliminar de procesos nuevos desde el punto de vista exploratorio.



1.3.4 Catalizadores utilizados en el proceso hidrodesintegración.

Los catalizadores para hidrodesintegración son catalizadores con una función dual: una función de desintegración y una de deshidrogenación-hidrogenación. La función de desintegración de moléculas con alta masa molar, la proporciona la parte ácida del soporte, mientras que la función de deshidrogenación-hidrogenación la proporciona el metal. El soporte ácido consiste en (a) óxidos amorfos, por ejemplo alúmina-sílica, (b) una zeolita cristalina, en general una zeolita *Y* modificada junto con un dispersor como alúmina o (c) una mezcla de zeolita cristalina con óxidos amorfos.

Los metales, que proveen la función de deshidrogenación-hidrogenación, pueden ser metales nobles (paladio, platino) o sulfuros de metales no nobles del grupo VIA (molibdeno, tungsteno) y del grupo VIIA (cobalto, níquel). Estos metales catalizan las reacciones de hidrogenación, haciendo más reactiva la carga y la remoción de heteroátomos, así como también la reducción de formación de coque. También permiten el inicio de la desintegración al formar olefinas intermedias reactivas vía deshidrogenación. Comercialmente en los procesos de hidrodesintegración de fracciones de petróleo se han utilizado ampliamente los catalizadores basados en cobalto, molibdeno y níquel.

Para que el catalizador de hidrodesintegración sea efectivo, es importante que haya una transferencia molecular rápida entre los sitios ácidos y los sitios de hidrogenación, evitando así reacciones secundarias. La transferencia molecular rápida se puede lograr colocando los sitios de hidrogenación en la proximidad de los de desintegración durante la preparación del catalizador. La relación entre la función de desintegración y la de hidrogenación se puede ajustar para optimizar la actividad y la selectividad [Scherzer y Gruia, 1996].

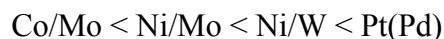
Los catalizadores con soporte amorfo se emplean para maximizar la producción de destilados intermedios. Estos catalizadores contienen principalmente soportes de sílica-alúmina amorfos. Otros soportes empleados son: sílica-magnesia, sílica-titania, sílica-alúmina-titania, titania-alúmina, sílica-titania-zirconia, sílica-alúmina dispersa en alúmina, alúmina-boria, etc. En los catalizadores amorfos los sitios ácidos son de tipo [Brønsted y Lewis](#) y se piensa que se requiere igual número de estos dos tipos de sitios para alcanzar una actividad óptima.

Algunas similitudes entre los catalizadores amorfos y los cristalinos son que ambos deben su actividad a su acidez, muestran efectos promocionales de olefinas y actúan a través del



mecanismo del ión carbenio [Corma y García, 2003], mientras que la principal diferencia se debe a la actividad de intercambio iónico y distribución de acidez [Choudhary y Saraf, 1975].

La actividad hidrogenante de algunos metales en un ambiente de baja concentración de azufre está dada por la siguiente relación:



Mientras que la función de desintegración para algunos soportes usuales es [Sherzer y Gruia, 1996]:



Las moléculas de hidrocarburos de alto punto de ebullición (con más de 25 átomos de carbono por molécula), tales como los presentes en residuos, no entran en las cavidades de las zeolitas debido al efecto estérico. Estas moléculas se desintegran usualmente en la parte ácida de un catalizador amorfo, tal como sílica-alúmina.

Los catalizadores utilizados para la hidrodesintegración moderada se preparan a una composición similar a los catalizadores para hidrotratamiento. Contienen metales del grupo VI y VIII soportados en γ -alúmina. Los metales que se usan comúnmente son cobalto, níquel, molibdeno y tungsteno en forma de sulfuros.

Efecto de la porosidad del catalizador

Cuando se procesan crudos pesados, los catalizadores deben tener alto volumen específico y diámetro de poro grande. Si se incrementa el volumen de poro o se disminuye el tamaño de partícula catalítica se pueden evitar los problemas de difusión intra-partícula. Sin embargo, si se emplean partículas pequeñas se debe tener cuidado de que no ocasionen que la caída de presión se incremente demasiado dentro del reactor. Es evidente que el uso de las zeolitas no es recomendable para procesar residuos y crudos ya que su estructura las hace útiles para la hidrodesintegración de hidrocarburos ligeros, donde las moléculas son pequeñas. Por otro lado, para procesar crudos pesados se prefiere utilizar catalizadores amorfos, en los cuales el diámetro promedio de poro es relativamente grande comparado con el diámetro promedio de poro de las zeolitas.



1.3.5 Efectos de los parámetros de proceso.

Temperatura

El incremento en la temperatura acelera la rapidez de reacción de desintegración en los sitios ácidos y desplaza el equilibrio de la reacción de hidrogenación hacia la deshidrogenación. Como consecuencia, por encima de cierta temperatura los sitios metálicos son incapaces de hidrogenar los alquenos producidos por la desintegración. Los alquenos se polimerizan y forman una especie de coque durante la reacción. La temperatura a la cual ocurre este fenómeno depende de la naturaleza de la carga procesada. También depende de la actividad de los sitios metálicos, el nivel de presión y la relación molar de hidrógeno/hidrocarburo.

El incremento de temperatura en el proceso de hidrodesintegración tiene como consecuencia un incremento significativo en la conversión. Por ejemplo, se ha observado que la conversión se puede incrementar al mismo nivel aumentando la temperatura en 20°C o reduciendo a una tercera parte el espacio velocidad. Los cambios en estas variables de proceso están limitados por la cantidad de coque depositado en un reactor de lecho fijo, ya que cuanto mayor sea la severidad mayor es la formación de este compuesto y menor es el tiempo de operación continua de estos reactores.

Presión

La presión influye significativamente en las reacciones de equilibrio de deshidrogenación-hidrogenación que se llevan a cabo en los sitios metálicos. El incremento en la presión también favorece la adsorción en los sitios ácidos. Si se mantienen los alquenos en estado adsorbido se favorece la formación de coque con los incrementos de presión.

Las presiones altas favorecen la hidrogenación de los alquenos producidos en los sitios ácidos. Por lo tanto, un incremento en la presión libera estos sitios e incrementa la rapidez de la reacción. Sin embargo, la producción de gases disminuye probablemente debido al sucesivo carácter de las reacciones, es decir, si se hidrogenan los alquenos probablemente se conviertan a parafinas cuyos pesos moleculares sean del orden de los compuestos líquidos.

El incremento en la conversión debido a la presión no es monótono, sino que alcanza un máximo a presiones de 125-150 bares. El decremento en la conversión a mayores presiones se



puede explicar por el efecto de retardo de una mayor presión parcial del hidrógeno en la reacción de hidrogenación, la cual promueve el inicio de la desintegración en los sitios ácidos.

Cuando se emplea una carga o fracción de crudo pesado, se produce en el reactor un sistema de capas entre el gas, el líquido y el catalizador, es decir existe resistencia apreciable a la transferencia de masa. A altas presiones la concentración de hidrógeno disuelto en la capa líquida se incrementa lo cual contribuye a que la reacción sea más eficiente.

El incremento en la presión para una relación H_2 /carga dada corresponde a un incremento en la presión parcial de hidrógeno, por lo tanto se producirá un incremento en la conversión de las estructuras aromáticas a productos saturados. Como consecuencia, la calidad se incrementará para los siguientes productos: turbosina, diesel y aceites con alto índice de viscosidad.

Aparte de los puntos anteriores, un incremento en la presión permite alargar el tiempo de vida del catalizador debido a la mayor hidrogenación de los alquenos que son precursores del coque.

Relación de H_2 /carga

El incremento en la relación molar hidrógeno/hidrocarburo conduce a un incremento en la presión parcial de hidrógeno.

El aspecto distintivo es que las presiones mayores provocan que los componentes presentes en fase vapor estén más tiempo en la zona de reacción, mientras que el incremento en la relación molar disminuye el tiempo en la zona de reacción.

En el caso de las cargas provenientes de crudos pesados, los cuales permanecen en fase líquida, se cual origina la ausencia casi total de hidrocarburos en fase vapor, el incremento en la relación molar no incrementa la presión parcial del hidrógeno. El efecto de la relación molar muestra que solamente después de las reacciones de hidrogenación se producen hidrocarburos que permanecen en fase vapor bajo las condiciones de presión y temperatura en la zona de reacciones. Esta es la razón por la cual en algunos sistemas el hidrógeno se introduce sólo parcialmente al inicio del proceso y el resto se introduce después, en el primer reactor, o en sistemas con dos reactores, se introduce entre el primero y el segundo reactor.



El incremento en la relación molar está ligado a un incremento en el volumen del reactor, y por supuesto en su costo, específicamente en relación a la recirculación del hidrógeno.

Hay un cierto intervalo de presión-relación hidrógeno/hidrocarburo que asegura una presión parcial de hidrógeno conveniente. Dependiendo de las condiciones locales de cada caso y de las restricciones económicas, se deberán elegir las condiciones apropiadas de operación dentro de este intervalo.

Carga

La flexibilidad del proceso de hidrodesintegración es una de sus grandes ventajas ya que permite el procesamiento de varios tipos de carga. Sin embargo, para cada alimentación, la severidad del proceso y la cantidad de hidrógeno consumido deben estar en concordancia. Así, si la carga exhibe un alto contenido de aromáticos requiere mayores presiones y mayor relación hidrógeno/carga, la menor temperatura posible y mayor consumo de hidrógeno que una carga que contenga un porcentaje relativamente pequeño de compuestos aromáticos. La mayor diferencia entre la masa molar promedio de la carga y de los productos finales es una medida del consumo de hidrógeno y de la severidad del proceso. Así, para obtener productos con masas molares promedio relativamente bajas comparadas con la carga, es necesaria una alta severidad en el proceso de hidrodesintegración.

Relación C/H de la carga.

La relación de carbono e hidrógeno (C/H) en cada carga es un indicio del tipo de crudo con el cual se está tratando. Por ejemplo, una relación alta de este índice indica que se trata de una carga pesada, por lo cual su procesamiento es más complicado desde el punto de vista de las condiciones de operación, es decir, se requieren altos niveles de presión y temperatura. Asimismo es necesaria una mayor cantidad de hidrógeno adicionado para obtener los destilados intermedios deseados, comparando esta cantidad con el consumo de un crudo ligero. Los problemas de manejo de estas cargas pesadas también se reflejan en el mayor consumo de energía para su transporte debido a su alta viscosidad. Respecto a los catalizadores empleados para su procesamiento, se requiere de diseños especiales de los mismos (alto volumen de poro)



con la finalidad de preservar su vida útil el mayor tiempo de vida posible. En el caso de cargas con relaciones C/H pequeñas, puede esperarse que sean relativamente fáciles de procesar y las condiciones de operación sean menos severas (alta relación C/H) [Choudhary y Saraf, 1975].

1.3.6 Proceso de hidrodesintegración a condiciones moderadas

Generalmente el proceso de hidrodesintegración se lleva a cabo a condiciones severas, es decir altas presiones y temperaturas así como una relación alta de hidrógeno hidrocarburo. Como se estableció anteriormente, estas condiciones de operación permiten altas conversiones sin embargo cuando se utilizan reactores de lecho fijo para el proceso de hidrodesintegración es muy probable que haya una desactivación excesiva y por lo tanto necesidad de parar la operación del reactor para reemplazar el catalizador. En virtud de ello una forma diferente de operar el reactor es a condiciones moderadas, es decir manteniendo conversiones bajas, menores al 50 %. Con ello se logra el mejoramiento de una carga de crudo pesado a un producto con características similares a las de un crudo convencional, el cual se puede procesar usando la infraestructura existente de una refinería [Ancheyta et al., 2007].

1.4 Modelos de reactores para hidrodesintegración.

Comercialmente, el proceso de hidrodesintegración emplea principalmente dos tipos de reactores: de lecho fijo (generalmente el reactor de lecho escurrido o “Trickle Bed Reactor” – TBR-) y de lecho ebulente (Ebullated Bed Reactor). En ambos tipos de reactores, cuando se procesan crudos pesados o residuos están presentes tres fases: la fase gaseosa, la cual se debe al hidrógeno alimentado y los gases producidos como ácido sulfhídrico, e hidrocarburos ligeros, así como hidrocarburos de mayor masa molar que se evaporan a altas temperaturas; la fase líquida, constituida primordialmente por la mezcla de hidrocarburos y la fase sólida, la cual está constituida por partículas catalíticas y en algunos casos con partículas inertes que sirven para mejorar la hidrodinámica del proceso.



Reactores de lecho fijo [Tarhan, 1983].

Un reactor de lecho fijo es un reactor químico que contiene un lecho de partículas catalíticas sólidas.

Tipos de reactores de lecho fijo.

En los reactores de lecho fijo se pueden llevar a cabo reacciones líquido-sólido, gas-sólido y gas-líquido-sólido.

En este último tipo de reactores, el cual se utiliza en los procesos de hidrotratamiento de crudos y residuos así como en la hidrodesintegración, la dirección del flujo es muy importante, ya que conduce a diferentes patrones de flujo y por lo tanto a distintos tipos de reactores. Las corrientes de gas y líquido pueden fluir separadamente en forma ascendente o descendente y en paralelo o contracorriente. Además, algunos de los reactivos pueden cambiar de fase durante la reacción química. También una de las fases puede ser la fase continua y la otra la dispersa.

Los tipos de reactores teóricos de lecho fijo son:

Tipo I. El gas y el líquido fluyen en paralelo en forma descendente.

Tipo II. El gas y el líquido fluyen en paralelo en forma ascendente.

Tipo III. El líquido fluye en forma descendente y el gas en forma ascendente.

Tipo IV. El gas y el líquido fluyen en paralelo en forma descendente y ocurre vaporización.

Tipo V. El gas y el líquido fluyen en paralelo en forma descendente y ocurre condensación.

Tipo VI. El gas y el líquido fluyen en paralelo en forma ascendente y ocurre vaporización.

Tipo VII. El gas y el líquido fluyen en paralelo en forma ascendente y ocurre condensación.

Tipo VIII. Flujos a contracorriente con vaporización.

Tipo IX. Flujos a contracorriente con condensación.



Cuando el líquido y el gas fluyen en paralelo ya sea de forma descendente o ascendente no hay un apreciable cambio de flujo molar entre las fases, aunque puede ocurrir una transferencia considerable de masa entre las fases líquida y gaseosa (Tipos I-IV). Esto significa que no hay una disminución sustancial o incremento de alguna de las fases a través de la formación de gas o de su condensación.

El reactor con flujos paralelos descendentes (tipo I) es el reactor más utilizado. Se le conoce como reactor de lecho escurrido [Tarhan, 1983]. Se usa en varios procesos químicos, aunque la mayoría de los reportes acerca de su aplicación industrial concierne al procesamiento de fracciones de petróleo con hidrógeno, en particular la hidrodesulfuración o hidrodesintegración (tipo IV) de cargas de crudos pesados o residuos y en el hidrotreatmento terminal de aceites lubricantes [Satterfield, 1975].

Los reactores de lecho escurrido se pueden operar en contracorriente, como los tipos III, VIII y IX. En este caso, el gas es la fase continua y fluye en forma ascendente mientras que la fase dispersa, que fluye en forma descendente es el líquido. Los tipos de reactores II, VI y VII, en los cuales la fase continua es el líquido y la dispersa el gas, el catalizador está sumergido en la fase continua y el gas se mueve en forma de burbujas. Por esta razón estos tipos de reactores se les conoce también como reactores burbujeantes de lecho fijo.

Ventajas y desventajas de los reactores de lecho fijo a contracorriente y en paralelo [Mederos et al., 2009].

Un reactor de lecho fijo que opera a contracorriente sólo se puede utilizar con flujos muy bajos, por lo cual no es común a nivel industrial. La limitación impuesta es debido a que ocurre inundación en la columna del reactor. Mientras que la principal ventaja es que permite alcanzar más de una etapa de equilibrio para el contacto gas-líquido. Cuando se trata de alcanzar altas conversiones, como en la hidrodesulfuración profunda de un gasóleo en un lecho fijo, se prefiere el modo de operación a contracorriente [Yamada y Goto, 2004, Mederos y Ancheyta, 2007].



El reactor de lecho fijo que opera con flujos en paralelo tiene la ventaja de disipar menor energía como fricción y de alcanzar altos valores de coeficientes de absorción de gas así como alta área de contacto interfacial gas-líquido sin que ocurra inundación.

Los estudios reportados con reactores de lecho fijo se llevan a cabo casi siempre con flujos en paralelo, ya sea en forma ascendente o descendente. Estos reactores son los que se emplean comúnmente en la industria de refinación del petróleo. Las ventajas de una u otra forma se mencionan a continuación.

Ventajas del reactor de lecho fijo con flujos paralelos en forma descendente.

- 1) El flujo del líquido se aproxima al flujo pistón, lo cual se puede aprovechar para alcanzar altos niveles de conversión (como se desea en HDS).
- 2) Pérdidas despreciables de catalizador, lo cual es importante cuando se usa catalizador costoso.
- 3) No tiene partes móviles por lo cual es posible operar a altas presiones.
- 4) Posibilidad de operar bajo condiciones de alta temperatura.
- 5) Grandes tamaños de reactores, lo cual permite procesar grandes cantidades de hidrocarburo a diferentes espacio velocidad.
- 6) Baja relación en volumen líquido-sólido. Como consecuencia ocurren menos reacciones homogéneas laterales.
- 7) Bajos costos de inversión y operación.
- 8) Posibilidad de variación de flujos de líquido, de acuerdo con el mojado del catalizador y las resistencias a la transferencia de masa y calor [Gianeto y Specchia, 1992].
- 9) Permite una variedad de regímenes de flujo y es más flexible debido a que se puede variar la demanda de productos [Dudukovic y col., 2002].
- 10) La caída de presión a través del lecho es menor, por lo cual se reducen los costos de bombeo y compresión.



- 11) Este modo de operación ayuda a mantener el lecho en su lugar, aunque con catalizadores que son suaves o deformables podrían acelerar una indeseable cementación (formación de aglomerados de partículas) [Satterfield, 1975].
- 12) La operación con flujos paralelos de las dos fases tiene la ventaja que, en contraste con la operación en contracorriente no existe limitación para procesar mayores cantidades de fluido, puesto que no existe la inundación, es decir, las cantidades de la fase que se deben pasar a través del lecho catalítico sólo dependen de presión disponible corriente arriba.
- 13) A mayores flujos de gas, la textura del líquido se modifica por la fricción con la fase gas y el incremento de la caída de presión (con menor rapidez en flujos paralelos que en contracorriente) [Hofmann, 1977].
- 14) Lenta desactivación del catalizador por depósitos de metales sobre su superficie [Satterfield, 1975].

Desventajas [Mederos et al., 2009].

- 1) Menor valor del factor de efectividad debido al mayor tamaño de la partícula catalítica.
- 2) Puede ocurrir maldistribución del flujo que da como resultado el mojado incompleto del catalizador [Dudukovic y col., 2002].
- 3) Limitaciones en el uso de líquidos viscosos o espumantes.
- 4) Riesgo de incrementar la caída de presión u obstruir los poros del catalizador cuando ocurren reacciones laterales que provocan la contaminación de los productos.
- 5) Incompleto o inefectivo mojado del catalizador o ambos con bajos flujos de líquido y relación diámetro del reactor (D)-diámetro de partícula (d_p) ($D/d_p < 15 - 20$).
- 6) Sensitividad a efectos térmicos, aunque esta desventaja se puede limitar reciclando parte del efluente líquido o inyectando gas frío (“quenches”).
- 7) Dificultad para recuperar el calor generado por la reacción [Gianeto y Specchia, 1992].



- 8) Menor líquido retenido comparado con el sistema en paralelo en forma ascendente [Dudukovic y col., 2002].
- 9) La mayor parte del lecho está expuesta al H_2S y su efecto inhibitorio es más fuerte en la región donde los compuestos de azufre refractario se deben convertir.
- 10) La presión parcial de hidrógeno es menor a la salida del reactor debido al efecto combinado de caída de presión, consumo de hidrógeno y reducción de la pureza de hidrógeno debido a la contaminación con co-productos de la reacción (H_2S , NH_3 y H_2O), los cuales se incrementan a lo largo del reactor.
- 11) La principal porción del lecho está expuesto a NH_3 y H_2S . El amoniaco, particularmente, deteriora la actividad causada por la función ácida del catalizador de hidrodesintegración.
- 12) El uso del modo descendente en la industria con menor grado de conversión, efectos de inhibición por SO_2 and NH_3 en el catalizador, resulta en una disminución en su funcionamiento [Kundu y col., 2003].
- 13) La efectividad de contacto en los reactores de lecho escurrido es generalmente pobre cuando el flujo de líquido es bajo.

Ventajas del reactor de lecho fijo con flujos paralelos ascendentes [Mederos et al., 2009].

1. La parte principal del lecho está en contacto con una concentración baja de H_2S , lo cual lo protege del efecto de inhibición.
2. Esta operación se favorece cuando el calor de reacción es relativamente grande.
3. La presión parcial del hidrógeno es mayor a la salida del lecho lo cual favorecerá el equilibrio para reacciones de desaromatización. Lo anterior debe estar acompañado de un decremento en la temperatura junto con el uso de un catalizador más selectivo el cual puede ser menos tolerante al azufre. El efecto de limitación de la conversión de equilibrio y los productos de inhibición se reducen.



4. En el proceso de hidrodesintegración la parte principal del lecho está en contacto con amoníaco a bajas concentraciones, lo cual favorece la reacción al protegerla de la inhibición de este producto de la hidrodesnitrogenación así como del ácido sulfhídrico, el cual tiene también un efecto inhibitorio. Esta operación muestra una gran ventaja puesto que se omiten dos etapas separadas.
5. La concentración de las impurezas del gas las cuales se forman en la reacción es menor en la mayor parte del lecho. Esto favorece la conversión normalmente limitada por el equilibrio químico y también permite manejar cargas más difíciles de procesar para obtener altas conversiones.
6. En la parte del lecho donde es necesario para convertir los compuestos menos reactivos.
7. Está disponible una mayor superficie para la transferencia de masa entre el gas y el líquido.
8. Existe una alta relación de número de sitios activos a volumen del reactor.
9. Fácil manejo del catalizador

Desventajas [Mederos et al., 2009].

- 1) Presencia de inundación
- 2) La estimación del líquido retenido, caída de presión y coeficientes de transferencia de masa es difícil, debido a que la mayoría de las correlaciones para obtener estos parámetros no incluyen datos para lechos con catalizadores con poros pequeños que típicamente se emplean en los reactores de este tipo [Dudukovic y col., 2002].



- 3) Este tipo de reactores no pueden operarse en contracorriente debido a que ocurre una excesiva inundación.
- 4) Está limitado a bajas velocidades, lejos de las de interés industrial debido a que ocurren problemas de inundación y excesiva caída de presión con flujos altos [Kundu y col., 2003].

Influencia del tamaño de partícula, régimen y diluyente en el funcionamiento de los tipos de reactores en paralelo con flujo en forma ascendente y descendente.

Algunos estudios realizados con reactores operando con flujos paralelos en forma ascendente y descendente en un lecho diluido con partículas finas (diluyente) bajo idénticas condiciones de operación, muestran que el diluyente neutraliza las diferencias entre los dos modos para reacciones limitadas por el gas y por el líquido y se puede desacoplar de esa manera la hidrodinámica (patrón de flujo y mojado del catalizador) y la cinética aparente. El líquido retenido y los regímenes de flujo en lechos diluidos son muy parecidos entre la operación de lecho escurrido y el flujo en forma ascendente [Wu y col., 1996].

Castañeda-López y col. [2001] encontraron que todos los tipos de maldistribución se pueden evitar alimentando gas y líquido en paralelo en forma ascendente. También encontraron que la conversión en una reacción de hidrodesulfuración de gasóleo es la misma, en modo ascendente y descendente, cuando la velocidad superficial del líquido (LHSV) es baja y la temperatura es alta.

Chander y col. [2001] empleando un sistema de agua-aire y condiciones típicas de hidrotratamiento de gasóleo de vacío y residuo atmosférico así como hidrodesintegración de gasóleo de vacío e hidrotratamiento de residuo de vacío, encontraron que las diferencias entre los modos de operación ascendente y descendente en los reactores de lecho fijo desaparecen casi por completo cuando se emplea un tamaño de partícula relativamente pequeño (0.3 mm de diámetro).



Si el reactor se opera en un régimen de alta interacción (burbujeante, pulsante o de aspersión) la caída de presión de las dos fases y el líquido retenido total es comparable en los dos modos de operación: ascendente y descendente [Saroja y Khera, 2006].

Debido a que el diseño de reactores TBR es considerablemente complicado es necesaria una amplia gama de experimentos de diversa índole dentro de los que por su importancia es necesario mencionar los estudios termodinámicos, cinéticos y de escalamiento de reactores. Las compañías petroleras han desarrollado y usan sus propios procedimientos de diseño por lo cual no están disponibles en la literatura abierta [Ancheyta y col., 2005a].

Modelamiento de reactores para hidrodésintegración

El modelo es la representación matemática de un fenómeno físico, químico o fisicoquímico. Los parámetros del modelo son constantes arbitrarias en la ecuación o modelo que toman un valor determinado para describir un fenómeno dentro de ciertos intervalos de valores de las variables independientes. Utilizando el modelo es posible estudiar un sistema o parte de él. A la solución numérica del modelo se le conoce con el nombre de simulación.

Generalmente, un modelo matemático consiste de un conjunto de ecuaciones algebraicas y diferenciales junto con condiciones iniciales y de frontera. Si lo que se desea es realizar una representación de un fenómeno estacionario, invariable en la posición, es posible describirlo simplemente empleando ecuaciones algebraicas y realizando el ajuste pertinente; sin embargo, permanece una cuestión por resolver: ¿qué tipo de ecuación algebraica o trascendente ha de usarse? ¿Cuántos términos debe tener dicha expresión? Por otro lado, como en el caso de modelado de un reactor en donde se deben de cumplir las leyes de conservación, es útil recurrir a dichas leyes escritas en forma diferencial, las cuales con condiciones de frontera e iniciales adecuadas, generan alguna descripción particular de un fenómeno.

Mediante simulación, por lo tanto, es posible estudiar un proceso existente de manera rápida, económica, además no presenta riesgos cuando se utilizan los extremos de los intervalos de validez. También es posible estudiar la estabilidad de un sistema. La simulación hace posible comparar diferentes esquemas de proceso sin tener que construirlos físicamente, además permite realizar pruebas de sensibilidad de los parámetros involucrados en el modelo.



El concepto de modelado de reactores es un método que permite trasladar información y datos existentes para predecir nuevas condiciones. Tales predicciones pueden involucrar:

- a) Diseño de un reactor a escala comercial a partir de la información fundamental de un reactor a escala laboratorio.
- b) Escalamiento de una planta piloto a reactores de mayor escala.
- c) Desempeño del reactor con diferentes cargas y catalizadores nuevos.
- d) Efecto de las diferentes condiciones de reacción en la distribución de productos.
- e) Optimización de las condiciones de operación en estado estacionario.
- f) Mejor entendimiento del sistema que puede conducir al mejoramiento del diseño de proceso [Elnashaie y Elshishini, 1993].

1.4.1 Modelos empíricos

Los modelos empíricos permiten correlacionar alguna propiedad tal como la concentración de salida de una corriente fluida con respecto a las variables de proceso, tales como LHSV, temperatura y presión con la finalidad de predecir dentro de ciertos intervalos de estas variables la calidad de los productos. Estas correlaciones están seriamente limitadas a su uso estricto en los intervalos de las variables dentro de los cuales se derivaron y no permiten comprender la naturaleza intrínseca del fenómeno estudiado.

1.4.2 Modelos basados en la hipótesis del medio continuo

Debido a la naturaleza molecular de las reacciones químicas así como los mecanismos de transporte involucrados en el reactor, es necesario realizar un modelado diferencial de tales fenómenos, empleando las ecuaciones fundamentales de transporte de masa, energía y cantidad de movimiento [Bird, 2002].



$$\frac{\partial(\rho w_A)}{\partial t} = -[\nabla \cdot \bar{n}_A] + r_A \quad \text{: masa} \quad \dots(1)$$

$$\frac{\partial\left(\rho\left[\hat{U} + \frac{1}{2}v^2\right]\right)}{\partial t} = -[\nabla \cdot \bar{e}] + \rho(\bar{v} \cdot \bar{g}) \quad \text{: energía} \quad \dots(2)$$

$$\frac{\partial(\rho \bar{v})}{\partial t} = -[\nabla \cdot \bar{\phi}] + \rho \bar{g} \quad \text{: cantidad de movimiento} \quad \dots(3)$$

En todas estas ecuaciones se cumple el principio general de conservación:

$$\left[\begin{array}{l} \text{Variación de la} \\ \text{propiedad en} \\ \text{el tiempo} \end{array} \right] = [\text{entrada}] - [\text{salida}] + \left[\begin{array}{l} \text{Generación o} \\ \text{desaparición} \end{array} \right] \quad \dots(4)$$

Para diferentes fases y considerando la transferencia entre fases como una fuente, además empleando concentración molar, y suponiendo que el flux de la propiedad está dado por una componente convectiva y otra difusiva (modelo Fickiano), las ecuaciones anteriores se pueden escribir como:

Ecuación de balance de cantidad de movimiento

$$\frac{\partial(\varepsilon^k \rho^k u^k)}{\partial t} + \nabla \cdot (\varepsilon^k \rho^k u^k u^k) = -\varepsilon^k \nabla P^k + \varepsilon^k \rho^k g + F_{k,R}(u_k - u_R) \quad \dots(5)$$

Ecuación de balance de materia para multi-especies, siendo i la especie

$$\frac{\partial(\varepsilon^k \rho^k w_i^k)}{\partial t} + \nabla \cdot (\varepsilon^k \rho^k u^k w_i^k) = \nabla \cdot (\varepsilon^k \rho^k D_{i,m}^k \nabla w_i^k) + R_i^k + S_m^k \quad \dots(7)$$

Ecuación del balance de calor

$$\frac{\partial(\varepsilon^k \rho^k C_p^k T^k)}{\partial t} + \nabla \cdot (\varepsilon^k u^k C_p^k T^k) = \nabla \cdot (\varepsilon^k \lambda_{i,m} \nabla T^k) + \sum_{i=1}^n [(-\Delta H_i) R_i]^k + S_E^k \dots(8)$$

Los reactores de lecho fijo a nivel industrial operan en general de modo cocorrente en modo descendente. La ecuación de balance de cantidad de movimiento, por simplicidad, sólo considera el término de caída de presión a través del lecho, es decir,



$$-\varepsilon^k \nabla P^k = 0 \quad \dots(9)$$

Aunque en el caso de los reactores piloto o experimentales a pequeña escala la caída de presión es muy pequeña y en general se considera despreciable.

El problema de las expresiones de conservación sigue siendo las ecuaciones constitutivas, las cuales están formuladas en coordenadas convectivas y representan el comportamiento intrínseco o su respuesta inherente en términos de esfuerzo y deformación [Aris, 1989]. Debido a la complejidad de las ecuaciones de conservación, una primera aproximación es la de realizar el balance macroscópico utilizando el promedios integrales sobre las principales direcciones consideradas [Bird, 2002; Froment, 1990].

Se puede definir un primer nivel macroscópico que corresponde a observaciones fenomenológicas locales. Esto, por supuesto, resta validez al balance diferencial riguroso desde el punto de vista molecular, sin embargo la aproximación obtenida se puede resolver matemáticamente y los resultados que provee representan, en general, el fenómeno estudiado en forma adecuada desde el punto de vista práctico. Las aproximaciones más utilizadas son la ley de Fick de transferencia de masa, la ley de Fourier de transferencia de calor y la ley de Newton que representa la transferencia de cantidad de movimiento. Otras ecuaciones empíricas son las usadas para describir la termodinámica del sistema y su cinética. En el caso del modelado de los reactores las expresiones termodinámicas más utilizadas son las ecuaciones de estado y sus simplificaciones como la ley de Henry, la ecuación de van't Hoff para calcular las constantes de equilibrio químico, de adsorción y desorción, entre otras, mientras que en el caso de las ecuaciones cinéticas se emplean diversos modelos no mecanísticos como el modelo potencial donde la rapidez global del proceso está determinada por la ecuación de Arrhenius, sin la postulación de ningún mecanismo y mecanísticos como los modelos de Mars-van Krevelen y de Langmuir-Hinshelwood, en los cuales se postula un mecanismo elemental del proceso mediante un conjunto de reacciones en serie-paralelo, así como diversos criterios para representar la no idealidad del fenómeno bajo estudio. La hidrodinámica del reactor se puede cuantificar mediante los factores de mojado del catalizador (“wetting”) y la cantidad de líquido retenido en el lecho (“holdup”).



Regímenes de flujo

Para sistemas no espumantes se han propuesto cuatro regímenes de flujo:

- Flujo escurrido (trickle film flow regime). El líquido fluye como una capa laminar sobre el lecho empacado en una fase gaseosa continua.
- Flujo pulsante (pulse flow). Partes de ricas en gas y partes ricas en líquido (variación de densidades) pasan de manera alternada a través de la columna o lecho.
- Flujo burbujeante (bubble flow). En este caso la fase líquida constituye la fase continua y el gas pasa en forma de burbujas.
- Flujo en aerosol (spray flow). El líquido está disperso en forma de finas gotas en la fase gaseosa continua; una parte del líquido continúa fluyendo como una capa sobre el lecho empacado [Doraiswamy y Sharma, 1984].

En los reactores experimentales de hidrotatamiento el régimen que persiste debido a los valores relativamente pequeños del número de Reynolds y aditivos de distribución del flujo de carga así como las condiciones de operación es el de Flujo escurrido o “Trickle Film FLOW regime”.

Hidrodinámica

Líquido retenido. El líquido retenido total se puede considerar que está distribuido en una parte externa al catalizador y una parte interna. La parte interna está contenida en los poros del catalizador y se supone que constituye el 14-50% del volumen total del reactor. El líquido retenido externo está formado por una parte dinámica (5-20%) y una parte estática (2-5%) que constituye las zonas de estancamiento en cavidades entre partículas catalíticas. El líquido retenido total se puede determinar con un experimento con trazadores que no se adsorben, mientras que el líquido retenido interno en general se supone como una fracción o el total del volumen de los poros disponibles. La cantidad de líquido retenido estático no varía con un incremento en el flujo de gas manteniendo el flujo de líquido constante [Hofmann, 1977].



Retromezclado

El modelado del fenómeno de la hidrodinámica del fluido se puede realizar a través de un modelo de dispersión unidimensional o axial, el cual mide las desviaciones de un reactor de flujo tapón ideal de un reactor de lecho empacado [Danckwerts, 1953]. El modelo de Ross [1965] considera que la desviación del flujo tapón se debe a la cantidad de líquido retenido. Sin embargo, este modelo no considera implícitamente las zonas estancadas de líquido, las cuales tienen una injerencia directa en el mezclado axial.

Un modelo de flujos cruzados entre la zona estancada y la zona dinámica considera que representa mejor la desviación del funcionamiento de los reactores de lecho fijo de los reactores ideales de flujo tapón [Henry y Gilbert, 1973; Schwarz y Roberts, 1973]. También existen otros modelos probabilísticos que describen con buena aproximación este comportamiento [Deans, 1963; Buffham y col., 1970].

Mears mostró que el retromezclado no es importante cuando se cumple el siguiente criterio [Mears, 1971]:

$$\frac{L}{d_s} > \frac{20n}{Bo} \ln \frac{C_0}{C_f} \quad \dots(7)$$

Donde d_s es el diámetro de partícula, L es la longitud del reactor, n el orden de reacción, Bo en número de Bodestein (número de Péclet referido al diámetro de partícula), C_0 la concentración del reactivo limitante inicial y C_f la concentración del reactivo limitante final.

Para reactores industriales, la longitud del reactor excede con mucho el diámetro de la partícula del catalizador, por lo tanto los efectos de retromezclado no son importantes. Para evitar problemas de retromezclado en los reactores a escala banco y piloto, se puede emplear un diluyente inerte de menor tamaño que el catalizador. También, para conversiones bajas es poco importante el fenómeno de dispersión. En el caso de hidrodesintegración moderada, la conversión permanece relativamente baja por lo cual un modelo sin dispersión puede emplearse sin mucha pérdida de exactitud.

Transferencia de masa en las interfases

La transferencia de masa en los reactores de lecho escurrido ocurren en el entorno de tres fases: la fase gaseosa, la fase líquida y la sólida.

Un esquema que representa este fenómeno se muestra en la Figura 7.

En la frontera de la fase gas con la fase líquida existe una película que le confiere resistencia; sin embargo se considera que debido a que el reactivo gaseoso está en exceso en la operación de hidrodesintegración, esta resistencia tiene poca importancia y en general se desprecia.

Es común también, determinar como una resistencia global promedio la resistencia del líquido, la difusión dentro del seno del líquido y la película desarrollada en la frontera con el sólido.

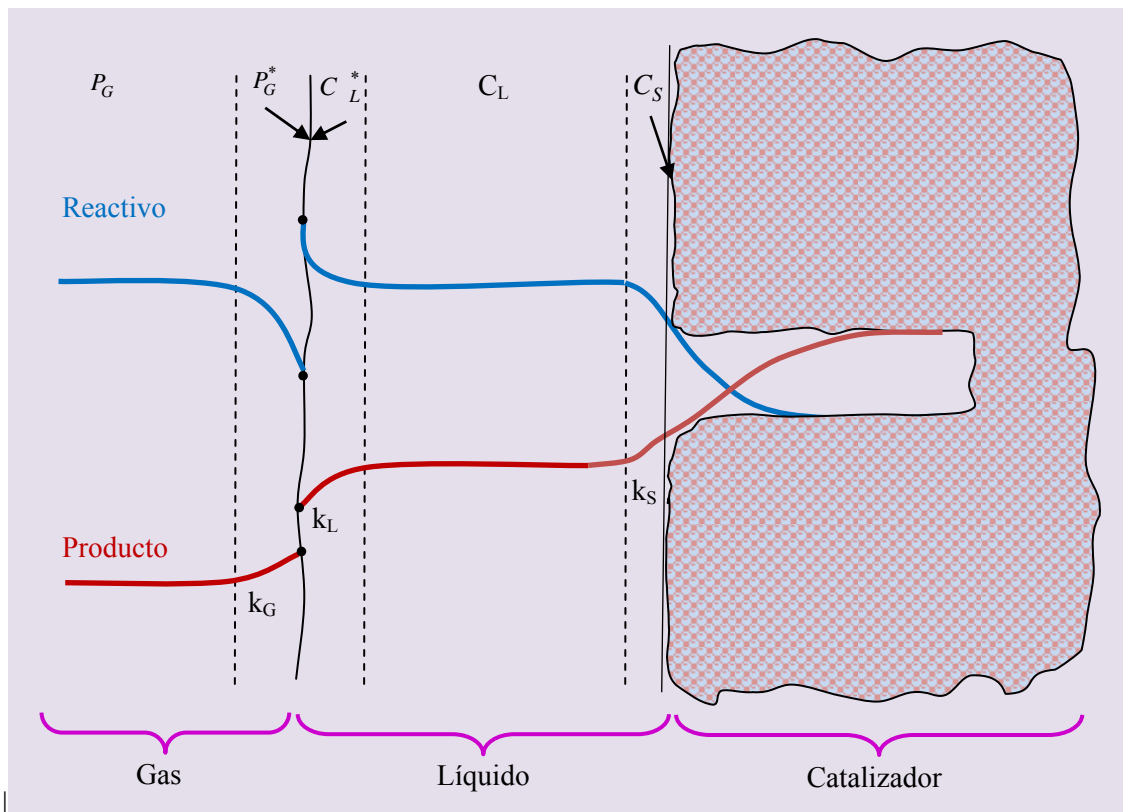


Figura 1.7. Perfiles de concentración de materia en las fases de un reactor de lecho escurrido [Korsten y Hoffmann, 1996; Bhaskar y col. 2004; Mederos et al, 2009].



Transferencia de masa intragranular

La transferencia de masa intragranular se lleva a cabo a través de la difusión de las especies reactivas dentro del poro del catalizador. Existen dos mecanismos de difusividad: difusividad global o molecular y difusividad de Knudsen. El primer mecanismo se refiere a la difusión limitada por la trayectoria libre de las moléculas y el segundo a la difusión limitada por el tamaño de poro donde ocurre la reacción, es decir, las colisiones ocurren entre las moléculas del fluido y las paredes del poro debido a que la trayectoria media libre de las moléculas es mayor que el diámetro de poro [Smith, 1981].

La concentración de los reactivos dentro del poro del catalizador tiende a disminuir a medida que internan dentro del catalizador, puesto que reaccionan en los sitios activos. Después de reaccionar los productos se difunden de nuevo hacia el exterior, al seno del fluido primero y luego, en el caso de los productos gaseosos hacia la fase gas.

Transferencia de energía.

El sistema constituido por los fluidos en general se considera a la misma temperatura, pero en el catalizador en general la temperatura es diferente, debido a la reacción química. En el caso de las reacciones de desintegración, son de naturaleza exotérmica, por lo cual la temperatura es mayor en el interior del catalizador que en el exterior.

Tanto la concentración de masa como la energía cambian de forma diferencial en todas las coordenadas espaciales del reactor y en el tiempo. Algunas simplificaciones que se han propuesto son:

Considerar sólo gradientes radiales y axiales de masa y energía y en general, estado estacionario. En muchas ocasiones también se supone que las partículas catalíticas son isotérmicas.

Los modelos de reactores de lecho fijo que toman en cuenta los fenómenos de transferencia sirven para simular el comportamiento del reactor bajo estudio, es decir una planta a microescala, banco o piloto. También, a partir de los modelos validados con datos experimentales de planta piloto, se han realizado algunas predicciones del comportamiento de los reactores a escala industrial.



Desde el punto de vista de la mecánica del medio continuo es posible formular cualquier modelo mediante una ecuación diferencial, suponiendo precisamente que el fenómeno ocurre en un medio en el cual las propiedades varían de forma continua dentro de las fronteras de un sistema.

Mediante esta aproximación se ha modelado una gran cantidad de fenómenos partiendo de las ecuaciones fundamentales de conservación. Debido a que en los reactores catalíticos de lecho fijo el tamaño de las partículas de catalizador es de tamaño finito es necesario utilizar modelos promediados, es decir, considerar los elementos materiales de tal forma que cada uno de ellos se pueda considerar con propiedades constantes [Mederos, et al, 2009].

Las reacciones que ocurren en el hidrotratamiento en general son de naturaleza exotérmica. La reacción que presenta mayor cantidad de generación de calor por mol es la hidrodesulfuración. Por ejemplo, la entalpía estándar de reacción en la hidrodesulfuración del tiofeno es de -68 kcal/mol, mientras que la hidrodesnitrogenación de la quinolina produce -32 kcal/gmol. Aparte de lo anterior, generalmente el nivel de hidrodesulfuración de un crudo es mayor que el nivel de deshidronitrogenación. Otra reacción que contribuye significativamente al incremento de temperatura en el reactor es la de hidrogenación [Girgis y Gates, 1991]. En los modelos que involucran las reacciones de HDS preferentemente son heterogéneos para tomar en cuenta los efectos inhibitorios del coproducto, el ácido sulfhídrico. En el caso del resto de reacciones como son HDM, HDN no producen una cantidad sustancial de calor y no presentan además inhibición acelerada a medianas conversiones por lo cual un modelo pseudohomogéneo puede ser suficiente. En la hidrodesintegración, en general se ve afectada por el amoniaco producido. Sin embargo, tal inhibición en general no se considera en el modelado cinético de la reacción. Por otro lado, la cantidad de calor producida en un reactor experimental de calor no es lo suficientemente grande como para requerir más que un modelo pseudohomogéneo del reactor.

Para efectuar cálculos para diseños preliminares de reactores de lecho escurrido en estado estacionario se puede realizar una aproximación aceptable mediante el concepto de modelo pseudohomogéneo, el cual supone que los fluidos dentro del elemento de volumen asociado con una partícula catalítica se puede caracterizar por la temperatura, presión y composición de bulto y que esas cantidades varían continuamente con la posición en el reactor [Hill, 1977, Froment, 1990]. Por otro lado, se ha observado que el balance de energía en estado



estacionario de forma pseudohomogénea en estado estable presenta resultados similares a los obtenidos en forma heterogénea [Mederos y col., 2006].

1.4.3 Modelos de reactores pseudohomogéneos

Los modelos pseudohomogéneos requieren expresiones de velocidad global de reacción y propiedades de bulto efectivas, tales como difusividad y conductividad. El concepto de efectivo está relacionado al agrupamiento de todas las propiedades de la fase líquida, gaseosa y catalítica.

La ventaja del uso de modelos pseudohomogéneos está relacionada con el cálculo de las conductividades y difusividades efectivas, las cuales se encuentran reportadas en la literatura.

Para un modelo pseudohomogéneo, las ecuaciones generales de balance de calor y materia de forma general se reducen a:

$$\frac{\partial \rho^m \phi^m}{\partial t} + \nabla \cdot \rho^m u^m \phi^m = \nabla \Gamma_k^m \phi^m + S^m \quad \dots(7)$$

En este caso Γ_k^m es el coeficiente difusivo efectivo térmico o másico y ϕ^m es una función escalar.

A partir de estas últimas ecuaciones y suponiendo que:

1. No hay variación de las propiedades en dirección angular
2. Coordenadas cilíndricas
3. Propiedades fisicoquímicas y de transporte constantes
4. Estado estacionario
5. Gradiente de presión sólo en dirección axial.

Se puede reducir la ecuación anterior considerablemente. Para el caso de un sistema isotérmico tal como un reactor experimental el balance de energía se descarta. Además, si no hay efectos apreciables por la difusión de las especies ni retromezclado, considerando que la variación de la concentración de las especies es importante sólo en la dirección del flujo así como manteniendo el estado estacionario, la ecuación anterior se reduce a:



$$\frac{d}{dz} \rho^m u^m = S^m \quad \dots(8)$$

En donde z es la dirección principal del flujo.

La ecuación anterior escrita para un sistema de reacción continuo puede escribirse como:

$$\frac{d(\rho^m)}{d(z/u^m)} = S^m \quad \dots(9)$$

O bien

$$\frac{d(\rho^m)}{d(1/LHSV)} = S^m \quad \dots(10)$$

Donde S^m que es la fuente o sumidero, que en este caso está representada por la cinética de la reacción [Tutorial Fluent User's Guide, 2006].

En el caso del procesamiento de las fracciones de petróleo, se ha observado que es necesaria una serie de experimentaciones para cada caso específico, es decir, tipo de carga, contenido de heteroátomos, condiciones de operación, tipo de aproximación, etc. Es decir, el modelado de reactores es y continuará siendo una herramienta matemática cuya validez es cierta sólo bajo ciertas condiciones, siempre y cuando dichas condiciones sean soportadas por una serie de experiencias a nivel laboratorio o a nivel industrial ya que los parámetros involucrados son parámetros promediados y una serie de fenómenos pueden estar ocultos en estos valores.

Un modelo generalizado de hidrotatamiento ha sido presentado recientemente por Mederos et al, [2009]. En este modelo se consideran varios fenómenos que ocurren en el reactor, tales como la naturaleza dinámica de las reacciones, el factor de efectividad, el mojado interno y externo del catalizador, la existencia de zonas estancadas de líquido en el intersticio de las partículas de catalizador, la dispersión axial y radial de masa y energía. Un modelo que contiene todos estos fenómenos es de esperarse que sea prácticamente irresoluble desde el punto de vista numérico. En lugar de resolver dicho modelo, se ha propuesto valorar los órdenes de magnitud de cada término partiendo del modelo más simple e ir adicionando términos para representar las no idealidades presentes en la descripción del fenómeno



estudiado. Por supuesto, los parámetros adicionados deben corresponder con el nivel de detalle del experimento y no simplemente realizar un ajuste de los parámetros del modelo.

Conclusiones del Capítulo I

La necesidad de procesar crudos y residuos pesados para satisfacer la demanda de destilados intermedios a nivel mundial ha estimulado el estudio del proceso de hidrodeseintegración de fracciones de petróleo de alto peso molecular. Ya que el petróleo es una mezcla compleja de hidrocarburos, es inherente la experimentación para realizar una descripción adecuada del proceso de hidrodeseintegración. Esta descripción es posible mediante la propuesta de una serie de rutas de reacción considerando cierto número de grupos (“lumps”), aunque parece que una mejor solución es el uso del modelo de mezclas continuas debido a que permite representar distribuciones de reactividades más que valores promedio, además de permitir su implementación a procesos nuevos como la hidrodeseintegración de crudos y residuos pesados. Respecto a los modelos de reactores de hidrodeseintegración, es posible emplear el reactor más sencillo posible siempre y cuando existan las condiciones suficientes para garantizar que un reactor experimental se comporte como ideal. Con este enfoque se pueden descartar una serie de procesos de transferencia de masa, energía y cantidad de movimiento y obtener una cinética adecuada para el modelado de un reactor experimental. El modelo del reactor más simple que puede emplearse es el pseudo-homogéneo, el cual con la ayuda de información experimental pertinente, permite representar adecuadamente el fenómeno de hidrodeseintegración de hidrocarburos pesados de petróleo. Los parámetros derivados de este modelo, por ejemplo la cinética de la reacción, serán confiables dentro de los límites experimentales en los cuales se derivaron.



Capítulo II

Modelo del Reactor



CAPITULO II. MODELO DEL REACTOR

2.1 Balance de materia en un reactor pseudo-homogéneo.

Con la finalidad de obtener los parámetros cinéticos de una reacción es necesario contar con datos confiables los cuales deben obtenerse en un equipo experimental donde se conozcan los procesos de transferencia de masa y el patrón de flujo. Debido a la complejidad matemática que acompaña a los modelos de reactores donde existan gradientes múltiples y no idealidades y a la dificultad de obtener los datos experimentales en esas condiciones se prefiere minimizar resistencias a la transferencia de masa de forma experimental y operar el reactor de tal forma que el patrón de flujo se asemeje al ideal, así como mantener el proceso isotérmico. En el caso de los reactores de hidrodeseintegración de lecho fijo una buena aproximación es considerarlo como un reactor de flujo en pistón. Considerando este comportamiento ideal la complejidad del modelo del reactor se reduce considerablemente. Ya que el modelo del reactor proviene del balance de materia donde está involucrada la cinética de la reacción, es posible obtener los parámetros de dicha cinética mediante la aplicación del modelo. Se deduce por lo tanto que una vez definido el modelo del reactor que ha de utilizarse para cierto proceso procede la selección del modelo cinético, el cual puede ser muy sencillo para propósitos generales o riguroso para descripciones más aproximadas a la realidad. Así, utilizando diferentes tipos de modelos cinéticos es posible simular una misma reacción o conjunto de reacciones sin cambiar el modelo del reactor. Si únicamente una reacción está involucrada sólo una ecuación matemática es necesaria para describir el proceso completo, pero si existe más de una reacción independiente es necesario escribir una ecuación para cada una de estas reacciones.

2.1.1 Balance de materia empleando una cinética de grupos.

El petróleo es una mezcla compleja que contiene decenas de miles de compuestos por lo cual es imposible caracterizarlos uno por uno. Debido a esta característica, las reacciones que ocurren en un reactor de hidrotreatmento de fracciones de petróleo son también miles y tampoco es viable escribir un gran número de ecuaciones para simular las reacciones que ahí ocurren. La forma clásica de estudiar las reacciones que ocurren en el proceso de hidrodeseintegración de fracciones de petróleo es mediante la técnica de agrupamiento (lumping) de varios compuestos en unos pocos pseudocompuestos que difieren entre sí por el intervalo de temperatura de ebullición (gas, nafta, diesel, residuo, etc.). Este método se



considera como discreto, ya que permite “identificar” unas cuantas pseudoespecies y permite contabilizarlas [Ayasse et al, 1997]. La ventaja de este método es su fácil implementación computacional, ya que sólo es necesario un número reducido de ecuaciones matemáticas y el acceso a los datos experimentales es más simple. Cuanto mayor sea el número de pseudocomponentes mejor será la aproximación del fenómeno de hidrodesintegración, pero se ha observado que también el número de parámetros que debe ser obtenido crece considerablemente al aumentar el número de aglomerados. Algunos problemas adicionales con esta aproximación radica en que no es posible predecir propiedades de la mezcla como la densidad, peso molecular, viscosidad, etc., ya que estos parámetros se correlacionan generalmente con la temperatura media de ebullición de la mezcla la cual a su vez depende de la curva de destilación. Tampoco es posible determinar de manera precisa el orden aparente de la reacción el cual es necesario para el diseño preliminar del reactor. Aunque se ha obtenido un éxito relativo con varios grupos como ha sido reportado por Sánchez et al. [2005 y 2007], también han reconocido que es necesario cambiar el orden de reacción de las reacciones por “lumps” para ajustar mejor los datos experimentales debido a la complejidad de la mezcla [Ho y Aris, 1987; Chou y Ho, 1989]. Ho y Aris [1987] establecieron que para reacciones de hidrodesintegración de primer orden que ocurren en paralelo el orden aparente es aproximadamente 2, ya que un solo “lump” con una sola constante de rapidez involucra varios compuestos que aunque tienen orden 1 de forma individual al promediarse las especies cambia el orden aparente. También es de esperarse que en un proceso de hidrodesintegración a medida que se generan compuestos de menor peso molecular dentro del reactor el orden global tiende a cambiar. Por lo tanto no es factible emplear un modelo cinético de “lumps” desde el punto de vista riguroso para simular el comportamiento de un reactor de hidrodesintegración.

Para describir un sistema donde ocurre un gran número de reacciones independientes si se considera que el éste es cerrado entonces se puede escribir un conjunto de ecuaciones de balance de materia como sigue:

$$\frac{dc_i}{dt} = -k_i c_i^n \quad \dots(1)$$

Con $t=0$ y $c_i = c_i(0)$, siendo $-r_i = k_i c_i^n$ la cinética del “lump” i .

$c_i(t)$ es la concentración del reactante i cuya constante de rapidez de reacción es k_i .

Para un sistema en donde ocurre una gran cantidad de reacciones relacionadas en serie la expresión anterior se puede escribir como:



$$\frac{dc_i}{dt} = -k_i c_i^n + \sum_{j=i+1}^m k_j c_j^n \quad \dots(2)$$

Donde el primer término de la derecha expresa la rapidez de desaparición de la especie i mientras que el segundo miembro toma en cuenta la producción del compuesto i debido a las otras reacciones.

2.1.2 Balance de materia empleando el modelo de mezclas continuas

Debido a las limitaciones de la técnica de agrupamiento, algunas alternativas se han propuesto tales como el modelo de [Krishna y Saxena \[1989\]](#), el cual considera el fenómeno de hidrodesintegración análogo al de dispersión axial, con la ventaja de que el modelo permite predecir la curva de destilación completa y requiere pocos parámetros. Este autor ha aplicado su modelo para correlacionar datos de planta piloto y plantas experimentales.

Otra aproximación considera que el petróleo es una mezcla que contiene un número infinito de componentes, y cuya cinética se puede representar mediante una función de distribución continua de concentraciones [\[Aris y Gavalas, 1966\]](#) en vez de grupos discretos, es decir en lugar de utilizar promedios de ebullición de ciertos pseudocomponentes es mejor utilizar distribución de puntos de ebullición.

Por ejemplo, si n es muy grande en la ecuación (2), como en el caso de la hidrodesintegración de fracciones de petróleo, se genera una suma infinita.

Una mezcla continua se origina cuando un número muy grande de especies forma dicha mezcla y la diferencia entre especies adyacentes es relativamente pequeña, es decir, las especies son indistinguibles formando una función continua. Esta idea proviene de los trabajos de principios de siglo pasado de [DeDonder \[1931\]](#), y se le ha encontrado en varias aplicaciones [\[Aris, 1989\]](#), entre las cuales destaca por su importancia la hidrodesintegración de fracciones de petróleo [\[Weekman, 1979\]](#). Aun si se pudieran identificar los componentes de una mezcla compleja, es deseable tratarla bajo este esquema continuo ya que muchas veces los problemas numéricos son más fáciles de manejar por medio de expresiones integrales que por medio de sumatorias [\[Ho, 1988; Astarita y Ocone, 1988\]](#). Para transformar una mezcla discreta, la cual está formada por la curva de destilación, propiamente por los datos de ebullición y fracciones masa o volumen, en una mezcla continua es necesario un apropiado cambio de coordenadas, particularmente es importante seleccionar una variable continua que dependa de un índice como la temperatura de ebullición de la mezcla de

petróleo o la composición por número de carbonos aunque la mayoría de datos en los procesos de tratamiento del petróleo se reportan como una curva de destilación (Fig 2.1). Dicho cambio de coordenadas permite transformar la descripción de una mezcla discreta en una mezcla continua como se muestra en la Figura 2.1. En esta figura una serie de puntos de distribución se transforman utilizando una variable que relaciona las temperaturas de ebullición de las especies y dicha variable a partir de la cual se puede generar la función continua.

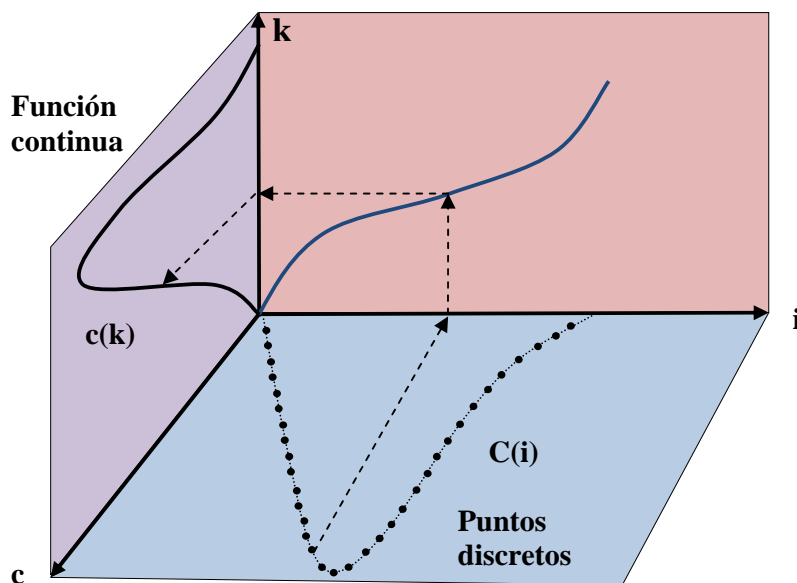


Figura 2.1. Transformación de datos discretos a una función continua. Adaptado de [Chou y Ho \[1988\]](#).

En la Figura 2.1 el área bajo la curva $c(k)$ representa la reactividad de la mezcla, que una vez encontrada, es posible integrar dicha función para obtener la cantidad de productos para un intervalo fijo de ebullición, con lo cual se obtiene la fracción peso acumulada correspondiente a dicho intervalo de temperaturas.

Varios aspectos de la teoría de mezclas continuas y su aplicación se han discutido después del trabajo pionero de [Aris \[1966\]](#). Por ejemplo, [Chou y Ho \[1988\]](#) han proveído un procedimiento para aplicar la teoría de mezclas continuas a reacciones que no son de primer orden.

La clave de este procedimiento es la introducción de una función de distribución la cual asegura que la cinética de mezclas continuas es consistente con la cinética de mezclas discretas. [McCoy y Wang \[1994\]](#) desarrollaron una expresión para representar los

coeficientes estequiométricos de una desintegración binaria (“cracking”) y mostraron cómo esa expresión bajo ciertas condiciones se puede representar por una curva Gaussiana. La formulación del balance de materia para el caso de la cinética de mezclas continuas está dada por una ecuación integrodiferencial, y se han propuesto diversas soluciones particulares [Ziff 1991], pero las aplicaciones prácticas de dichas soluciones son muy limitadas debido a que sólo se consideraron compuestos puros. Algunas aplicaciones de la teoría de la cinética de mezclas continuas han sido dadas por Browarzik y Kehlen [1994] y Peixoto [1999], sin embargo, en estos casos se han estudiado procesos con mezclas sencillas, es decir sólo reacciones con alcanos.

Laxminarasimhan y col. [1996] publicaron una función de distribución de producción de especies debido a la hidrodeseintegración. La formulación de distribución de productos o el equivalente a la estequiometría de las reacciones derivada de datos experimentales es una función en forma de campana gaussiana desplazada hacia la derecha (Figura 2.2).

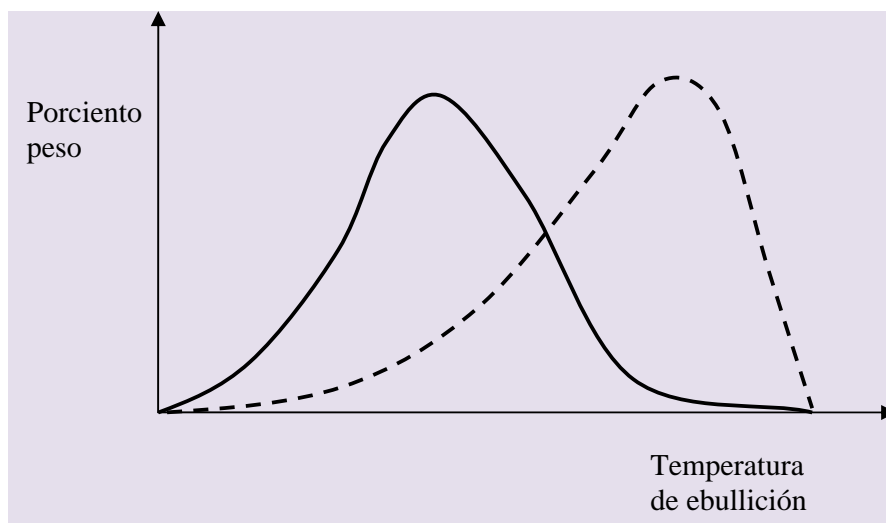


Figura 2.2. Distribución de puntos de ebullición de una mezcla de petróleo. (---) Carga, (—) Producto de hidrodeseintegración.

La razón de este desplazamiento proviene del hecho que a medida que un hidrocarburo tiene mayor masa molar o de forma equivalente mayor punto de ebullición, mayor es la facilidad de hidrodeseintegración. Puesto que el índice de reactividad está directamente relacionado con el punto de ebullición, la mayor reactividad la tienen los compuestos pesados, de ahí el comportamiento de la curva de distribución, como se muestra en la Figura 2.2. La ventaja de esta formulación es que contiene parámetros ajustables por lo cual es posible aplicarla a



diferentes fracciones de petróleo. También es relativamente fácil de incorporar a esquemas de reacción con órdenes no lineales.

Basados en este trabajo, [Korasheh y col. \[2001, 2005, 2007\]](#), propusieron varias aplicaciones aparte de la hidrodeseintegración, tales como la hidrosulfurización (HDS) e hidrogenación (HDN). Estos autores también exploraron la dependencia de la temperatura de los parámetros del modelo de mezclas continuas para el proceso de hidrodeseintegración, mientras que [Basak y col. \[2004\]](#) modelaron con base en la cinética de mezclas continuas el perfil de temperaturas y el consumo de hidrógeno en una planta industrial de hidrodeseintegración. Por medio de la optimización [Govindhakannan y Riggs \[2007\]](#) propusieron un método para construir la función continua de concentración versus reactividad la cual es necesaria para obtener los valores iniciales de la ecuación integrodiferencial basado en el trabajo de [Laxminarasimhan et al.](#) y en los datos de [Bennett y Bourne \[1972\]](#). Aunque los modelos discretos se pueden usar para predecir las fracciones pesadas, [Khorasheh y col. \[2001\]](#) han mostrado que las fracciones ligeras no se pueden predecir con ese modelo por lo cual se deberá elegir un modelo de mezclas continuas. Con base en los argumentos anteriores en este trabajo se presenta el modelo de mezclas continuas aplicado a la hidrodeseintegración moderada de crudos pesados para producir una distribución mayor de fracciones de destilados intermedios y ligeros.

El modelo del balance del reactor se formula en términos de variables adimensionales, de temperatura y fracción peso. La temperatura adimensional se calcula como sigue:

$$\theta = \frac{TBP - TBP(l)}{TBP(h) - TBP(l)} \quad \dots(3)$$

donde TBP es la temperatura de ebullición de algún pseudocomponente y $TBP(l)$ y $TBP(h)$ son las temperaturas de ebullición menor y mayor posibles en la mezcla de reacción. En este caso $TBP(l)$ se tomó igual a la temperatura normal de ebullición del metano, el cual se observó que está presente en los productos de reacción, mientras que $TBP(h)$ se obtuvo mediante optimización de los parámetros del modelo cinético, estableciéndose su valor en 700°C.

La relación entre el índice de reactividad y la temperatura adimensional está dada por la siguiente función potencia:

$$\frac{k}{k_{m\acute{a}x}} = \theta^{1/\alpha} \quad \dots(4)$$

siendo $k_{m\acute{a}x}$ y α dos constantes positivas las cuales dependen de las propiedades de la alimentación. Otra dependencia de la reactividad con la temperatura adimensional se puede



proponer, por ejemplo un polinomio, sin embargo no se podría asegurar una mejor aproximación y el tiempo de solución computacional sería mayor. Esta variable transforma los puntos de ebullición adimensionales en un índice de reactividad. Para cambiar la curva de distribución de fracciones peso que está en función de las temperaturas de ebullición es necesario introducir un factor para que dicho cambio sea consistente. En general este factor de cambio es el Jacobiano o función de distribución la cual está dada por:

$$D(k) = \frac{N\alpha}{k_{m\acute{a}x}^\alpha} k^{\alpha-1} \quad \dots(5)$$

Donde N es el número de pseudocomponentes presentes en la mezcla.

El balance de materia en el reactor está dado por la siguiente ecuación integrodiferencial escrita en el plano k [Cicarelli et al., 1992] (observar la similitud con la ecuación 2):

$$\frac{dc(k,t)}{d\tau} = -k \cdot c(k,t) + \int_k^{k_{m\acute{a}x}} p(k,K) \cdot K \cdot c(k,\tau) \cdot D(K) \cdot dK \quad \dots(6)$$

Donde τ es el inverso del espacio velocidad y

$$p(k,K) = \frac{1}{S_0 \sqrt{2\pi}} \left[e^{-\left[\frac{\{(k/K)^{a_0} - 0.5\}}{a_1}\right]^2} - A + B \right] \quad \dots(7)$$

y A y B están dados por

$$A = e^{-(0.5/a_1)^2} \quad \dots(8)$$

$$B = \delta [1 - (k/K)] \quad \dots(9)$$

con a_0 , a_1 y δ como parámetros del modelo mientras que

$$S_0 = \int_0^K \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \left[e^{-\left[\frac{\{(k/K)^{a_0} - 0.5\}}{a_1}\right]^2} - A + B \right] \cdot D(K) \cdot dK \quad \dots(10)$$

La ecuación 6 representa el proceso de hidrodesintegración de los pseudocomponentes de la mezcla reactante: el lado izquierdo representa la variación de la concentración de los pseudocomponentes con el inverso del espacio velocidad; el primer término del lado derecho de la ecuación representa el consumo del pseudocomponente, es decir la desintegración en compuestos de menor punto de ebullición mientras que el segundo término describe la formación del pseudocomponente debido a la desintegración de especies de mayor punto de ebullición. El parámetro $p(k,K)$ (Ec. 7) representa la función de distribución de productos el cual contiene los parámetros a_0 y a_1 que representan la posición del pico máximo de la función distribución, como se estableció en la Figura 2.2. El parámetro δ , el cual es un valor pequeño que se incluye para representar la fracción remanente de compuestos ligeros que no reaccionan bajo las condiciones de proceso. Este parámetro está relacionado con la forma



inicial de la curva de distribución de productos, es decir con la distribución de gases. La función $P(k,K)$ es una expresión cuya forma geométrica es una campana gaussiana desplazada hacia la derecha. La razón de dicho desplazamiento está relacionado con el proceso de hidrodesintegración, en el cual se ha observado que a mayor punto de ebullición y por ende mayor reactividad la facilidad para que ocurra su desintegración es muy alta, comparada con la facilidad de hidrodesintegración de fracciones ligeras, la cual es relativamente pequeña. Lo anterior se puede verificar fácilmente con la experiencia, ya que en el proceso de hidrodesintegración, las fracciones pesadas experimentan hidrodesintegración primaria, es decir productos de menor peso molecular los cuales a su vez generan productos de puntos de ebullición aún menor. Sin embargo, la facilidad con la cual ocurre la desintegración primaria es mayor que aquella con la que ocurre la hidrodesintegración de fracciones ligeras, incluso los gases muy ligeros no experimentan desintegración sino únicamente formación.

Los términos A y B en las Ecs. (7) y (8) provienen de la consideración que no hay producción de fracciones con mayor peso molecular que las fracciones que se hidrodesintegran. Así, si $k < K$ en todo el proceso, significa que no hay “crecimiento de especies” o polimerización. Matemáticamente si $k = K$, $p(k,K)=0$, con lo cual el modelo permite describir correctamente el fenómeno de hidrodesintegración sin considerar la polimerización. Por supuesto se podría proponer una función de otro tipo para tomar en cuenta el “crecimiento” de especies, aunque en este trabajo se ha descartado dicha posibilidad.

Todos los parámetros anteriores sirven para ajustar la distribución de puntos de ebullición experimental al modelo gaussiano de distribución.

La ecuación 6 se puede resolver para cualquier tiempo de residencia de la mezcla reactante en el reactor en términos de $C(k,t)$ y las fracciones que se deseen se pueden obtener a través de la siguiente ecuación:

$$C_{1,2}(\tau) = \int_{k_1}^{k_2} C(k, \tau) D(k) dk \quad ..(11)$$

La cual representa la acumulación de materia en un intervalo fijo de puntos de ebullición.

2.2 Solución del modelo de mezclas continuas.

El modelo matemático del reactor involucra la solución de una ecuación integrodiferencial que permite describir la hidrodesintegración que se lleva a cabo dentro del reactor. Para

resolver la ecuación integro-diferencial se utiliza la siguiente metodología.

Suponiendo que $c(k,t)$ es una función continua (postulado fundamental en mezclas continuas) y que puede aproximarse dentro de un intervalo pequeño de la variable independiente por una función lineal como se muestra en la Figura 3.

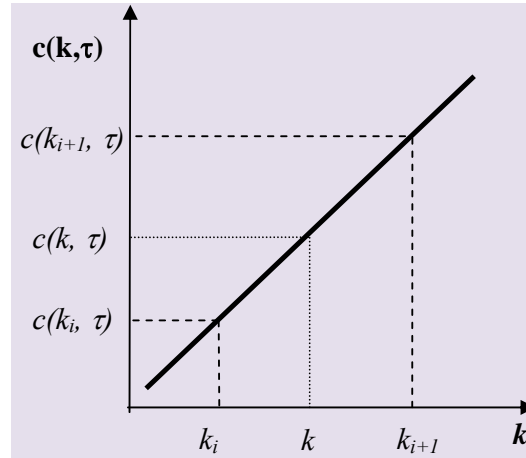


Figura 2.3 Linearización de la función $c(k, \tau)$ en un intervalo pequeño.

La pendiente de esta línea recta se puede calcular como sigue:

$$m = \frac{c(k_{i+1}, \tau) - c(k_i, \tau)}{k_{i+1} - k_i} \quad ..(12)$$

Entonces la interpolación en el intervalo $k_i \leq k \leq k_{i+1}$ se puede escribir para cualquier intervalo de valor del inverso de espacio velocidad:

$$c(k, \tau) = \left(\frac{k - k_i}{k_{i+1} - k_i} \right) c(k_{i+1}, \tau) + \left(\frac{k - k_{i+1}}{k_i - k_{i+1}} \right) c(k_i, \tau) \quad ..(13)$$

Para la carga ($\tau = 0$)

$$c(k, 0) = \left(\frac{k - k_i}{k_{i+1} - k_i} \right) c(k_{i+1}, 0) + \left(\frac{k - k_{i+1}}{k_i - k_{i+1}} \right) c(k_i, 0) \quad ..(14)$$

Govindhakannan y Riggs [2007] desarrollaron una metodología para construir la curva de concentración al tiempo cero para el modelo de mezclas continuas partiendo del hecho que:

$$x_i = \int_{k_i}^{k_{i+1}} c(k, 0) D(k) dk \quad ..(15)$$

donde x_i es fracción peso cuya reactividad está dentro de $k_i \leq k \leq k_{i+1}$ y la sumatoria de la fracción peso de toda la mezcla está dada por la siguiente expresión:

$$\sum_{i=1}^n x_i = 1 \quad ..(16)$$

Sustituyendo la ec. (14) en la ec. (15):



$$\int_{k_i}^{k_{i+1}} c(k,0)dk = c(k_i,0) \int_{k_i}^{k_{i+1}} \left(\frac{k-k_{i+1}}{k_i-k_{i+1}} \right) D(k) dk + c(k_{i+1},0) \int_{k_i}^{k_{i+1}} \left(\frac{k-k_i}{k_{i+1}-k_i} \right) D(k) dk \quad ..(17)$$

Si se propone el cambio de variable

$$a_{i1} = \frac{1}{k_i - k_{i+1}} \frac{N\alpha}{k_{max}^\alpha} \left[\left(\frac{k_{i+1}^{\alpha+1}}{\alpha+1} - \frac{k_{i+1}^{\alpha+1}}{\alpha} \right) - \left(\frac{k_i^{\alpha+1}}{\alpha+1} - k_{i+1} \frac{k_i^\alpha}{\alpha} \right) \right] \quad ..(18)$$

$$a_{i2} = \frac{1}{k_{i+1} - k_i} \frac{N\alpha}{k_{max}^\alpha} \left[\left(\frac{k_{i+1}^{\alpha+1}}{\alpha+1} - k_i \frac{k_{i+1}^\alpha}{\alpha} \right) - \left(\frac{k_i^{\alpha+1}}{\alpha+1} - \frac{k_i^{\alpha+1}}{\alpha} \right) \right] \quad ..(19)$$

Entonces la ecuación (17) queda como sigue:

$$x_i = a_{i1}c(k_i,0) + a_{i2}c(k_{i+1},0) \quad ..(20)$$

Por lo tanto el problema de obtener el valor inicial de la distribución de concentraciones $c(k,0)$ puede escribirse como:

$$X = A(k)c(k_i,0) \quad ..(21)$$

Es indispensable contar con el valor inicial de la ecuación integro-diferencial con la finalidad de poder resolverla para el caso particular de la hidrodesintegración del crudo Maya bajo las condiciones de este estudio.

En la Ecuación (21) los factores $A(k)$ y $c(k_i,0)$ están dados por las siguientes expresiones:

$$A(k) = \begin{pmatrix} a_{1,1} & a_{1,2} & 0 & \cdots & 0 & 0 \\ 0 & a_{2,1} & a_{2,2} & \cdots & 0 & 0 \\ 0 & 0 & a_{3,1} & \cdots & 0 & 0 \\ \cdots & \cdots & \cdots & \ddots & \cdots & \cdots \\ 0 & 0 & 0 & \cdots & a_{n,1} & a_{n,2} \end{pmatrix} \quad ..(22)$$

$$c(k_i,0) = \begin{pmatrix} c(k_{1,0}) \\ c(k_{2,0}) \\ c(k_{3,0}) \\ \cdots \\ c(k_{n+1,0}) \end{pmatrix} \quad ..(23)$$

Y el resultado del producto, o propiamente las fracciones peso de la carga es:

$$X = \begin{pmatrix} x_1 \\ x_2 \\ x_3 \\ \cdots \\ x_n \end{pmatrix} \quad ..(24)$$

Bajo la restricción que los elementos de $c(k,0)$ deben ser siempre positivos.



$A(k)$ se puede evaluar suponiendo el valor de dos parámetros del modelo de mezclas continuas (k_{max} y α) mientras que X se puede calcular a partir de los datos experimentales de fracción masa y distribución de puntos de ebullición. A partir de estos datos y la ecuación (21) se puede estimar $c(k,0)$, el cual proporciona el valor inicial de la ecuación integrodiferencial. Laxminarasimhan y col. [1996] propusieron la siguiente discretización de la ecuación integrodiferencial (ec. 6). Los detalles de la discretización se presenta en el Anexo A.

$$\frac{dc(k_i, \tau_r)}{d\tau} = c(k_i, \tau_r) \cdot [-k_i + I_{1i}] + \sum_{j=i+1}^{n+1} c(k_j, \tau_r) \cdot I_{2j} + \sum_{j=i+1}^n c(k_j, \tau_r) \cdot I_{3j} \quad ..(25)$$

Para $i=1,2,\dots,n+1$, y $0 < \tau_r < \tau_{max}$ donde

$$I_{1i} = \int_{k_i}^{k_{i+1}} p(k_i, x) \cdot x \cdot \left(\frac{x - k_{i+1}}{k_i - k_{i+1}} \right) \cdot D(x) dx \quad ..(26)$$

$$I_{2j} = \int_{x_{j-1}}^{x_j} p(k_i, x) \cdot x \cdot \left(\frac{x - x_{j-1}}{x_j - x_{j-1}} \right) \cdot D(x) dx \quad ..(27)$$

$$I_{3j} = \int_{x_j}^{x_{j+1}} p(k_i, x) \cdot x \cdot \left(\frac{x - x_{j+1}}{x_j - x_{j+1}} \right) \cdot D(x) \cdot dx \quad ..(28)$$

De la ecuación (25) los coeficientes $k_i, I_{1i}, I_{1j}, I_{2j}$, se pueden arreglar como sigue:

$$B(k) = \begin{pmatrix} -k_1 + I_{11} & I_{22} + I_{32} & \cdots & I_{2i} + I_{3i} & \cdots & I_{2n} + I_{3n} & I_{2n+1} \\ 0 & -k_2 + I_{12} & \cdots & I_{2i} + I_{3i} & \cdots & I_{2n} + I_{3n} & I_{2n+1} \\ 0 & 0 & \ddots & \vdots & \cdots & I_{2n} + I_{3n} & I_{2n+1} \\ \vdots & \vdots & \vdots & -k_i + I_{1i} & \cdots & \vdots & \vdots \\ \vdots & \vdots & \vdots & \vdots & \ddots & \vdots & \vdots \\ 0 & 0 & \cdots & 0 & \cdots & -k_n + I_{1n} & I_{2n+1} \\ 0 & 0 & \cdots & 0 & \cdots & 0 & -k_{n+1} \end{pmatrix} \quad ..(29)$$

Debido a que la matriz $B(k)$ no depende del tiempo se puede calcular una sola vez para cada conjunto de parámetros propuestos.

El término $c(k_{n+1}, t)$ se calcula entonces para cada intervalo de tiempo como sigue

$$c(k_{n+1}, \tau_{i+1}) = c(k_{n+1}, \tau_i) e^{-k_n \cdot \tau_{i+1}} \quad ..(30)$$

donde $0 \leq i \leq \tau_{max}$

Después el componente con menor reactividad (k_n) se puede escribir como sigue:

$$\frac{dc(k_n, \tau_r)}{d\tau_r} = [-k_n + I_{1n}]c(k_n, \tau_r) + I_{2n} \cdot c(k_{n+1}, \tau_r) \quad ..(31)$$

Esta ecuación de nuevo se resuelve bajo la condición que $c(k_n, \tau) = c(k_n, \tau_{r-1})$ a $\tau = \tau_{r-1}$.

El procedimiento anterior se repite hasta el cálculo del componente con la menor reactividad posible y para todos los tiempos de residencia deseados.

Finalmente se resuelve la función objetivo propuesta como la sumatoria de la desviación estándar al cuadrado:

$$\text{Min } J(C_{\theta, \theta+\Delta\theta}(t)) = \sum_{i=1}^n [C_{\theta, \theta+\Delta\theta}(t)_{\text{experimental}} - C_{\theta, \theta+\Delta\theta}(t)_{\text{calculado}}]^2 \quad \dots(32)$$

donde $C_{\theta, \theta+\Delta\theta}(t)$ es la fracción peso cuya reactividad está entre θ y $\theta+\Delta\theta$.

En la Figura 2.4 se muestra el algoritmo empleado para obtener el mejor conjunto de parámetros del modelo de mezclas continuas:

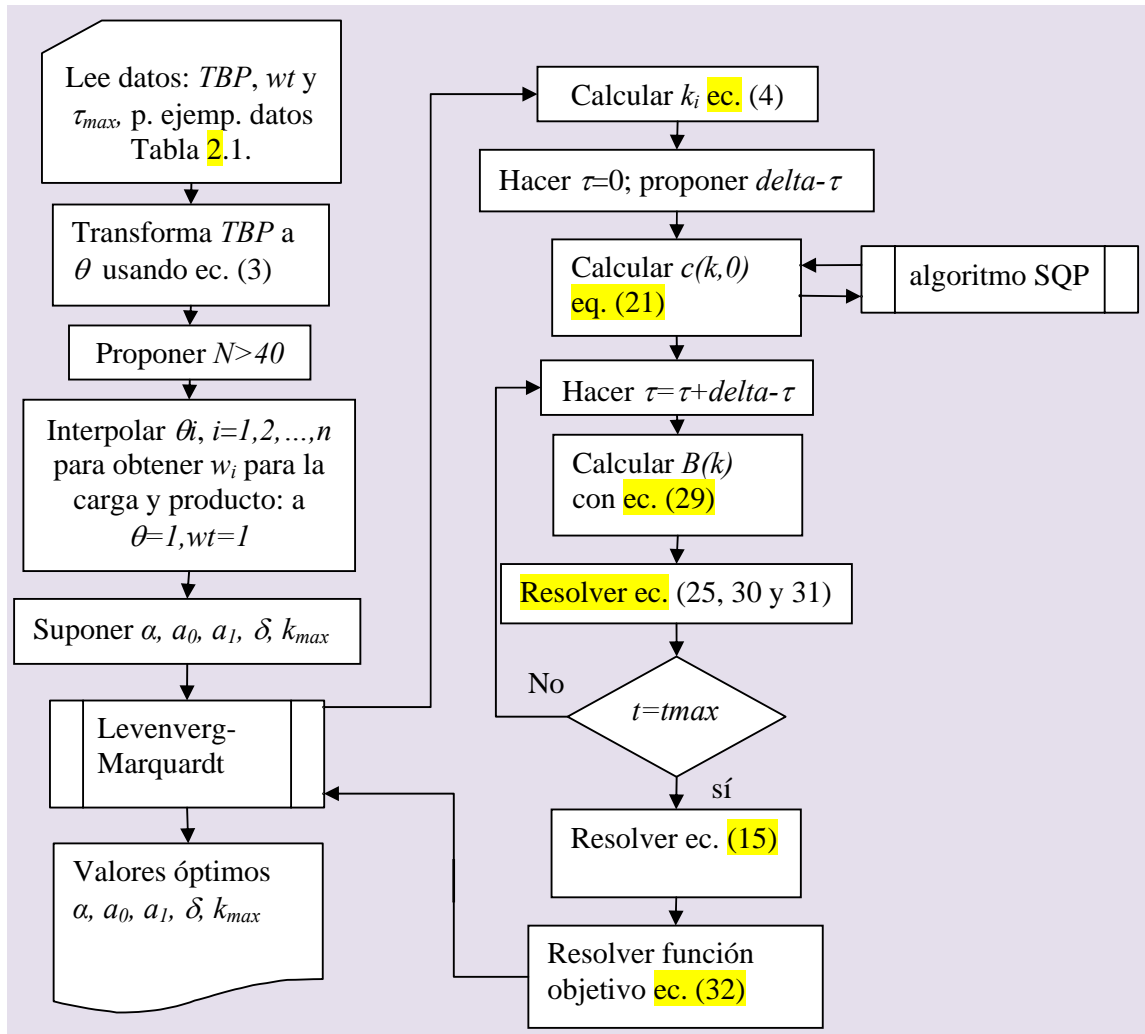


Figura 2.4 Algoritmo de solución del modelo de mezclas continuas.



Como se ha propuesto en la literatura, [Govindhakannan and Riggs, 2007], la optimización procede en dos pasos principales: el primero para encontrar los valores iniciales de la función de reactividad $c(k, \theta)$ donde sólo los parámetros α y k_{max} están involucrados, mientras que el segundo paso involucra la optimización de todos los parámetros.

2.3 Aplicación del modelo cinético de mezclas continuas a un caso de estudio.

Para probar el algoritmo anterior se llevó a cabo un caso de estudio de hidrodesintegración de crudo Maya. Los datos experimentales obtenidos a escala banco a 6.9 MPa, 400°C, 0.5 h⁻¹ de LHSV y 891 m³ NTP H₂/m³ (5000 ft³ st/bbl) se muestran en la Tabla 2.1.

Tabla 2.1 Composición de la carga y del producto de hidrodesintegración.

Carga			Producto		
T (°C)	Fracción peso (wt.)	Temperatura adimensional (θ)	T (°C)	Fracción peso (wt.)	Temperatura adimensional (θ)
Gases					
(CH ₄)	0.00	0.0000	-161.55	0.0023	0.0000
(C ₂ H ₆)	0.00	0.0847	-88.55	0.0043	0.0847
(H ₂ S)	0.00	0.1183	-59.65	0.0268	0.1183
(C ₃ H ₈)	0.00	0.1387	-42.05	0.0284	0.1387
(C ₄ H ₁₀)	0.00	0.1870	-0.45	0.0293	0.1870
Líquido					
30.21	0.00	0.2226	85.25	0.0587	0.2865
136.4	0.05	0.3458	152.22	0.1072	0.3642
187.8	0.10	0.4055	198.01	0.1557	0.4173
227.1	0.15	0.4511	217.98	0.2043	0.4405
261.1	0.20	0.4906	244.63	0.2528	0.4715
292.9	0.25	0.5275	268.34	0.3013	0.4990
325.87	0.30	0.5657	293.29	0.3499	0.5279
360.54	0.35	0.6060	317.16	0.3984	0.5556
394.92	0.40	0.6459	341.46	0.4469	0.5838
428.12	0.45	0.6844	365.75	0.4955	0.6120
461.69	0.50	0.7234	389.88	0.5440	0.6400
497.08	0.55	0.7645	414.57	0.5925	0.6687
533.84	0.60	0.8071	438.96	0.6411	0.6970
---	---	---	465.48	0.6896	0.7278
---	---	---	493.71	0.7381	0.7606
---	---	---	523.99	0.7867	0.7957

2.3.1 Implementación numérica

En el caso de la carga solamente se reporta la composición del líquido debido a la ausencia de gases, mientras que en el caso del producto adicionalmente a la composición de la fracción líquida se incluye la cantidad de gases generada por hidrodesintegración.



La cantidad de gases generada en el caso de los productos se adicionó a la cantidad de líquido y se llevó a cabo el proceso de renormalización. El producto más ligero presente en el producto es el metano al cual corresponde la temperatura normal de ebullición más baja (-161.55°C) mientras que la mayor temperatura de ebullición en la mezcla se supuso de 700°C. Los resultados de la temperatura adimensional calculada utilizando los límites anteriores (temperaturas de -161.55 y 700°C) se muestran en la Tabla 2.1. Se utilizaron varias rutinas en Matlab para codificar el programa. Se eligió este paquete ya que contiene una gran cantidad de funciones y rutinas especiales para resolver ecuaciones diferenciales así como para optimizar parámetros de funciones no lineales. Para comenzar el procedimiento de optimización de este caso de estudio e implementación del algoritmo el dominio de la temperatura adimensional (entre 0-1) se dividió en varias partes con la finalidad de obtener una buena precisión en los cálculos.

Se observó que para las restricciones impuestas del balance de materia ($1e-14$) si el número de intervalos es menor de 40 divisiones el programa no converge. Finalmente se decidió utilizar 100 divisiones con la finalidad de cumplir con las restricciones propuestas. Debido a que a temperaturas mayores de 538°C no existen datos disponibles de las distribuciones de puntos de ebullición es necesario extrapolar los datos existentes. Aprovechando el hecho que $\theta=1$ la *fracción peso*=1, solamente se fija el punto final de ebullición sin utilizar los puntos intermedios entre 538°C y la temperatura a la cual la fracción peso es 1.0.

Para resolver las ecuaciones diferenciales se eligió una rutina que implica la solución de expresiones que contienen la cuadratura de Gauss. Específicamente se utilizó la rutina de cuadratura adaptativa de [Lobatto](#) para integrar las expresiones. La regla de los trapecios se empleó para calcular las fracciones de petróleo a diferentes intervalos de temperatura e inverso de espacio velocidad, de acuerdo a la fórmula de la ecuación (11).

2.3.2 Resultados del caso de estudio

La temperatura máxima de ebullición de los productos y de la carga no es posible de determinar de forma experimental ni de forma teórica. La mayoría de correlaciones disponibles para tal propósito permiten predecir la curva hasta el 95 % de destilado. En el caso de crudos pesados y extra-pesados las correlaciones disponibles para predecir las curvas de destilación son menos confiables que para el caso de crudos convencionales o fracciones ligeras de petróleo. Es de preverse que los simuladores comerciales no predigan de manera confiable la distribución de temperaturas de ebullición de estos crudos.



Para elegir el punto máximo de ebullición se varió esta última temperatura, encontrándose que el valor de 700°C permite obtener la menor diferencia entre la simulación y los datos experimentales disponibles. Por supuesto, si se cambia la temperatura final de ebullición el valor de los parámetros óptimos cambia.

La renormalización de las curvas de destilación adicionando los gases producidos por reacción permite visualizar la mezcla reactiva como un todo. En este estudio sólo se identificaron cinco componentes gaseosos pero se supuso que éstos forman un continuo.

Sin embargo, en el proceso de optimización la principal comparación se efectuó con respecto a los compuestos líquidos, de los cuales se tiene mayor información mientras que en el caso de los gases, debido a que están en menor proporción se relajó el criterio de convergencia.

Respecto a la naturaleza de los parámetros del modelo de mezclas continuas, en la literatura se ha establecido que éstos podrían depender del catalizador, del tipo de carga y de los microconstituyentes, aunque también podrían depender de las variables de operación como son temperatura y presión. Particularmente el parámetro k_{max} es similar a una constante de rapidez de reacción por lo tanto sigue una dependencia con la temperatura similar a la que sigue la constante de rapidez de reacción, es decir, de acuerdo a la expresión de Arrhenius [Khorasheh et al, 1996; Basak et al, 2004]. Se ha observado también que los otros parámetros dependen linealmente de la temperatura [Khorasheh et al, 2004].

Particularmente se observó que durante el proceso de optimización para obtener los parámetros del modelo de mezclas continuas el parámetro a_1 permaneció casi constante ello debido que se encuentra dentro de una función exponencial y su valor es relativamente grande (~ 10) por lo cual para determinar su valor óptimo es necesario utilizar un procedimiento iterativo. En este caso se construyó una curva del valor del parámetro contra el error en la minimización. Este valor de error posteriormente se renormalizó tomando como referencia el menor valor del error.

$$\text{error relativo} = \frac{Err}{Err_{\min}} \quad ..(33)$$

Donde Err es la suma de los cuadrados de los errores y Err_{\min} es el menor valor de los errores obtenido. En la Figura 2.5 se muestra la curva del valor del parámetro a_1 contra el error relativo.

Se observó que aunque el algoritmo de cálculo converge a un valor cercano al mínimo empezando por un valor cercano a este mínimo, prácticamente no hay variación del valor supuesto con el calculado. Esa fue la razón del empleo del proceso iterativo. El mejor conjunto de valores de los parámetros del modelo en este caso fue de $\alpha=0.285$, $a_0=1.45$,

$a_1=22.5$, $\delta=3.88 \times 10^{-5}$ and $k_{max}=0.585$. En la Figura 2.6 se observa de forma gráfica la comparación de los datos experimentales y la simulación.

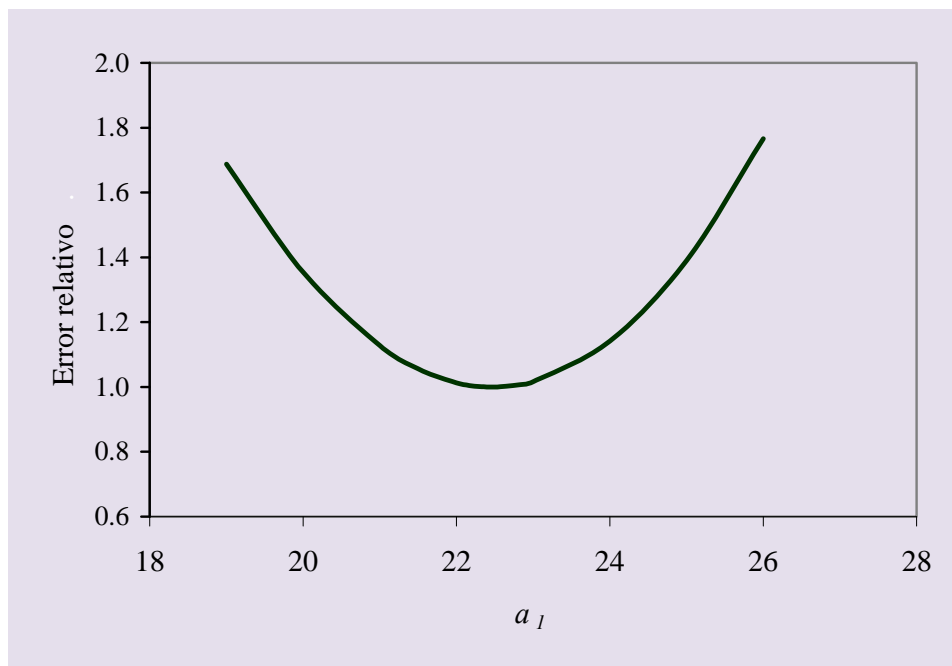


Figura 2.5 Optimización del parámetro a_1 involucrado en el modelo de hidrodesintegración.

Puede observarse en dicha Figura una buena correspondencia entre los valores experimentales y la simulación en términos de variables adimensionales de temperatura (θ) y fracción peso (*wt.*). Partiendo de esta Figura, es posible calcular la curva de destilación, es decir, la curva que relaciona el porcentaje o fracción de líquido para alguna temperatura de ebullición dada.

El procedimiento anterior para encontrar el mejor conjunto de parámetros se utilizó en este trabajo para obtener los valores de los parámetros del modelo de mezclas continuas a diferentes temperaturas manteniendo el espacio velocidad más bajo, es decir, 0.33 h^{-1} a los tres niveles de presión.

Los parámetros determinados de esta forma posteriormente se pueden correlacionar con la temperatura y presión.

2.4 Variación de los parámetros del modelo de mezclas continuas con la temperatura y presión.

Tradicionalmente, se ha estudiado el efecto del LHSV y la temperatura en la cinética de hidrodesintegración por varios investigadores [Jenkins, 1980; Scherzer and Gruia, 1996; Raseev, 2003]. El efecto de estas variables ha sido aceptado ser como sigue: a mayor

temperatura y menor espacio velocidad es mayor la producción de destilados intermedios y fracciones ligeras. Por otro lado, muy pocos estudios de la influencia de la presión en la cinética de reacción de hidrodesintegración están disponibles en la literatura [Raseev, 2003; Sánchez et al. 2007].

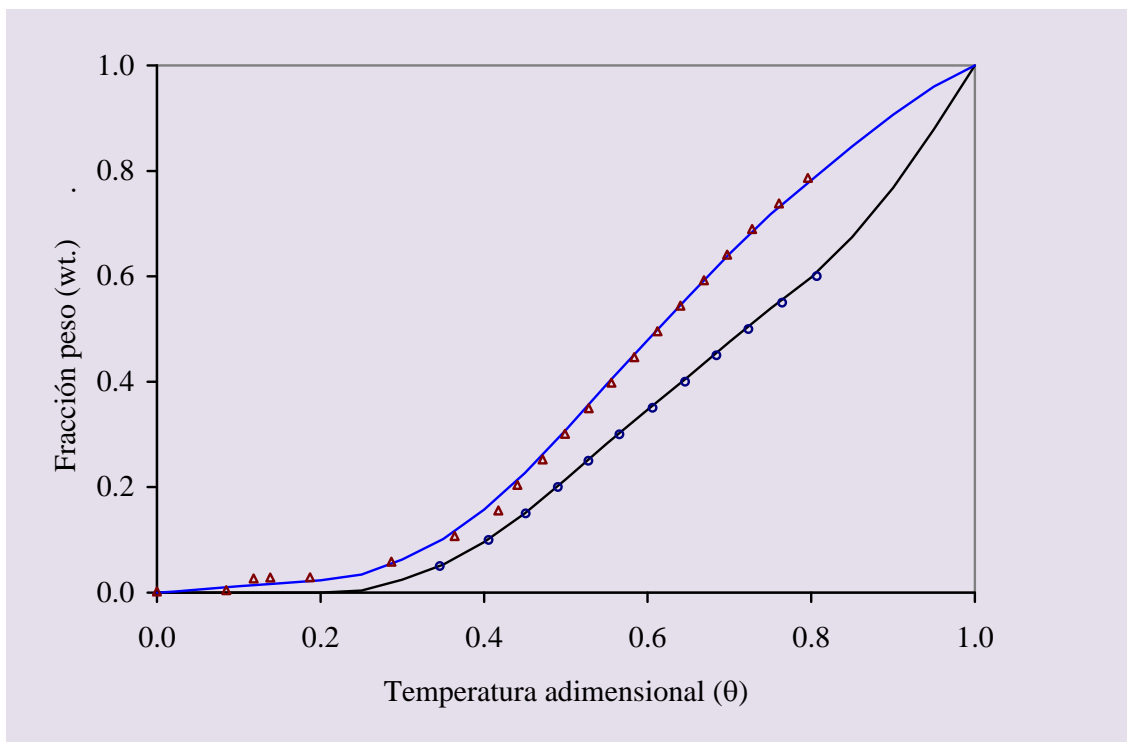


Figura 2.6 Comparación gráfica de los datos experimentales y los resultados de la simulación (□) carga, (Δ) producto hidrotratado; las líneas continuas corresponden a la predicción del modelo utilizando el mejor conjunto de parámetros del modelo.

De estos estudios se desprende que el efecto de la presión sobre la hidrodesintegración no sigue una misma tendencia para todos los tipos de crudo, catalizadores y condiciones de operación.

Algunos de estos estudios se reportan brevemente en los siguientes párrafos:

[Qader y Hill \[1969a\]](#) estudiaron el efecto de la presión sobre la hidrodesintegración de un gasóleo en un intervalo de 6.9 a 15.2 MPa variando la temperatura de 300 a 430°C y observaron que la producción de gas no fue afectada por la presión, mientras que para presiones mayores la conversión total se incrementó hasta 10.3 MPa y a partir de este valor permaneció constante. También se reportó que el nivel de desulfurización y desnitrogenación fue mayor a mayor presión. En otra contribución de los mismos autores [[Qader y Hill, 1969b](#)], se estudió el efecto de la presión en la hidrodesintegración de una



fracción de petróleo (low temperature tar) en un intervalo de 6.9 a 17.2 MPa y en un intervalo de temperatura de 400 a 500°C. Se observó que la producción de gasolina se incrementa en el intervalo de 6.9 a 10.3 MPa, la cual disminuyó de 10.3 a 17.2 y se observó un ulterior incremento a mayores presiones. El residuo experimentó un decremento rápido hasta 10.3 MPa y un menor decremento a mayores presiones. Por otro lado la producción de gases no fue afectada por la presión hasta de 10.3 MPa y a mayores presiones se observó una dependencia lineal de la producción de dichos gases con la presión.

El efecto de la presión en el hidrotratamiento de un crudo pesado (Athabasca bitumen) se estudió en un intervalo de presión de 4.1 a 12.4 MPa variando la temperatura de 300 a 450°C [Sambi et al., 1982]. En este estudio se reportó que la densidad y la viscosidad de los productos disminuyen cuando el nivel de presión aumenta, mientras que el punto de anilina se incrementó ligeramente con la presión, es decir, se observó una dependencia de la presión similar a la dependencia de la temperatura.

Callejas y Martinez [1999] por su parte estudiaron la influencia de la presión sobre HDS, HDN y HDM en el intervalo de presiones de 10-15 MPa empleando un residuo de crudo Maya como alimentación. Se empleó una cinética de ley de potencias para representar la dependencia de la presión. Se observó que la presión impacta de manera diferente cada una de las reacciones estudiadas. Para HDS, las constantes cinéticas muestran una dependencia lineal con la temperatura, pero para el caso de HDM dicha dependencia se observó sólo en el intervalo de presión de 10 a 12.5 MPa.

Kumar y col. [2001] han modelado la cinética dependiente de la presión de la reacción de HDS en el intervalo de 3-4.8 MPa. Ellos observaron que dependiendo del tipo de catalizador, el exponente del término de la presión cambia.

La hidrodesintegración moderada e hidrotratamiento se estudiaron en un intervalo de 6.5-11 MPa y temperaturas de 340-420°C variando el espacio velocidad de 0.5-2 1/h [Botchwey et al., 2003]. En este estudio se reportó que la presión no tiene un efecto significativo sobre la reacción de HDS comparado con el efecto que experimentan las reacciones de HDN. La selectividad hacia nitrógeno básico disminuyó a medida que se incrementó la presión mientras que un efecto opuesto se observó para los compuestos no básicos de nitrógeno. Respecto a la hidrodesintegración moderada, se observó que la presión no tuvo efecto alguno sobre la distribución y selectividad de los productos.

Chen y col. [2006] han estudiado el efecto de la presión parcial de hidrógeno en la reacción de HDS de un gasóleo cíclico ligero y han observado que a medida que se incrementa la



presión parcial del hidrógeno mejora la conversión de hidrodesulfurización a baja y alta temperatura.

[Ferdous et al. \[2006\]](#) estudiaron la dependencia de la presión en las reacciones de HDN y HDS empleando una carga de Athabasca Bitumen y observaron que no existe variación de la hidrodesulfurización con la presión, mientras que una ligera dependencia de ésta variable se observó para HDN en el intervalo de 6.1-10.2 MPa.

[Shokri y col. \[2007\]](#) han estudiado también el efecto de la presión sobre el HDS (Gasóleo de vacío) y han concluido que el efecto de esta variable puede ser no lineal con respecto a la concentración de azufre en los productos. Partiendo de niveles bajos de presión, se ha observado que un incremento de esta variable reduce la concentración de azufre en los productos, mientras que por encima de 1.2 MPa esta tendencia se revierte. Se cree que a baja presión la reacción de HDS es el paso limitante, mientras que a alta presión la difusión es el paso que limita la reacción.

Recientemente, [Sánchez y Ancheyta \[2007\]](#) modelaron el efecto de la presión sobre la hidrodesintegración moderada de un crudo pesado empleando un modelo de 5 lumps y una ecuación tipo Arrhenius modificada para tomar en cuenta el efecto de la presión. Ellos encontraron experimentalmente y mediante su modelo que el efecto de la presión sobre la hidrodesintegración es más prominente para fracciones más pesadas, aunque este efecto fue pequeño comparado con el de las otras variables, LHSV y temperatura.

Tradicionalmente, la cinética de hidrodesintegración de fracciones de petróleo y crudos se ha modelado mediante la aproximación de grupos discretos aunque otras aproximaciones también se han explorado [\[Ancheyta et al., 2005\]](#). Hoy en día, esta aproximación se emplea con frecuencia en el estudio preliminar de diversos parámetros cinéticos en procesos nuevos, como en el caso de la hidrodesintegración de los crudos pesados y residuos, ya que estas alimentaciones no tienen composición constante y una aproximación detallada no es posible [\[Ayase y col., 1997; Ancheyta y col., 2005\]](#).

2.4.1 Variación de los parámetros del modelo con la temperatura.

En un esquema de lumps, el coeficiente de rapidez de reacción sigue una dependencia con la temperatura de tipo Arrhenius, mientras que en el modelo de mezclas continuas sólo el parámetro de reactividad sigue un modelo de este tipo, ec. (34). Los otros parámetros han sido correlacionado mediante una regresión lineal simple (ec. 35) [\[Korasheh y col., 2001; Elizalde y col., 2009\]](#).



$$\ln(k_{\max}) = b + \frac{m}{T} \quad \text{..(34)}$$

Con la temperatura expresada en K.

$$f(T) = b + mT \quad \text{..(35)}$$

Donde T está expresada en grados Celsius. La validez de estas expresiones ha sido verificada en un intervalo pequeño de temperatura.

En las ecuaciones anteriores b y m son parámetros de ajuste.

2.4.2 Variación de los parámetros del modelo con la presión.

Los investigadores que han modelado el efecto de la presión en la cinética de hidrodesintegración lo han hecho siguiendo la idea de [Jenkins y Stephens \[1980\]](#), quienes propusieron un modelo de ley de potencias en donde la presión total está elevada a un exponente para tomar en cuenta el efecto de esta variable en los coeficientes de reacción empleando nafta como carga. Ellos reportaron un valor de 0.433 para la hidrodesintegración de la nafta. Con un modelo similar, [Yui y Sanford \[1991\]](#) propusieron un exponente de 0.5 para la presión en la hidrogenación de aromáticos. Como es sabido, en los procesos de hidrodesintegración ocurre no solamente la hidrogenación sino una serie de reacciones en las cuales en algunas el efecto de la presión incrementa la rapidez de reacción mientras que en otras la disminuye, por lo cual un valor de 0.5 para la reacción de hidrodesintegración global no sería correcto [[Yui y Sanford, 1989](#); [Sánchez y col., 2007](#)].

[Sánchez y Ancheyta \[2007\]](#) usaron la siguiente expresión para modelar la dependencia de la presión en los coeficientes cinéticos de su modelo de 5 “lumps”:

$$k = A e^{-E/RT} \left(\frac{P}{P_0} \right)^\beta \quad \text{..(36)}$$

En su estudio, encontraron que dependiendo del “lump” considerado es el valor del exponente de la presión adimensional. Los valores obtenidos estuvieron en el intervalo de -0.70 a 2.69, yendo de ligeros a pesados. En el caso de los destilados intermedios el valor del exponente fue de 0.68. Debido a que el proceso de hidrodesintegración moderada está orientado a la producción de destilados intermedios [[Ancheyta y col., 2001](#); [Valavarasu y col., 2003](#)], se puede esperar que un modelo con un gran número de “lumps” tenga como exponente promedio un valor cercano al de dicho corte.

Aunque pocos estudios han tomado en cuenta el efecto de la presión, principalmente porque mantienen durante la experimentación un valor constante, cuando éste no es el caso es muy



importante modelar su efecto, ya que la presión parcial de hidrógeno afecta el avance de reacción tanto en las reacciones de hidrodesintegración como en la de hidrogenación y también de hidrotratamiento. A medida que se incrementa la presión parcial de hidrógeno la rapidez de hidrogenación también se incrementa. Las presiones altas favorecen la limpieza de la superficie de los catalizadores mediante la hidrogenación de coque, lo cual favorece la conversión [Scherzer y Gruia, 1993]. Sin embargo, a presiones muy altas se podría provocar la sobresaturación del catalizador por lo cual no se produciría mayor conversión a mayor presión después de este punto [Speight, 1982]. Otra limitante es debido a las restricciones mecánicas y económicas del proceso que no permiten la operación de reactores a muy altas presiones.

Como puede verse, el efecto de la presión sobre los procesos de mejoramiento de crudos pesados puede ser diferente dependiendo de varios factores, por lo cual se debe modelar para tener mayor conocimiento de su efecto sobre un proceso a condiciones particulares.

En este trabajo se ha propuesto correlacionar los parámetros del modelo cinético de mezclas continuas con la presión y temperatura y los valores calculados han sido empleados para predecir la composición de los productos a diferentes condiciones.

La dependencia de los parámetros del modelo de mezclas continuas con la temperatura se ha reportado recientemente [Khorasheh y col., 2001; Elizalde y col., 2009]. Se ha propuesto una ecuación integro-diferencial para describir el balance de masa en el reactor. Esta ecuación está formulada en términos del inverso del espacio velocidad y reactividad. Los detalles del modelo y su solución numérica han sido reportados previamente [Laxminarasimhan y col., 1996; Khorasheh y col., 2001; Govindakannan y Riggs, 2007; Elizalde y col., 2009].

Siguiendo la idea de Sánchez y Ancheyta [2007], en este estudio se ha correlacionado el parámetro k_{max} con la presión de acuerdo a la siguiente expresión:

$$\ln(k_{max}) = A + \frac{B}{T} + C \ln\left(\frac{P}{P_0}\right) \quad ..(37)$$

Con la temperatura expresada en Kelvin, mientras que los otros parámetros fueron correlacionados con la expresión siguiente:

$$f(T, P) = A + B\left(\frac{T}{T_0}\right) + C\left(\frac{P}{P_0}\right) + D\left(\frac{P}{P_0}\right)\left(\frac{T}{T_0}\right) \quad ..(38)$$

Donde T y T_0 están dados en °C y P y P_0 en MPa. T_0 y P_0 son la temperatura y presión más bajas empleadas en este estudio, es decir, 380°C y 6.9 MPa.



Después de optimizar los parámetros del modelo de mezclas continuas a cada temperatura a presión constante y luego a cada presión, los cinco parámetros del modelo se han correlacionado de forma explícita con la presión y la temperatura mediante las expresiones (34) y (35) y las constantes de estas ecuaciones han sido obtenidas por regresión empleando un algoritmo de regresión multilínea [Motgomery, 2004]. Dichos resultados, mostrados en el capítulo siguiente se utilizaron para simular la operación del reactor a escala banco, específicamente para obtener las curvas de destilación de los productos hidrotratados a diferentes condiciones de operación.

Conclusiones del Capítulo II.

En este capítulo se abordaron los aspectos particulares del modelo del reactor de hidrodesintegración y de la solución numérica del modelo cinético de mezclas continuas, así como el algoritmo utilizado para este propósito. Utilizando los métodos aquí reportados se estudió un caso de hidrodesintegración de crudo Maya a una temperatura y un valor de espacio velocidad a presión constante con la finalidad de verificar la validez del algoritmo. A partir del algoritmo propuesto se obtuvo un conjunto de parámetros los cuales permiten describir el fenómeno de hidrodesintegración de manera razonable.

Los parámetros del modelo cinético de mezclas continuas se emplearon posteriormente para modelar la dependencia de la presión, LHSV y temperatura en la hidrodesintegración moderada de crudo. Se propusieron expresiones que permiten tomar en cuenta de forma explícita el efecto de la presión y temperatura sobre los parámetros del modelo de mezclas continuas. Utilizando este modelo y las correlaciones propuestas se llevó a cabo la simulación de las curvas de destilación de los productos de hidrotratamiento. Los resultados se muestran en la sección de los resultados del modelo, en el *Capítulo IV*.

**Nomenclatura**

A, B, C, D	Parámetros de las ecuaciones 37 y 38
a_0, a_1, S_0	Parámetros de la función de distribución
$C(t)$	Concentración total de especies al tiempo t
$c(k, t)$	Concentración de especies con reactividad k al tiempo τ
$D(k)$	Función de distribución de especies o Jacobiano
k	Reactividad de las especies, h^{-1}
K	Reactividad de las especies de hidrodesintegración primaria, h^{-1}
k_{max}	Coefficiente de rapidez de la especie con la mayor reactividad posible en la mezcla reactante, h^{-1}
P	Presión total, MPa
P_0	Presión de referencia, MPa
$p(k, K)$	Función de distribución de productos o Kernel
S_0	Criterio de normalización, ec. 10
T	Temperatura, en $^{\circ}\text{C}$ o K
T_0	Temperatura de referencia, en $^{\circ}\text{C}$ o K
TBP	Temperatura de ebullición de algún pseudocomponente, $^{\circ}\text{C}$
$TBP(l)$	Temperatura de ebullición del pseudocomponente más ligero en mezcla de reacción
$TBP(h)$	Temperatura de ebullición del pseudocomponente más pesado en mezcla de reacción
t	Tiempo de residencia, h
Letras griegas	
α	Parámetro del modelo
δ	Parámetros de la función de distribución
θ	TBP normalizada definida por la ecuación 3, adimensional
τ	Tiempo espacial o inverso de LHSV, h



Capítulo III

DESCRIPCIÓN DEL EQUIPO Y CONDICIONES EXPERIMENTALES



CAPITULO III. DESCRIPCIÓN DEL EQUIPO Y CONDICIONES EXPERIMENTALES

3.1 Descripción del equipo experimental

3.1.1 Descripción general de la planta

La unidad experimental de hidrodésintegración es una planta a escala banco construida en el Instituto Mexicano del Petróleo, la cual consta de las siguientes secciones:

Sección de carga que incluye:

- Unidad de alimentación de hidrógeno o cilindro contenedor
- Compresor de gas que permite elevar la presión del hidrógeno hasta los niveles requeridos.
- Unidad de alimentación del crudo: la cual consta de un tanque contenedor y un sistema de bombeo que permiten que el crudo fluya hacia la sección de reacción así como para obtener la presión adecuada.

Sección de reacción, en la cual se encuentran los siguientes equipos:

- Reactor catalítico de hidrodésintegración, el cual es reactor tubular de acero inoxidable de 2.54 cm de diámetro interno y 143 cm de longitud total. El reactor es de lecho fijo. Además del catalizador contenido en la parte central del reactor, a la entrada y salida contiene un material inerte el cual sirve para homogenizar el patrón de flujo y lograr la adecuada distribución del líquido en la sección transversal del reactor. Los detalles del reactor se muestran en la Figura 3.1.
- Horno: la temperatura del reactor se mantiene constante mediante un controlador de temperatura medida a lo largo del lecho catalítico por una serie de termopares. El horno posee para tal fin una serie de resistencias eléctricas.

Sección de separación, en la cual se tiene:

- Separador de productos de alta presión. Una vez que la mezcla de hidrocarburo/hidrógeno ha reaccionado, el producto se envía a un separador que opera a alta presión de donde se obtienen una corriente líquida y una gaseosa.



- Tanque receptor de producto: El líquido obtenido en el separador de alta presión se transfiere al separador de baja presión de donde la corriente líquida se estabiliza con la finalidad de remover los gases atrapados producidos por la reacción. Los gases de los separadores se mezclan y posteriormente se dividen en dos corrientes una de las cuales se envía a un neutralizador de gases y la otra al cromatógrafo para su análisis. Por otro lado, el producto líquido se analiza por medio de destilación simulada (ASTM D-5307) para conocer la distribución de puntos de ebullición de la mezcla resultante.

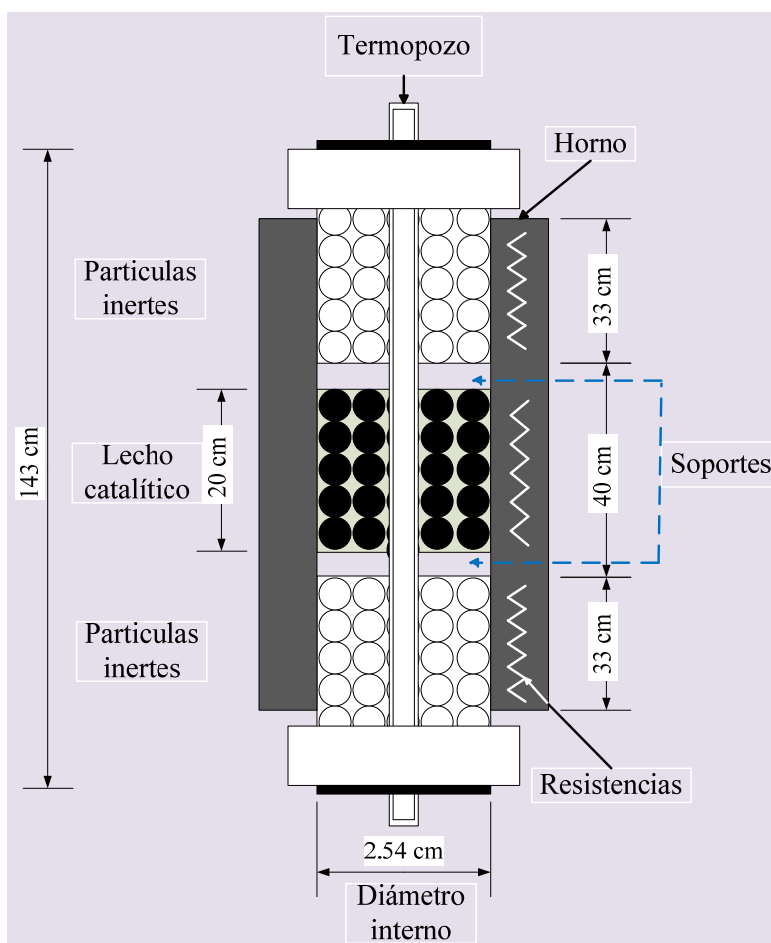


Figura 3.1. Reactor catalítico isotérmico para hidrodesintegración.

La planta ha sido configurada y operada por el personal especializado del área de Plantas Piloto del Instituto Mexicano del Petróleo. El esquema correspondiente a las tres secciones que se mencionaron anteriormente se puede apreciar en la Figura 3.2.

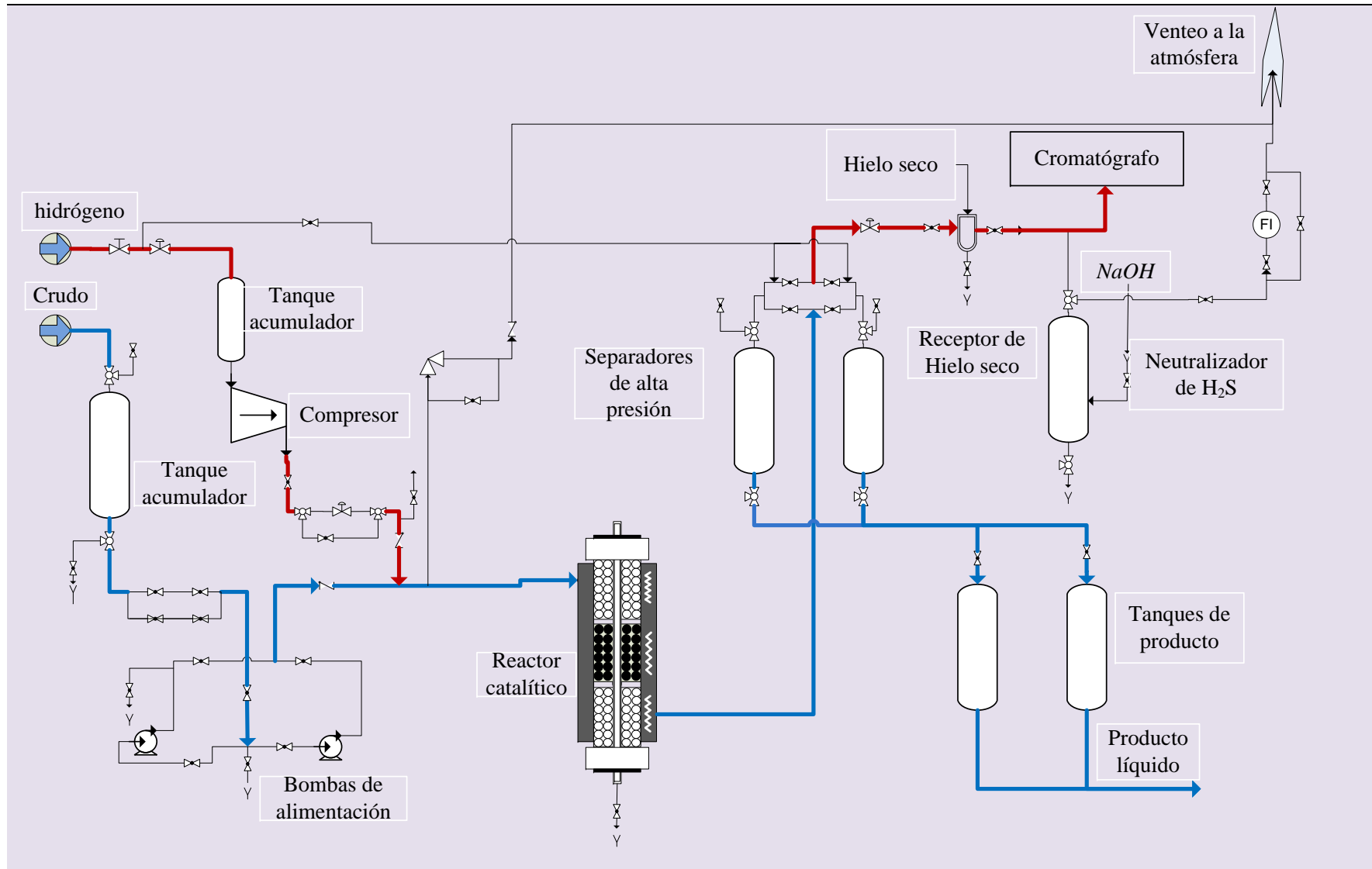


Figura 3.2 Diagrama del equipo del proceso de hidrodesintegración de crudo Maya.

3.1.2 Pruebas de isothermicidad

La temperatura a lo largo del lecho catalítico varía debido a la naturaleza de las reacciones de hidrodesintegración. Con la finalidad de mantener la temperatura constante, el reactor está contenido en un horno el cual contiene tres resistencias eléctricas. Aun así, es necesario verificar que el sistema trabaja a temperatura constante. Por ello se realizó una prueba de isothermicidad que consiste en medir la temperatura del lecho y compararla posteriormente con la temperatura programada. Manteniendo la temperatura a dos niveles, 360 y 420°C y LHSV de 1 h⁻¹ y posteriormente manteniendo estas temperaturas pero a un espacio velocidad de 0.33 h⁻¹. En la Figura 3.3-a se observan las pruebas de isothermicidad del equipo a 360 y 420°C, LHSV=1 h⁻¹ y se puede constatar que las desviaciones no van más allá de 5°C en ambas experiencias. Una desviación equivalente se observó a las mismas temperaturas pero al espacio velocidad más severo, 0.33h⁻¹ Figura 3.3-b, con lo cual se garantiza que la temperatura en el reactor puede mantenerse constante y las mediciones que de ahí se deriven son confiables.

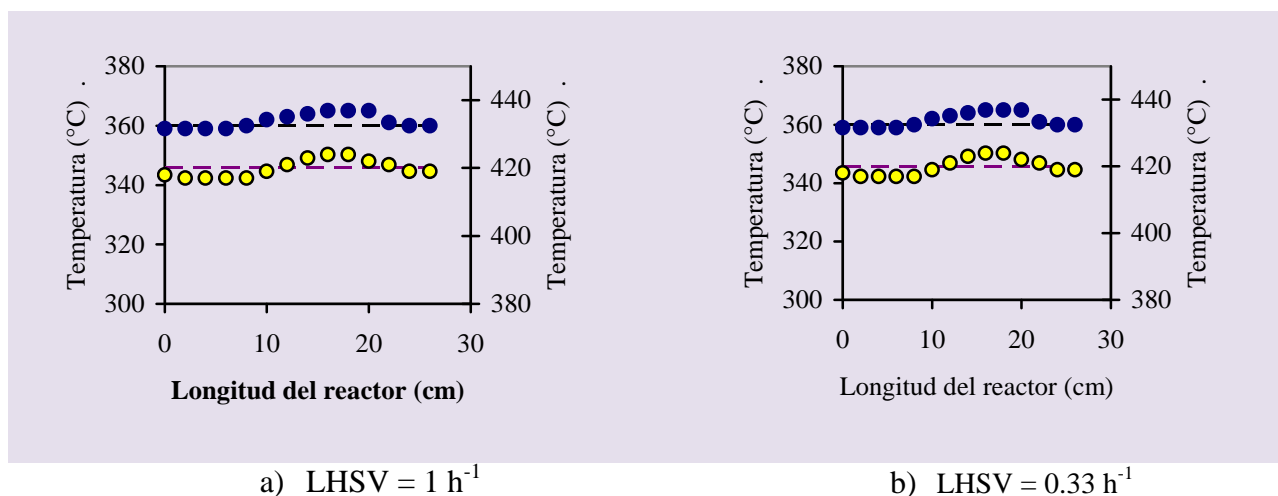


Figura 3.3. Prueba de isothermicidad del reactor catalítico. Temperatura: (●) 360 °C, (O) 420 °C.

3.1.3 Minimización de efectos de difusión inter e intrapartícula

Debido a que el reactor de hidrodesintegración de fracciones de petróleo opera con régimen de lecho escurrido, existen tres fases dentro del mismo: la fase gaseosa la cual está conformada en su mayoría por hidrógeno, la fase líquida que es propiamente el hidrocarburo y la fase sólida la cual está constituida por el catalizador. Ya que las reacciones de hidrodesintegración han de llevarse a cabo sobre el catalizador, con la finalidad de estimar parámetros cinéticos, es necesario minimizar las resistencias entre fases fluidas y la superficie del sólido y los problemas



difusionales en el interior del catalizador. Con este fin se llevaron a cabo una serie de experimentos en primera instancia para minimizar los gradientes externos variando la relación [carga de catalizador/flujo de líquido] tomando como parámetro la conversión de azufre.

Se realizó una serie de experimentos empleando diferentes volúmenes de catalizador y flujos para obtener 0.33 y 1.0 h⁻¹ de espacio velocidad a dos niveles de temperatura: 360 y 420°C manteniendo la presión a 6.9 MPa. Se observó que empleando 100 mL de catalizador para los diferentes flujos se minimizaron los gradientes externos de masa, ya que manteniendo fijos los valores de espacio velocidad arriba mencionados y utilizando la cantidad de catalizador de 100 mL o mayor no hubo cambios en la conversión de la reacción de HDS a la salida del reactor [Perego y Paratello, 1999].

Por otro lado para minimizar los gradientes intrapartícula, se realizaron experimentos con diferentes tamaños de partícula catalítica de acuerdo con el criterio que expresa que bajo régimen de control cinético el tamaño del catalizador no provoca cambios en la conversión manteniendo las condiciones de operación constantes. Se emplearon para este propósito tres tamaños de partícula: 2.54 mm, 0.841 y 0.250 mm. Se observó que empleando esto dos últimos tamaños de partícula se puede minimizar la resistencia a la transferencia de masa intrapartícula, Figura 3.4

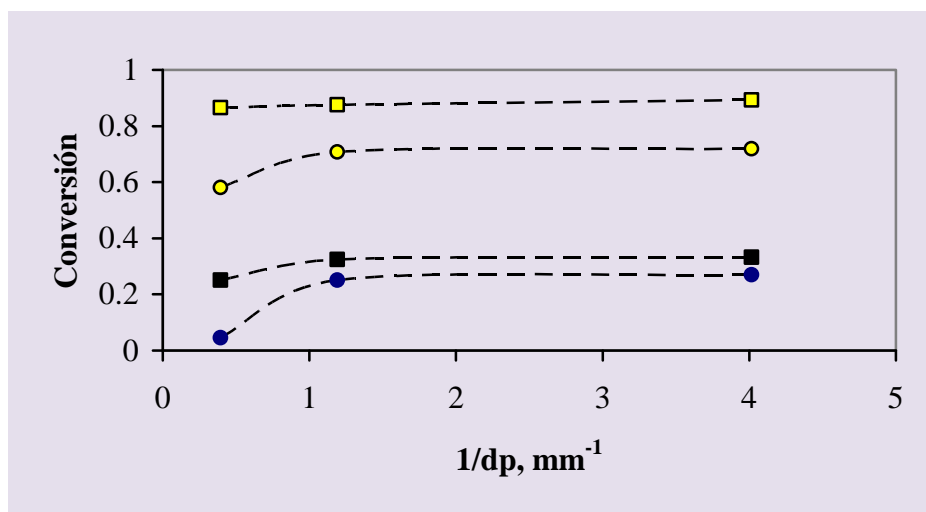


Figura 3.4. Conversión de asfaltenos como función del tamaño de partícula del catalizador a 6.9 MPa. (□) 420°C, 0.33 h⁻¹, (○) 420°C, 1 h⁻¹, (■) 360°C, 0.33 h⁻¹, (●) 360°C, 1 h⁻¹.

Finalmente, para todos los experimentos se empleó el menor tamaño de partícula, es decir 0.250 mm.



3.1.4 Cargado y activación del catalizador

Se cargaron 100 mL de catalizador diluido con carburo de silicio en una proporción 50:50 con la finalidad de mantener la temperatura isotérmica.

El catalizador utilizado es de Ni/Mo soportado en γ -alúmina cuya área superficial es de $175 \text{ m}^2/\text{g}$, volumen de poro $0.56 \text{ cm}^3/\text{g}$ y diámetro de poro promedio de 127 \AA . El tamaño del catalizador utilizado fue el obtenido a partir de experimentos de minimización de transferencia de masa interna. Se puede suponer que la forma del catalizador es esférica para realizar cualquier cálculo relacionado con la partícula.

Una vez cargado el catalizador, éste se activó in-situ empleando para tal propósito una mezcla de gasóleo y dimetil disulfuro, la cual tuvo 1% peso de azufre. La activación se llevó a cabo a 24 bar de presión, manteniendo un espacio velocidad de 2 h^{-1} y la relación hidrocarburo/hidrógeno de $356 \text{ m}^3 \text{ NTP H}_2/\text{m}^3 \text{ hidrocarburo}$ ($2000 \text{ ft}^3 \text{ st H}_2/\text{bbl}$). La temperatura se mantuvo en primera instancia en 260°C por espacio de tres horas y posteriormente se elevó hasta 320°C , nivel en el cual se mantuvo durante 8 horas.

3.2 Caracterización de carga y productos

Tanto la carga como los productos obtenidos a diferentes condiciones de LHSV, temperatura y presión se caracterizaron para conocer el contenido de heteroátomos, así como la densidad estándar, el peso molecular, la composición elemental y la distribución de puntos de ebullición.

Peso molecular

Mediante la técnica de osmometría de vapor se realizaron mediciones de la presión de vapor de crudo Maya con la finalidad de estimar el peso molecular promedio de la mezcla. En la Tabla 3.1 se reporta el valor obtenido [ASTM D-2503-82].

Destilación simulada

El análisis de los puntos de ebullición del producto líquido se llevó a cabo siguiendo el Método ASTM D-5307, el cual a grandes rasgos consiste en diluir la muestra líquida con disulfuro de carbono e inyectarla a la columna del cromatógrafo en donde dependiendo del punto de ebullición de las fracciones éstas permanecen dentro de la columna durante cierto intervalo de tiempo. Posteriormente se comparan los tiempos de retención de distintas fracciones con un



patrón conocido de donde se deduce la temperatura de ebullición de dicha fracción. En la Tabla 3.1 se observa la distribución de puntos de ebullición de la carga líquida utilizada en el proceso de hidrodesintegración.

Concentración de azufre

Se determinó la cantidad de azufre total en la carga mediante el método ASTM D-4294 para lo cual se empleó un equipo de fluorescencia de dispersión de rayos X. La información obtenida del equipo se reporta como porcentaje de azufre en la muestra. El valor obtenido para la carga se ha incluido en la Tabla 3.1.

Concentración de metales

La concentración de metales en partes por millón en peso se reporta en la Tabla 3.1. Estos valores se obtuvieron mediante espectrometría de absorción atómica empleando el método ASTM D-5863-00a.

Tabla 3.1. Propiedades del crudo Maya.

Propiedad	
Peso específico a 20/4°C [ASTM D-1298]	0.922
Peso molecular promedio [ASTM D-2503-82]	550
Azufre total, % peso [ASTM D-4294]	3.51
Metales [ASTM D-5863-00a]	
Ni, ppm	52.98
V, ppm	292.11
Curva de destilación, (% peso) [ASTM D-5307]	(°C)
TIE	30.21
5	136.40
10	187.80
30	325.87
40	394.92
50	461.69
60	533.84
TFE (% vol. recup.)	>538 (% vol.)

TIE: Temperatura inicial de ebullición, TFE: Temperatura final de ebullición



3.3 Condiciones de experimentación.

3.3.1 Variación de LHSV

Manteniendo la cantidad de catalizador constante en 100 mL el flujo de carga se varió con la finalidad de producir diferentes valores de espacio velocidad los cuales estuvieron dentro del intervalo de 0.33 a 1.50 h⁻¹.

3.3.2 Variación de temperatura

La temperatura de operación del reactor se varió en tres niveles: 380, 400 y 420°C. A cada nivel de temperatura se mantuvo la presión constante y se cambió el espacio velocidad como se indicó en el apartado anterior.

3.3.3 Variación de presión

Con la finalidad de investigar el efecto de la presión sobre los productos de hidrodesintegración se estudió esta variable en tres niveles, de 6.9, 8.3 y 9.8 MPa. A cada nivel de presión se realizaron variaciones de temperatura y LHSV como se expresó en dos puntos anteriores. La matriz de experimentos se muestra en la Tabla 3.2.

Tabla 3.2 Matriz de experimentos.

No.	Presión MPa.	Temp. (°C)	LHSV h ⁻¹	Presión MPa.	Temp. (°C)	LHSV h ⁻¹	Presión MPa.	Temp. (°C)	LHSV h ⁻¹
1	6.9	380	0.33	8.3	380	0.33	9.8	380	0.33
2	6.9	380	0.50	8.3	380	0.50	9.8	380	0.50
3	6.9	380	0.80	8.3	380	0.80	9.8	380	0.80
4	6.9	380	1.00	8.3	380	1.00	9.8	380	1.00
5	6.9	380	1.25	8.3	380	1.25	9.8	380	1.25
6	6.9	380	1.50	8.3	380	1.50	9.8	380	1.50
7	6.9	400	0.33	8.3	400	0.33	9.8	400	0.33
8	6.9	400	0.50	8.3	400	0.50	9.8	400	0.50
9	6.9	400	0.80	8.3	400	0.80	9.8	400	0.80
10	6.9	400	1.00	8.3	400	1.00	9.8	400	1.00
11	6.9	400	1.25	8.3	400	1.25	9.8	400	1.25
12	6.9	400	1.50	8.3	400	1.50	9.8	400	1.50
13	6.9	420	0.33	8.3	420	0.33	9.8	420	0.33
14	6.9	420	0.50	8.3	420	0.50	9.8	420	0.50
15	6.9	420	0.80	8.3	420	0.80	9.8	420	0.80
16	6.9	420	1.00	8.3	420	1.00	9.8	420	1.00
17	6.9	420	1.25	8.3	420	1.25	9.8	420	1.25
18	6.9	420	1.50	8.3	420	1.50	9.8	420	1.50



Conclusiones del Capítulo III

El reactor experimental a escala banco construido en el Instituto Mexicano del Petróleo ha sido descrito de acuerdo a las secciones que lo forman y respecto a la utilidad de cada una de ellas. Para asegurar que la operación es confiable se realizó la prueba de isothermicidad de donde se puede observar que la desviación máxima entre la temperatura real y la temperatura programada es menor a 5°C, aún a las condiciones más severas: 420°C y LHSV=0.33 h⁻¹. Con la finalidad de minimizar las resistencias a la transferencia de masa inter e intrapartícula se varió la relación de catalizador/flujo encontrándose que para los espacios velocidad requeridos en este estudio una cantidad de 100 mL de catalizador es adecuada. Por otro lado, los gradientes intrapartícula se minimizaron reduciendo el tamaño del catalizador hasta 0.25 mm con cuyo tamaño se logró este propósito. Se propuso una serie de experimentos con la finalidad de estudiar el efecto del espacio velocidad, temperatura y presión sobre la hidrodesintegración del crudo Maya y mediante métodos normalizados se realizó la caracterización de la carga y de los productos.



Capítulo IV

RESULTADOS Y DISCUSIÓN



CAPÍTULO IV. RESULTADOS Y DISCUSION.

4.1 Resultados experimentales.

4.1.1 Efecto del LHSV sobre la curva de destilación.

En la Figura 4.1 se muestran las curvas de destilación experimentales de los productos líquidos. La Figura está ordenada de tal forma que las columnas representan el efecto de la temperatura y las filas el efecto de la presión. En cada gráfica a temperatura y presión constante se muestra el efecto del espacio velocidad sobre el grado de hidrodesintegración de los productos de hidrodesintegración del crudo Maya. Se observa que a medida que el espacio velocidad es menor, mayor es la cantidad de productos ligeros, es decir, hay un desplazamiento de la curva hacia la izquierda lo cual se traduce como un incremento en el contenido de los productos de menor peso molecular respecto a la distribución de fracciones en la carga.

4.1.2 Efecto de la temperatura sobre la curva de destilación.

El efecto de la temperatura es el siguiente: a medida que se incrementa el valor de dicha variable manteniendo la presión y el nivel de espacio velocidad constantea hay un mayor desplazamiento de la curva de destilación de los productos de hidrodesintegración, es decir, hay mayor producción de fracciones con peso molecular menor con respecto a la carga. Se observa también a mayores niveles de temperatura el efecto del espacio velocidad es mayor, aunque la diferencia más frande existe entre los productos de hidrodesintegración obtenidos al espacio velocidad de 1.5 y 0.5. El efecto de las variables de proceso sobre curvas de destilación está relacionado con el avance de reacción de hidrodesintegración global (sin considerar las familias de hidrocarburos por separado), es decir, a la temperatura de reacción más baja la desintegración molecular ocurre en menor proporción comparada con temperaturas mayores. Lo anterior se atribuye a que al más bajo nivel de temperatura utilizada (380°C) podría verse favorecida la hidrogenación de aromáticos pero no la hidrodesintegración.

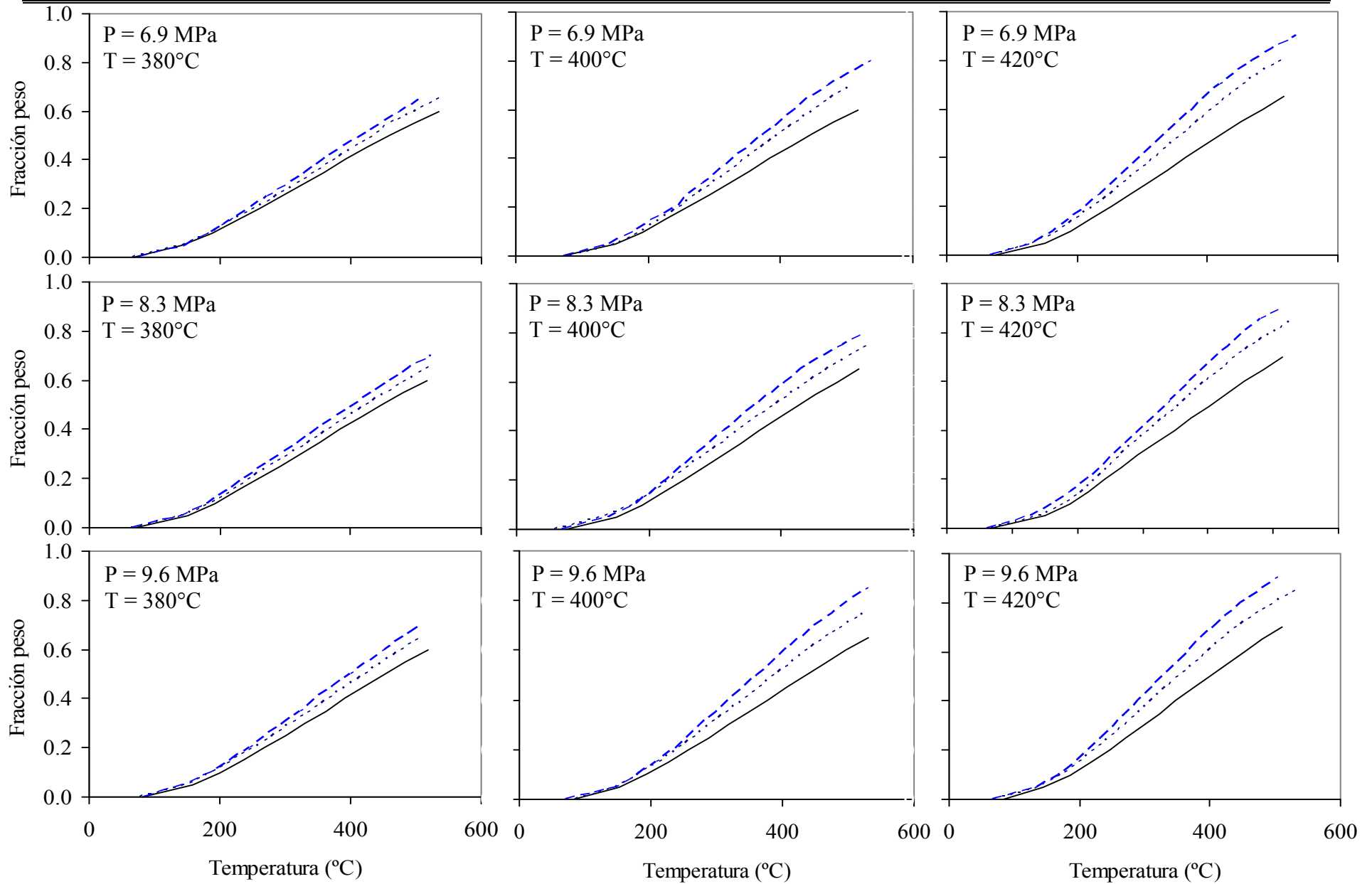


Figura 4.1 Curvas de destilación experimentales de los productos de hidrodesintegración. LHSV (h⁻¹): (— 0.33;0.50; ---1.50)



A mayor temperatura los productos hidrogenados se rompen formando compuestos de menor peso molecular lo cual se refleja en una mayor proporción de compuestos ligeros formados. Se observa también que a menor espacio velocidad y mayor temperatura la cantidad de productos ligeros es mayor que para otras combinaciones de estas variables. El efecto de las variables arriba mencionadas es menor para los productos de bajo punto de ebullición como se observa en la Figura 4.1 aunque dicho efecto es más notorio a mayor temperatura.

El efecto de la temperatura en la formación de gases es directo: a mayor temperatura mayor es la cantidad de gases producidos como consecuencia de las reacciones de hidrodesintegración de fracciones de petróleo de alto peso molecular. Como se estableció en el párrafo anterior debido a que las fracciones líquidas con bajo punto de ebullición experimentan un efecto muy ligero con el cambio de las variables (LHSV y temperatura), la formación de gases está directamente relacionada con la desintegración de las fracciones de alto peso molecular, es decir con reacciones consecutivas.

4.1.3 Efecto de la presión sobre la curva de destilación.

El efecto de la presión sobre las curvas de destilación es el siguiente: A medida que se incrementa el valor de la presión total la formación de productos ligeros es mayor, ello debido a que un incremento en el valor de dicha variable está relacionado directamente con un incremento en la presión parcial del hidrógeno, la cual favorece la rapidez de reacción, es decir, a mayor presión mayor es la rapidez con la cual se desintegra la carga y por lo tanto se forma mayor cantidad de productos ligeros.

Si bien existe efecto de la presión sobre la distribución de los productos de hidrodesintegración, éste es menor comparado con el efecto del espacio velocidad y la temperatura. También se encontró que el efecto de la presión es sensiblemente mayor a baja temperatura, ello debido a que a estas condiciones se favorece la hidrogenación de aromáticos y por ende la posterior desintegración de los mismos en mayor proporción. A alta temperatura el efecto de la presión es menor ya que algunas reacciones como la desintegración se ven favorecidas en estas condiciones, sin embargo las reacciones de hidrogenación podrían experimentar un efecto negativo, es decir, pueden verse afectadas por el equilibrio. La contribución de los efectos se ve reflejada en un menor efecto global sobre la hidrodesintegración de la carga. Las fracciones de bajo punto de ebullición casi no presentan cambios con el cambio de presión total. El incremento sensible en la



producción de estas fracciones puede estar relacionado más con la producción de compuestos de bajo peso molecular debido a la desintegración de fracciones de alto peso molecular.

De forma global se observa que la mayor producción de fracciones de menor punto de ebullición se obtiene a mayor temperatura y la mayor presión total así como al menor valor de espacio velocidad mientras que lo contrario es cierto, es decir la menor producción de fracciones ligeras ocurre cuando la temperatura y la presión son las menores dentro del intervalo estudiado de estas variables para el mayor valor del espacio velocidad, ello debido al menor tiempo de contacto de la carga con los sitios activos del catalizador.

Otro aspecto importante a destacar es que el efecto de la presión es mayor para las fracciones de la carga que tienen mayor peso molecular como se muestra en la Figura 4.1. Es decir, debido a que estos compuestos en general están formados por una mayor cantidad de aromáticos, las reacciones de hidrogenación se ven favorecidas a altas presiones totales, en particular con altas presiones parciales de hidrógeno. Dada la pureza del reactivo gaseoso, una mayor presión total corresponde directamente a una mayor presión parcial del hidrógeno, mayor cantidad de éste en el líquido y por lo tanto mayor rapidez en la reacción de hidrodésintegración.

4.2 Resultados del modelo.

4.2.1 Validación del modelo.

En la Figura 4.2 se observan los resultados de la optimización de los parámetros del modelo a temperatura de 420°C, presión de 9.6 MPa y espacio velocidad de 0.33 h⁻¹.

Los datos experimentales y de simulación están graficados en coordenadas adimensionales con la finalidad de considerar todos los compuestos de la carga y los productos líquidos incluyendo los gases. Se observa una buena correspondencia entre los datos experimentales y los obtenidos por simulación.

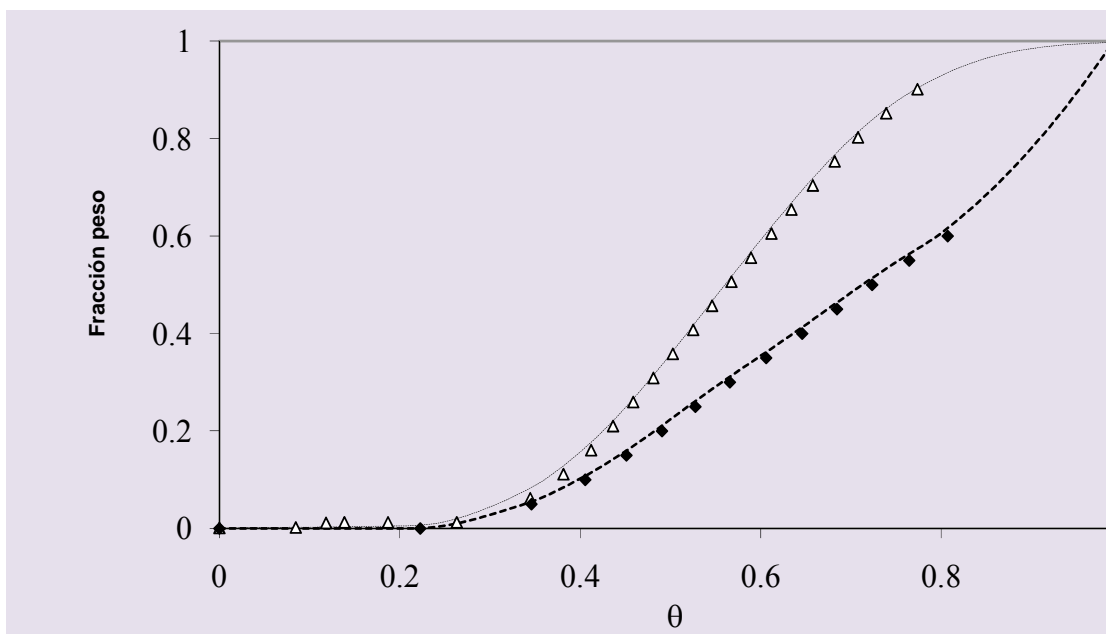


Figura 4.2. Curvas de fracción peso acumulado de la carga y producto vs temperatura normal de ebullición adimensional a $LHSV=0.5 \text{ h}^{-1}$, 9.8 MPa y 420°C . (◆) Carga, (△) Producto hidrotratado. Las líneas semi-continuas representan los resultados simulados.

Después de efectuar los cálculos de optimización a presión constante de 9.6 MPa y a las tres diferentes temperaturas ($380\text{-}420^{\circ}\text{C}$) manteniendo el espacio velocidad en 0.33 h^{-1} se realizó la regresión de los parámetros del modelo de mezclas continuas como una función de la temperatura. Las Figura 4.3 muestra la variación de los parámetros con la temperatura. Junto con las gráficas se incluye la regla de correspondencia entre el parámetro y la variable de proceso. En el caso del parámetro k_{max} se observa que efectivamente sigue la tendencia de la ecuación de Arrhenius mientras que los otros parámetros el ajuste lineal propuesto es satisfactorio.

El parámetro a_1 no presentó cambio con la temperatura y ello se debe a que este parámetro está relacionado con la posición del pico máximo de la función Gaussiana de distribución, el cual es constante para un mismo tipo de carga y catalizador. Este parámetro no se incluyó en la Figura 4.3. Su lugar geométrico es una línea recta horizontal en el intervalo de temperaturas estudiado.

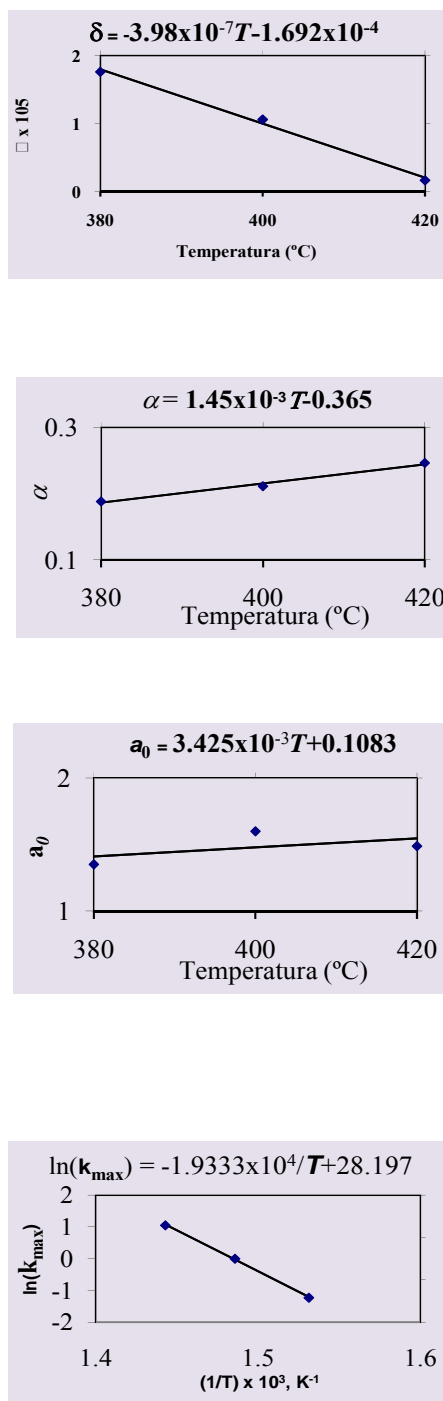


Figura 4.3 Dependencia de los parámetros del modelo de mezclas continuas con la temperatura.

El valor de los parámetros del modelo α y a_0 , se incrementan a medida que la temperatura aumenta, sin embargo con este mismo cambio en dicha variable el parámetro δ disminuye su valor. En general, puede esperarse que un incremento en la temperatura produzca que la curva



adimensional fracción peso-temperatura se desplace hacia una distribución de fracciones con menor punto de ebullición debido a que en general los parámetros del modelo se incrementan con un incremento en la temperatura.

Después de realizar el ajuste de los parámetros del modelo con la temperatura, se emplearon dichos valores de parámetros para verificar la capacidad de predicción del modelo, es decir, se simuló el reactor a escala banco a otros espacios velocidad diferentes al espacio velocidad utilizado para derivar dichos parámetros. La Figura 4.4 muestra esta predicción.

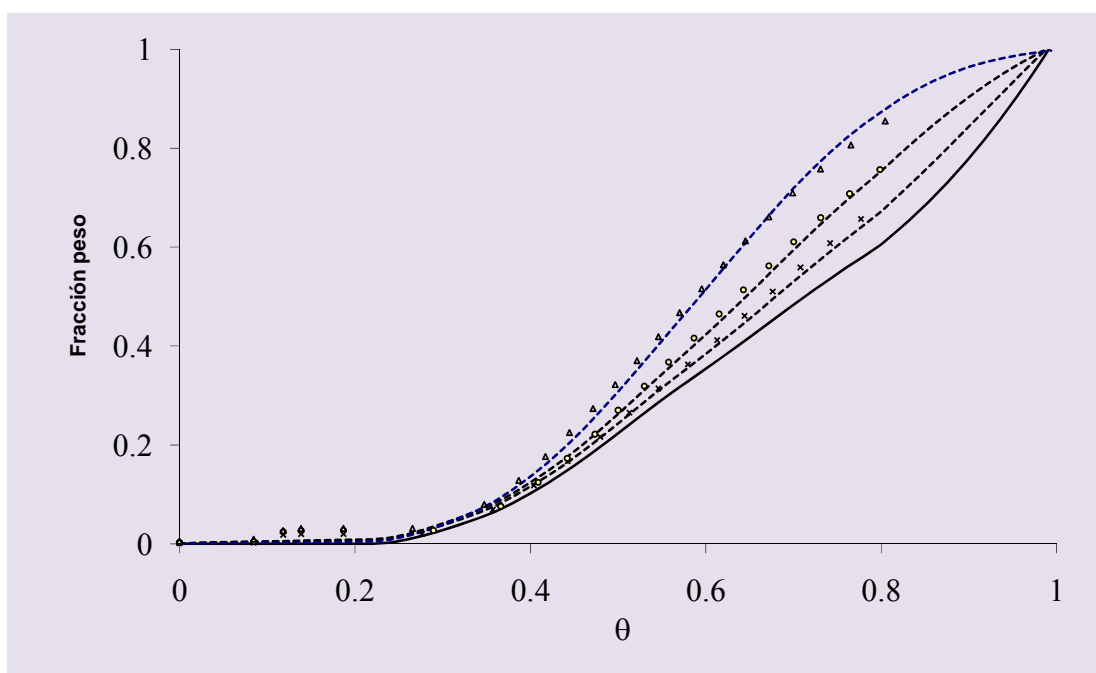


Figura 4.4 Comparación de los datos experimentales y simulados de los productos de hidrodesintegración de crudo Maya a $LHSV=0.5 \text{ h}^{-1}$, 9.8 MPa. (—) Carga, (×) 380°C, (○) 400°C, (△) 420°C.

Posteriormente esta curva se transforma a la curva de destilación de líquidos, restando los gases producidos y renormalizando los valores de las fracciones. Los resultados de dicha transformación se muestran en la Figura 4.5.

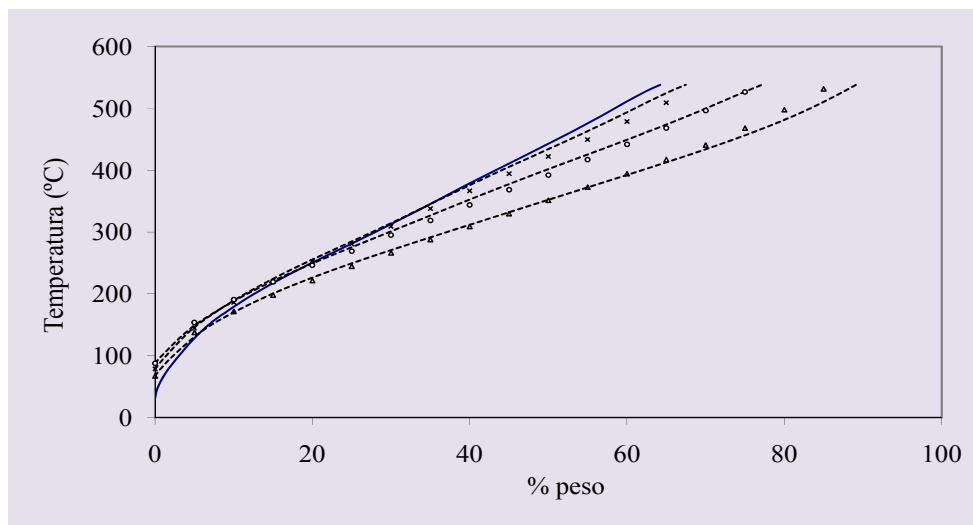


Figura 4.5 Curva de destilación de la carga y los productos de hidrodesintegración a $LHSV=0.5 \text{ h}^{-1}$, 9.8 MPa. (—) Carga, (×) 380°C, (○) 400°C, (△) 420°C. Figura obtenida a partir de datos de la Figura 4.4.

Posteriormente se realizó la comparación de todos los datos experimentales con las simulaciones y se preparó una gráfica de residuales (Figura 4.6.) Se observa en esta Figura que existe una desviación de no más del 5%. Del total de 105 puntos graficados 54 son residuales positivos y 51 son negativos lo cual confirma que el modelo representa adecuadamente los datos experimentales, es decir, no sobrepredice ni subpredice las curvas de destilación y la cantidad de gases formados. En este punto es necesario recalcar que los residuales exhiben tendencia aleatoria, sin correlación con el número de experimento; esto verifica la buena aproximación del modelo.

4.2.2 Verificación del modelo.

El modelo cinético de mezclas continuas en contraste con uno de agrupamiento discreto permite calcular toda la curva de destilación de los productos de hidrodesintegración. Por ejemplo en la Tabla 4.1 se muestran las fracciones correspondientes a 5 y 9 lumps definidos arbitrariamente. En el caso del modelo empleado en este trabajo, la producción de cualquier fracción puede ser

definida a conveniencia sin nuevos cálculos de parámetros. De ahí la facilidad para generar cualquier número de “lumps”. Por otro lado, usando un modelo de la literatura de 5 “lumps” [Sánchez y col., 2005] es posible generar los mismos 5 “lumps”, pero no otro número de ellos.

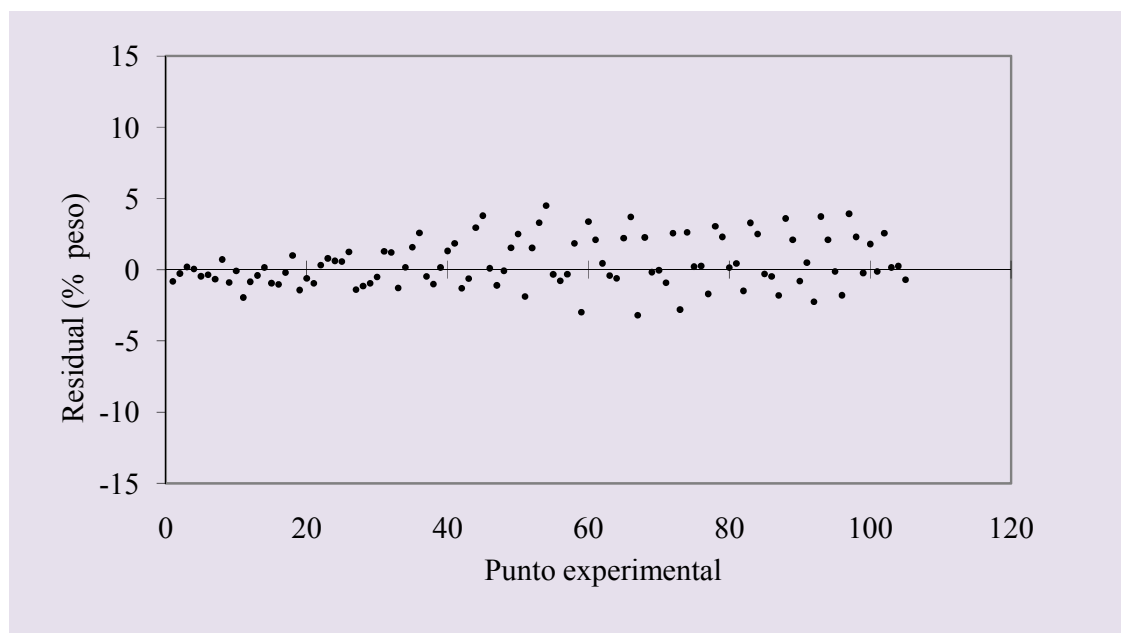


Figura 4.6 Gráfico de residuales para el modelo de mezclas continuas.

4.2.3 Aplicación del modelo

La diferencia entre predicciones del modelo de “lumps” y de mezclas continuas comparadas con los datos experimentales es pequeña, por lo cual ambos modelos podrían en principio utilizarse, aunque la mayor discrepancia se observa para la nafta y el residuo. En el caso de la primera fracción, nafta, el modelo de 5 “lumps” predice mayor cantidad mientras que el modelo continuo predice una cantidad comparable a la experimental. Por supuesto, esta sobrepredicción afecta el balance de masa por lo cual la cantidad de residuo es menor a la reportada experimentalmente. Esto puede estar asociado al carácter aproximado de la cinética de grupos, la cual al agrupar varias especies del mismo tipo requiere de un cambio en el orden de reacción. Puesto que en el modelo de 5 “lumps” se mantiene un orden de 1.0 para todas las reacciones es posible que dicha suposición no sea del todo correcta y por lo tanto esta aproximación no se ajuste de un modo satisfactorio a los datos experimentales. Es decir, al emplear un modelo de grupos el orden de



reacción no debe mantenerse en uno para todas la especies, mientras que en el caso del modelo de mezclas continuas sí es posible suponer que todas las especies exhiben orden 1, puesto que se utiliza una función de distribución de constantes más que valores promedio por lo cual dicha aproximación es más realista y como consecuencia las predicciones son mejores.

Tabla 4. 1. Comparación entre datos experimentales y composición de los productos calculada con un modelo discreto de 5 “lumps” y el modelo de mezclas continuas. (Temperatura = 400°C, LHSV=0.5 h⁻¹ y 9.6 MPa)

Fracción de petróleo	Intervalo de temperatura (°C)	Composición de productos, % peso			
		Experimental	Modelo 5-grupos	Modelo continuo	
5 lumps	Gases	C ₁ -TIE *	2.71	2.67	2.40
	Nafta	IBP-204	11.90	14.17	12.87
	Dest. intermedios	204-343	26.86	27.62	24.74
	Carga a FCC	343-538	36.03	36.80	37.34
	Residuo	538+	22.50	18.74	22.65
9 lumps	Gases	C ₁ -TIE	2.71	---	2.40
	Nafta ligera	IBP-177	7.71	---	9.19
	Nafta pesada	177-204	4.19	---	3.68
	Turbosina	204-274	13.36	---	11.88
	Querosina	274-316	8.23	---	7.85
	Gasóleo ligero	316-343	5.27	---	5.01
	Gasóleo pesado	343-454	21.93	---	21.88
	Gasóleo de vacío	454-538	14.12	---	15.46
	Residuo	538+	22.50	---	22.65

* TIE: Temperatura de ebullición inicial del producto líquido supuesto como el punto de ebullición del pentano normal.

Una gráfica de paridad para comparar todos los datos experimentales con el modelo de mezclas continuas se muestra en la Figura 4.7. Los valores del coeficiente de correlación, pendiente e intersección con el eje de las ordenadas se muestran en la misma Figura. Se puede observar que el modelo es adecuado ya que los valores de coeficiente de correlación y pendiente son cercanos a la unidad mientras que la intercepción con el eje de las ordenadas es cercana a cero.

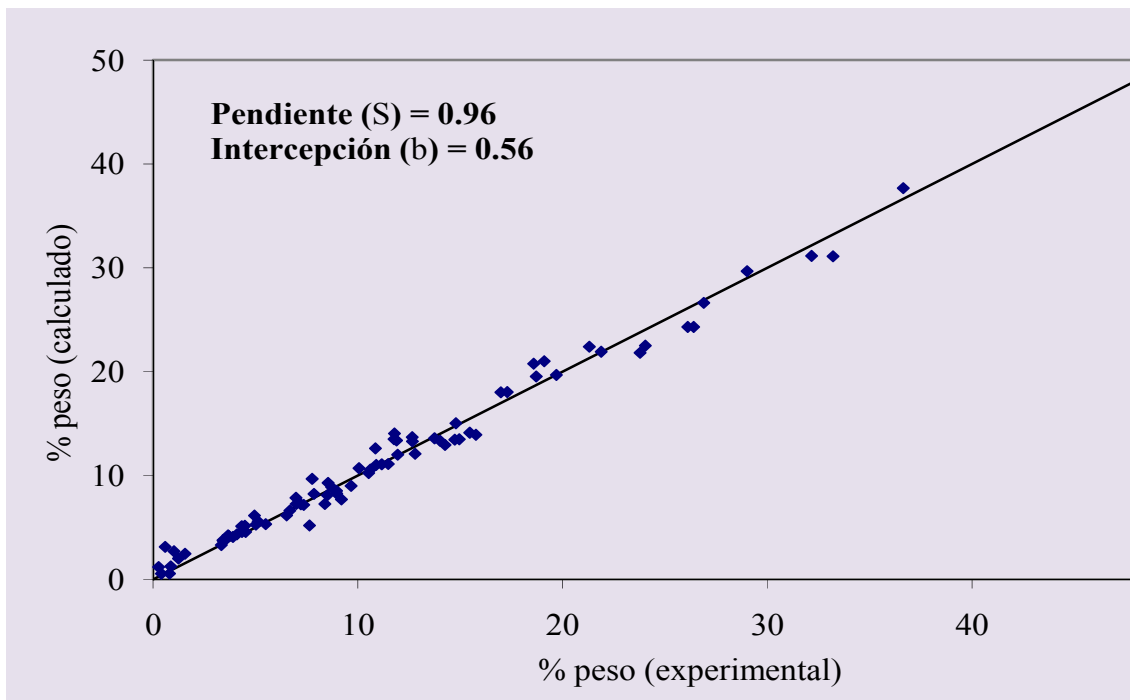


Figura 4.7 Comparación de datos experimentales y calculados con un modelo de 9 “lumps” generado a partir del modelo de mezclas continuas.

La principal ventaja del modelo de mezclas continuas sobre uno de mezclas discretas es que la predicción de la composición de los productos puede efectuarse con diferentes puntos iniciales y finales de ebullición de dichas fracciones. Por ejemplo, si se habla de la fracción de gasolina presente en un producto de hidrodesintegración, la cantidad de ésta es dependiente de los límites de temperatura de ebullición, sobre todo del límite superior de ebullición. Es lógico esperar que a medida que dicho límite superior es mayor la cantidad de nafta también lo es. En la Figura 4.8 se muestra la cantidad de nafta (curvas) como una función del intervalo de ebullición de los productos de hidrodesintegración a 0.33 h^{-1} de espacio velocidad a diferentes temperaturas. Con fines de comparación se incluye la carga.

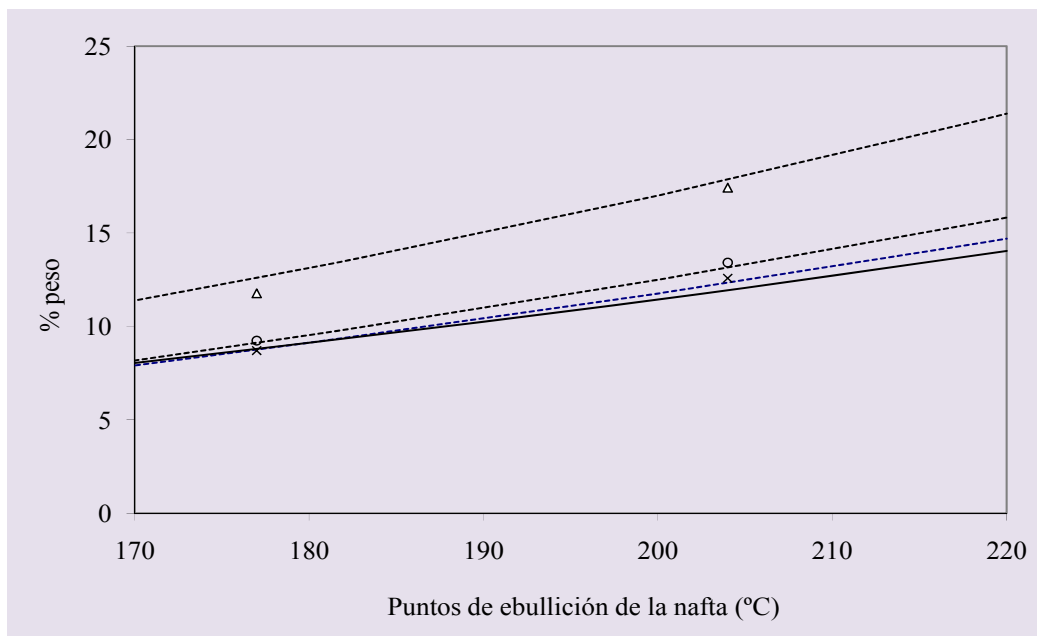


Figura 4.8 Composición de la nafta a $LHSV=0.33 \text{ h}^{-1}$ como una función de la temperatura de ebullición. (—) Carga y productos obtenidos a: (×) 380°C, (O) 400°C y (Δ) 420°C.

Se observa que la composición de la nafta a 380°C y a 400°C no difiere de forma significativa, ello debido a que a estas temperaturas predomina la hidrogenación de aromáticos, mientras que a 420°C predomina la hidrodesintegración, por lo cual se verifica una buena predicción del modelo.

Esta gráfica es útil para definir la temperatura final del corte, ya que si bien a mayor temperatura final de ebullición la cantidad de nafta es alta, la cantidad de heteroátomos puede esperarse que también lo sea. El principal heteroátomo presente es el azufre, por lo tanto a mayor punto de ebullición mayor es la cantidad de azufre de este contaminante. Así, una Figura como la anterior complementada con una de distribución de azufre son útiles para definir la operación de una refinería en cuanto a producción de nafta se refiere aunque esto mismo se puede aplicar a la producción de cualquier otra fracción debido a que el modelo de mezclas continuas permite calcular fracciones con cualquier intervalo de temperaturas de ebullición.



4.2.4 Efecto de la presión sobre los parámetros del modelo de mezclas continuas.

Después de efectuar el análisis del efecto de la temperatura sobre los parámetros del modelo de mezclas continuas, se realizó un análisis similar pero ahora para investigar el efecto de la presión. En primera instancia se ajustaron los parámetros del modelo de mezclas continuas a temperatura y presión constante manteniendo el espacio velocidad a 0.33 h^{-1} . En la Figura 4.9a y b se muestra el ajuste de los parámetros del modelo con la temperatura y la presión. En la Figura 4.9a se muestran los gráficos con la temperatura en el eje de las abscisas y el valor del parámetro en el eje de las ordenadas y cada curva sobre los gráficos representa el efecto de la presión. En la Figura 4.9b los gráficos muestran en el eje de las abscisas el efecto de la presión sobre los parámetros del modelo, mientras que las curvas sobre las gráficas muestran el efecto de la temperatura.

En ambos casos los símbolos discretos pertenecen a los valores optimizados de los parámetros mientras que las líneas semi-continuas corresponden a la optimización utilizando las relaciones matemáticas del valor del parámetro contra temperatura y presión propuestas en el Capítulo II.

Se observa que las expresiones de correlación propuestas permiten aproximar de manera razonable la variación de los parámetros del modelo de mezclas continuas con la presión y la temperatura. Se aprecia de nueva cuenta que el ajuste del parámetro k_{max} sigue un comportamiento similar a una ecuación de Arrhenius modificada, es decir:

$$k_{\max} = \left(\frac{P}{P_0} \right)^c A e^{-b/T} \quad \dots(1)$$

Mientras que los otros parámetros siguen un comportamiento diferente:

$$f(T, P) = A + B \left(\frac{T}{T_0} \right) + C \left(\frac{P}{P_0} \right) + D \left(\frac{P}{P_0} \right) \left(\frac{T}{T_0} \right) \quad \dots(2)$$

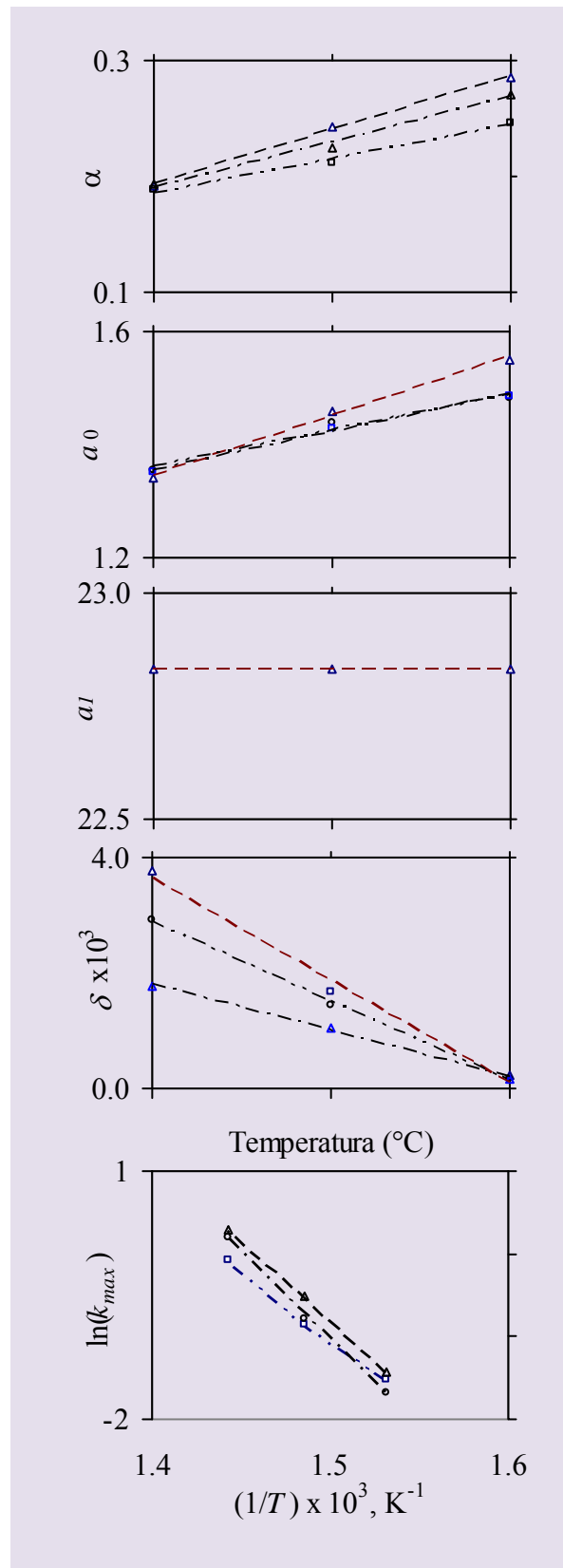


Figura 4.9a Dependencia de los parámetros del modelo de mezclas continuas a presiones de (□) 6.9 MPa, (○) 8.3 MPa y (△) 9.8 MPa.

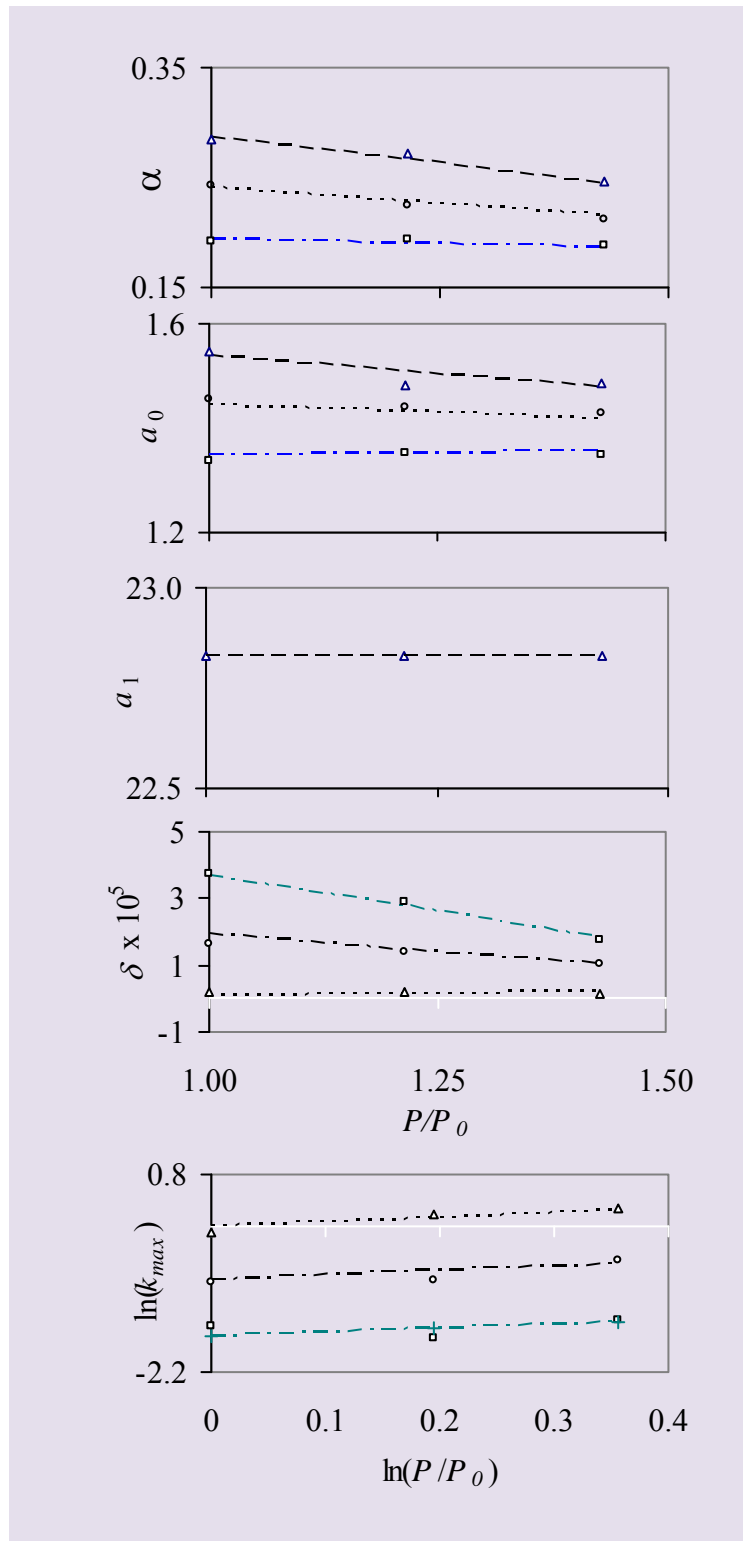


Figura 4.9b Dependencia de los parámetros del modelo de mezclas continuas a temperaturas de. (□) 380°C, (○) 400°C and (△) 420°C.



Los valores de los parámetros de las relaciones matemáticas propuestas se muestran a continuación en la Tabla 4.2.

Tabla 4.2. Constantes para las ecuaciones (1) y (2).

Parámetro del modelo (y)	y= ec. (1) o ec. (2)			
	A	B	C	D
α	-2.635	2.845	1.301	-1.318
a_0	-4.534	5.855	2.731	-2.705
a_1	22.83	0	0	0
δ	1.408×10^{-3}	-1.328×10^{-3}	-7.841×10^{-4}	7.408×10^{-4}
$\ln(k_{max})$	27.396	-1.8994×10^4	0.7223	0

T y T_0 en K; P y P_0 en MPa.

Se observa de nueva cuenta que el valor del parámetro a_1 permanece invariante con la presión y la temperatura y ello puede atribuirse a que dicho parámetro, que representa la posición del pico máximo de la función de distribución de productos, sólo depende del tipo de crudo o fracción de petróleo que se está tratando y el tipo de catalizador. En general se tiene que los coeficientes de los parámetros α , a_0 y δ que corresponden al efecto de la presión son aproximadamente la mitad del valor de los coeficientes de la temperatura, es decir, el efecto de la presión sobre los parámetros del modelo es menor que el de la temperatura, lo cual se ve reflejado finalmente en el efecto sobre la curva de destilación, es decir, un menor cambio en los parámetros del modelo corresponde a un cambio menor en las curvas de destilación de los productos de hidrodesintegración.

Los valores de los parámetros α y a_0 se incrementan con el aumento de presión y temperatura debido a que estas variables en las correlaciones tienen coeficientes positivos. En el caso del primer parámetro que está relacionado con la forma de la curva de destilación, un mayor valor de α , corresponde a un desplazamiento de la curva de destilación hacia productos más ligeros mientras que para el parámetro a_0 , al incrementarse su valor la curva de distribución de fracciones se desplaza más hacia la izquierda, es decir predice mayor proporción de productos ligeros.

El parámetro δ está relacionado con la forma inicial de la curva fracción peso vs temperatura adimensional, es decir con la producción de gases, se observa que el efecto de ambas variables,

temperatura y presión tienden a disminuir su valor. Ello puede atribuirse a la tendencia de formar menor cantidad de gases producto de la desintegración o mantener el nivel de generación de esta fracción a medida que la presión del sistema es mayor, como ha sido establecido por algunos investigadores [Qader y Hill, 1969; Sánchez, 2007].

El postulado fundamental de la aproximación de la cinética de mezclas continuas supone que la mezcla de petróleo se comporta como una función continua. Tomando el orden de 1 para cada pseudocomponente es necesario que cada uno de ellos tenga un coeficiente de rapidez diferente. Dado que la rapidez de reacción es una función de la temperatura de ebullición es posible correlacionar esta última con dicho coeficiente de rapidez. En la Figura 4.10 se muestra la curva de distribución de constantes de rapidez de reacción a la presión de 8.6 MPa y 400°C como una función de la temperatura adimensional de ebullición obtenidas con la Ecuación (4), Capítulo II.

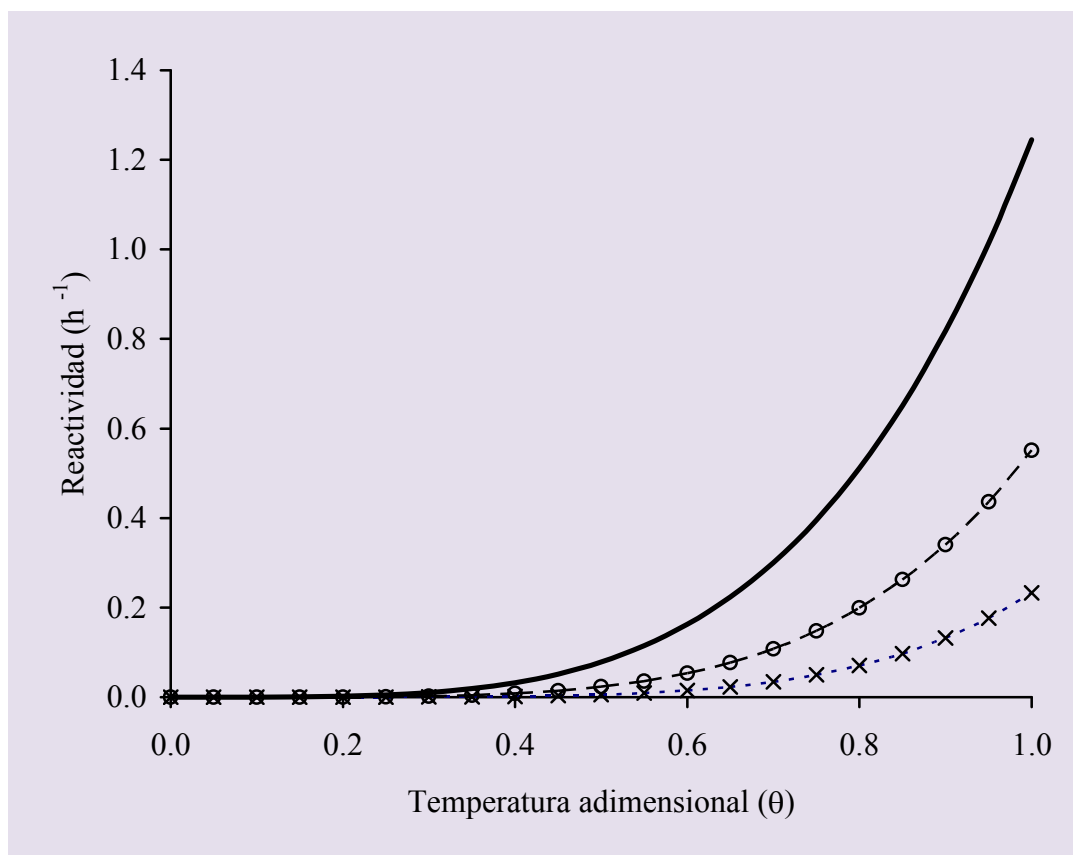


Figura 4.10 Distribución de coeficientes de rapidez de reacción como una función de la temperatura normal adimensional de ebullición de las especies presentes en los productos de hidrodesintegración de crudo Maya a 8.6 MPa y diferentes niveles de temperatura de operación: (x) 380°C, (o) 400°C (—) 420°C.

En esta Figura (Figura 4.10) se observa claramente que a mayor temperatura mayores son los coeficientes de rapidez de reacción, lo cual está de acuerdo con la literatura.

Con la finalidad de comparar la rapidez de hidrodesintegración de los pseudocomponentes, se obtuvieron los cocientes de la rapidez de reacción del pseudocomponente con mayor rapidez (k_{max}) con los coeficientes cuya temperatura adimensional es de 0.2, 0.5 y 0.8. Los resultados de esta comparación se observan en las Figuras 4.11-4.13.

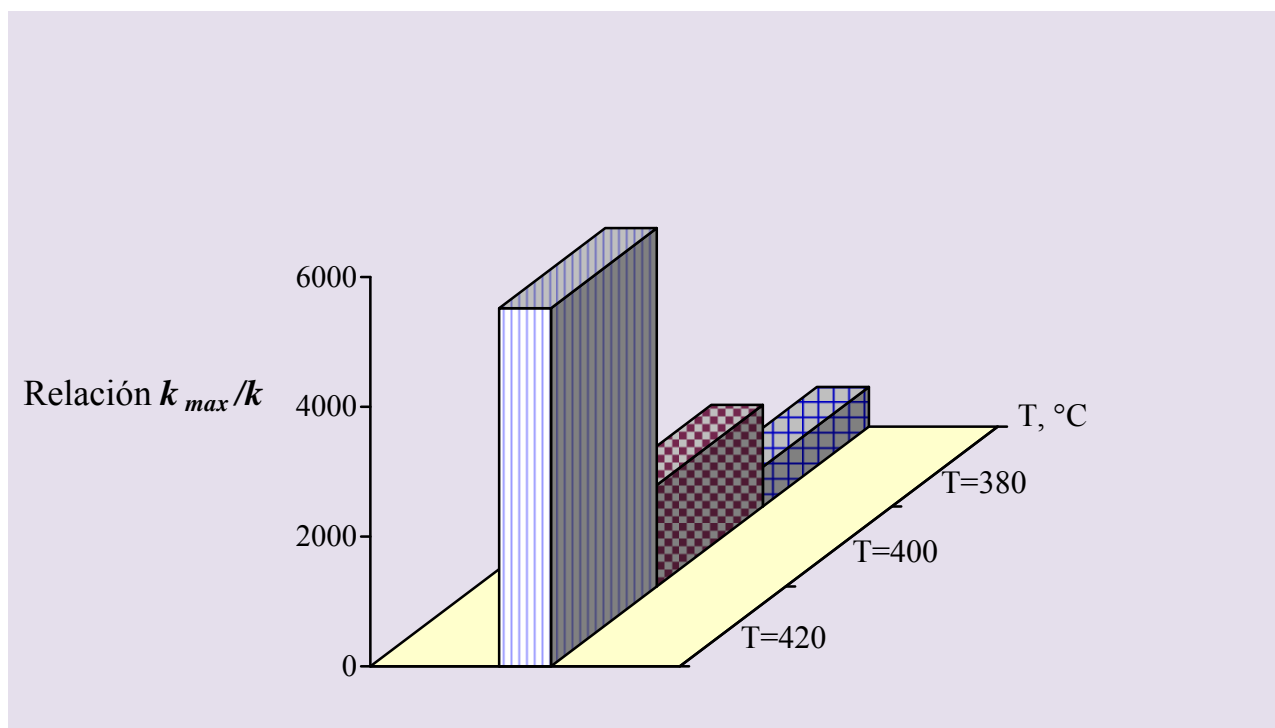


Figura 4.11 Comparación de los coeficientes de reacción k_{max} y $k(\theta=0.2)$ a tres niveles de temperatura: 380, 400 y 420°C.

Se observa que la rapidez con la cual procede la reacción del pseudocomponente con mayor rapidez de reacción es de aproximadamente 5500, 1500 y 600 veces la rapidez con la cual se hidrodesintegran las especies cuyo punto de ebullición adimensional es de 0.2, la cual pertenece a la reactividad de los gases.

En la Figura 4.12 se muestra una comparación similar entre el mayor coeficiente de rapidez k_{max} y aquel coeficiente cuyo pseudocomponente tiene una temperatura adimensional de ebullición de 0.5. Los cocientes de rapidez son de aproximadamente 40, 24 y 16 para las temperaturas de 380, 400 y 420°C. Mientras que en la Figura 4.13 las razones son de 3.3, 2.7 y 2.4.

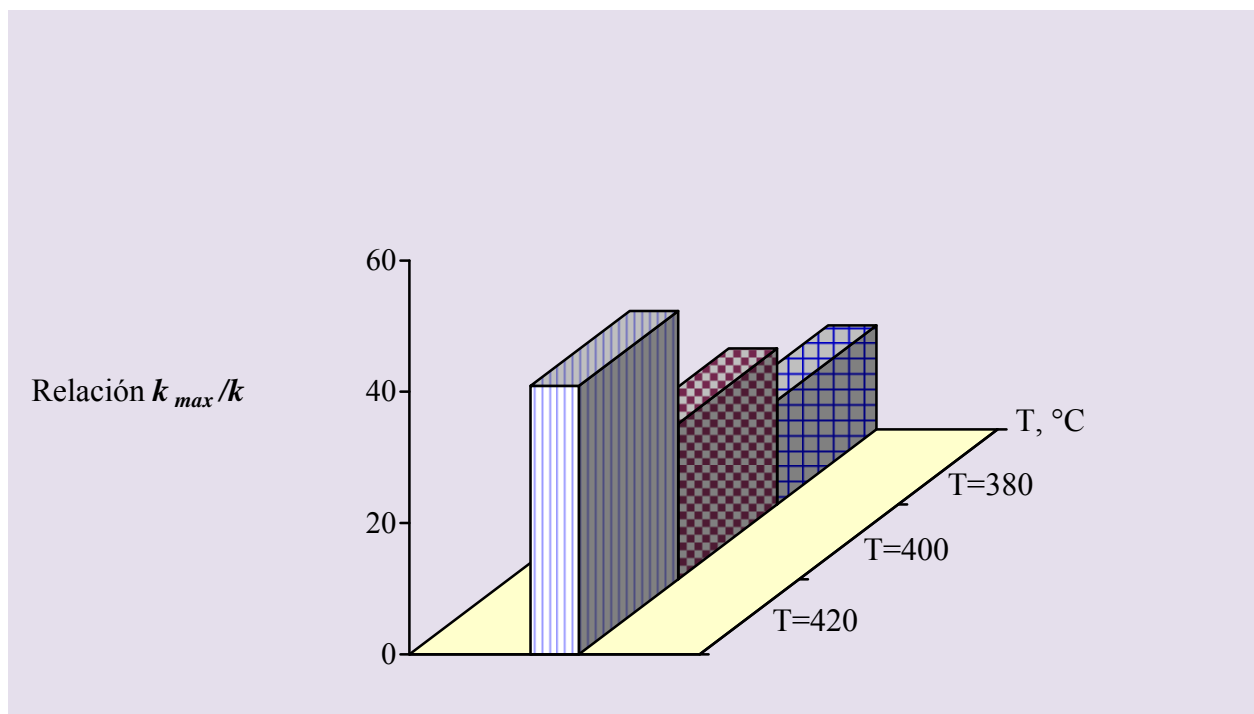


Figura 4.12 Comparación de los coeficientes de reacción k_{max} y $k(\theta=0.5)$ a tres niveles de temperatura: 380, 400 y 420°C.

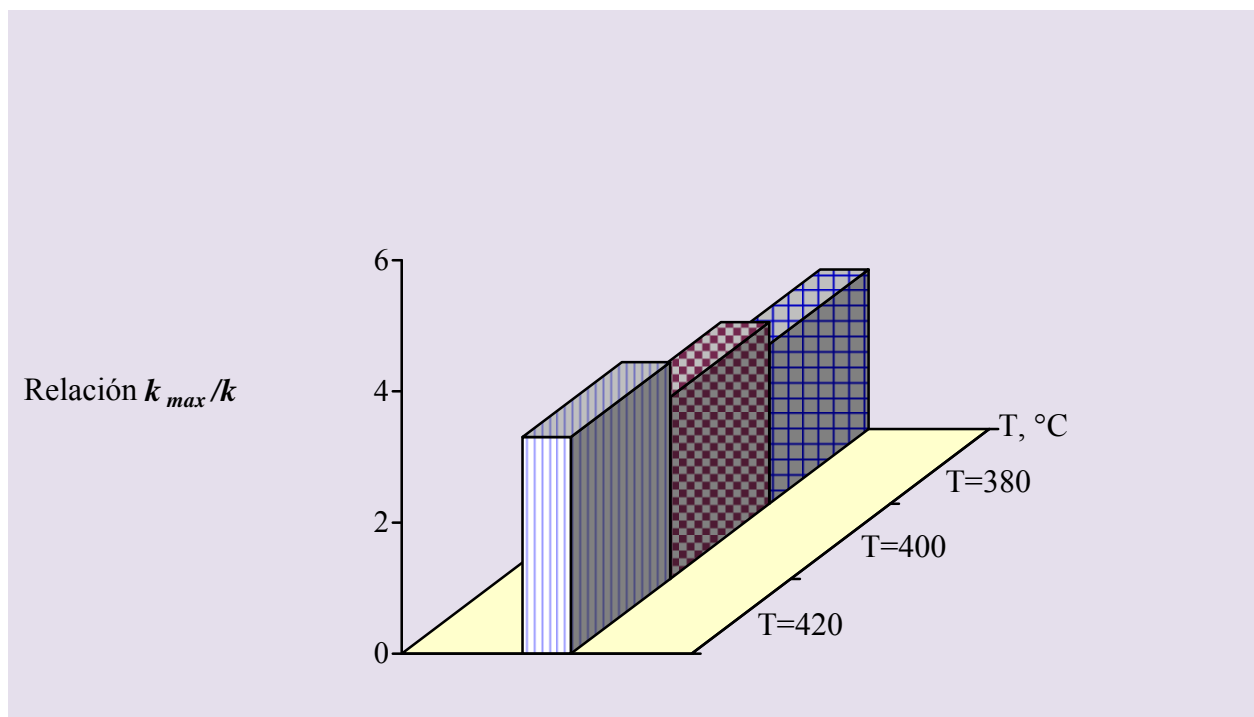


Figura 4.13 Comparación de los coeficientes de reacción k_{max} y $k(\theta=0.8)$ a tres niveles de temperatura: 380, 400 y 420°C.

Lo anterior permite afirmar que en una mezcla reactiva como el petróleo, existe una gran disparidad entre reactividades entre los compuestos de alto peso molecular y por ende alta temperatura de ebullición con aquéllos de bajo punto de ebullición, por lo cual se espera que los primeros se desintegren con gran facilidad mientras los segundos presenten poca tendencia a reaccionar y por lo tanto a formar productos aún más ligeros.

4.2.3 Verificación del modelo con el efecto de la presión.

A partir de las expresiones matemáticas arriba desarrolladas, se calcularon las curvas de destilación a espacios velocidad de 0.5 y 1.5 h⁻¹ a temperatura de 420°C y los tres niveles de presión: 6.9, 8.3 y 9.6 MPa. Los resultados se muestran en la Figura 4.14.

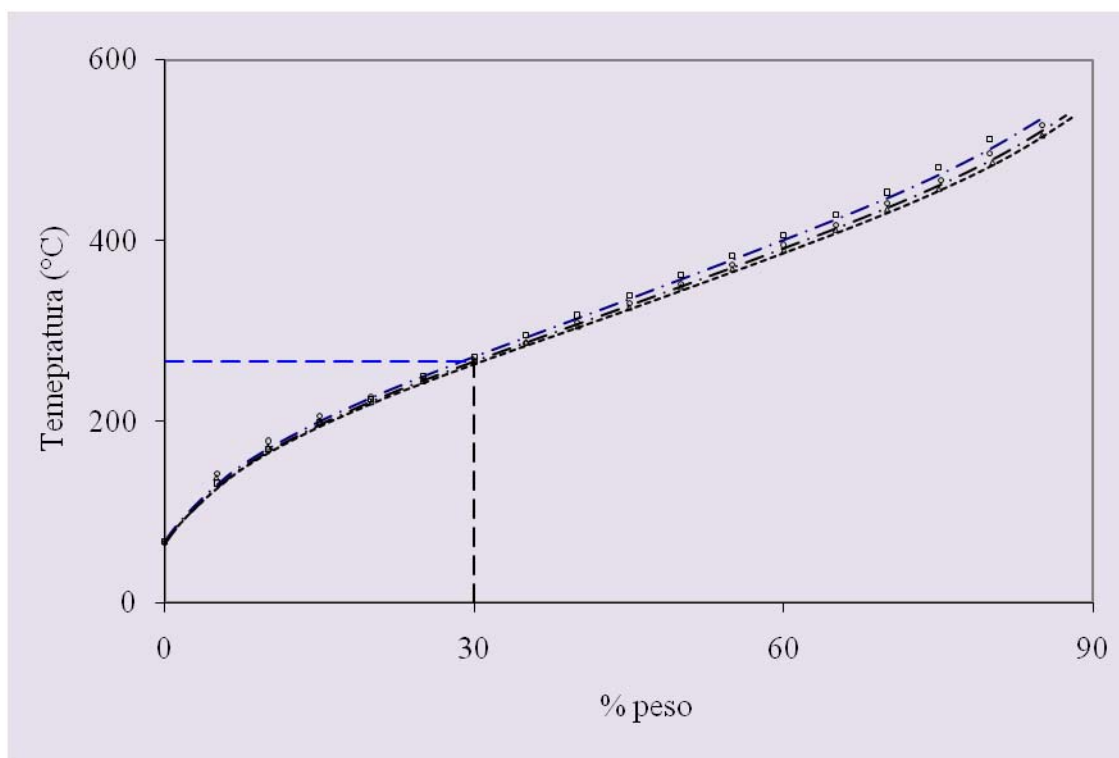


Figura 4.14. Comparación de datos experimentales y simulados a 0.5 h⁻¹, 420°C y diferentes presiones (□) 6.9 MPa, (○) 8.3 MPa y (△) 9.8 MPa empleando el modelo de mezclas continuas.

Se observa de nueva cuenta que el efecto de la presión sobre las curvas de destilación manteniendo constantes LHSV y temperatura es ligero, comparado con el de las otras variables. Puede observarse claramente que los compuestos ligeros, mismos que constituyen casi el 30% de



la composición total de la mezcla de productos, no experimenta un cambio significativo por efecto de la presión. Por arriba de este intervalo el efecto de la presión es más visible. Cuanto mayor es el punto de ebullición mayor es el efecto de la presión sobre los productos de hidrodesintegración, es decir, hay mayor conversión de los compuestos pesados a ligeros. Se puede verificar asimismo que el modelo predice razonablemente bien las curvas de destilación experimentales obtenidas a 420°C, 0.5 h⁻¹ y los tres niveles de presión estudiados.

Con la finalidad de comparar todos los datos de destilación disponibles con los obtenidos en simulación se construyó la gráfica de residuales mostrada en la Figura 4.15. El intervalo de variación es mínimo ($\pm 4\%$).

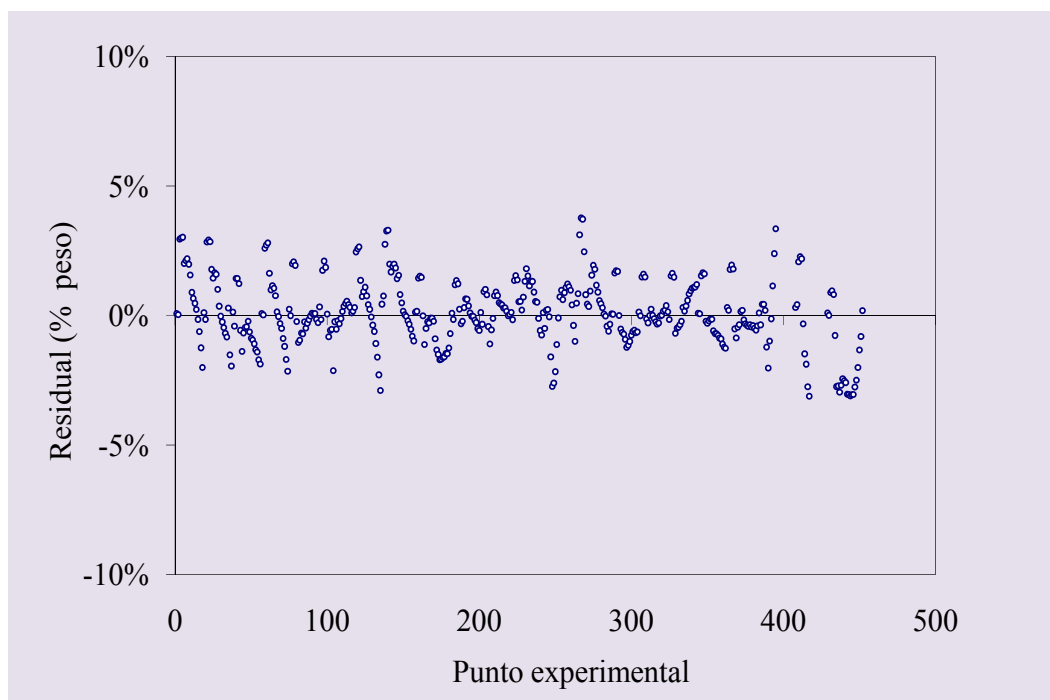


Figura 4.15. Gráfico de residuales con resultados del modelo de mezclas continuas.

Finalmente, utilizando el modelo cinético junto con el modelo de reactor pseudohomogéneo unidimensional, se calcularon las curvas de destilación a tres diferentes presiones y 0.5 h⁻¹ de espacio velocidad. Los resultados en variables adimensionales y dimensionales se muestran en las Figura 4.16a y 4.16b.

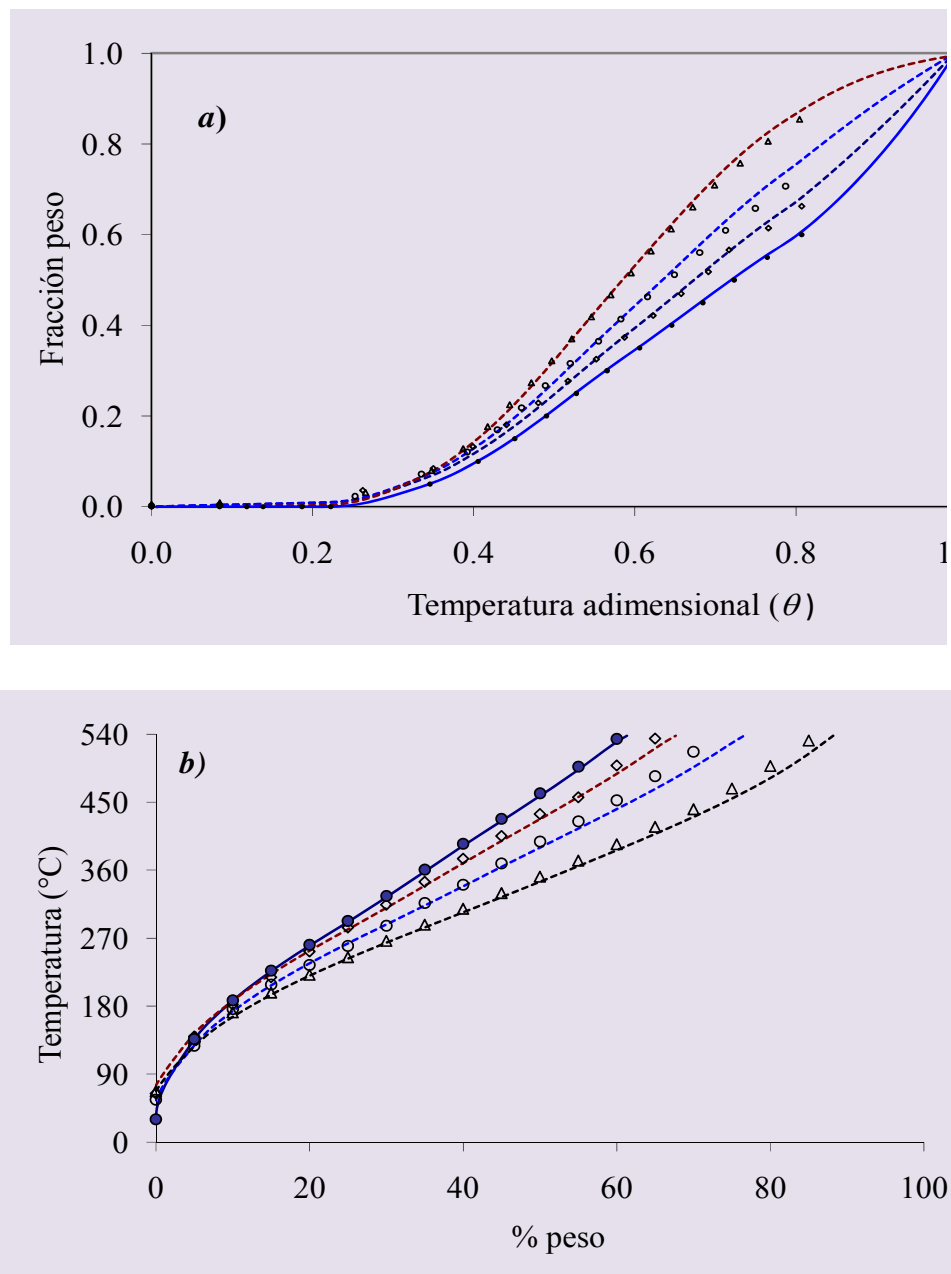


Figura 4.16. a) Predicción de las curvas adimensionales de composición, y b) curvas de destilación de líquidos de (●) carga, y productos a 0.5 h^{-1} y condiciones de (□) 380°C y 6.9 MPa , (○) 400°C y 8.3 MPa , (△) 420°C y 9.8 MPa . Predicción (líneas) y datos experimentales (símbolos).

Los resultados anteriores permiten apreciar que el modelo del reactor junto con la cinética de mezclas continuas presentan una aproximación razonable del desempeño del reactor experimental de hidrodesintegración.

4.2.4 Consistencia del modelo del reactor.

Utilizando los parámetros incluidos en el modelo cinético de mezclas continuas y el modelo del reactor se efectuó una extrapolación del inverso de espacio velocidad a valores altos. Se espera que a medida que la mezcla reactiva incremente su permanencia dentro del reactor, la cantidad de ligeros tiende a aumentar mientras que una pequeña fracción remanente de especies refractarias permanece sin cambio. Los resultados de la simulación se observan en la Figura 4.17. Se encontró que el modelo es consistente con la experiencia, por lo cual se considera que es adecuado para simular en un amplio intervalo de condiciones de espacio velocidad para la hidrodesintegración moderada de crudos pesados.

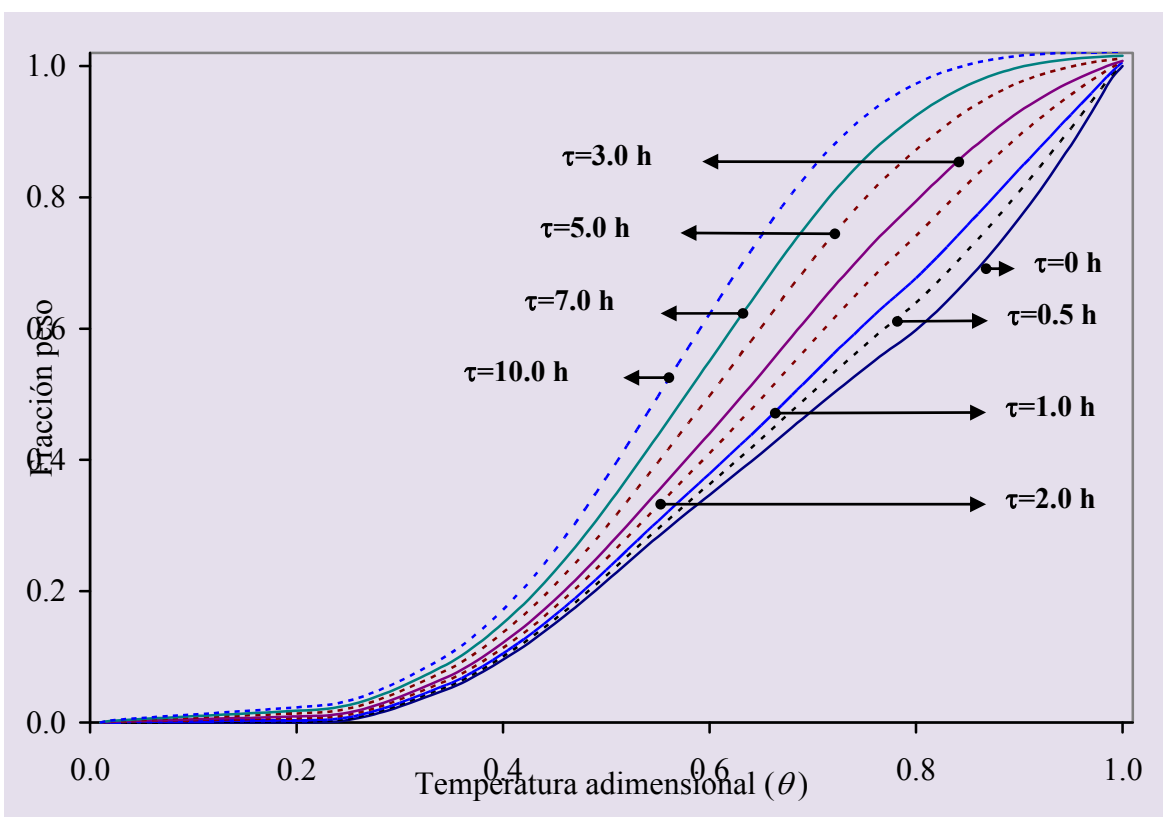


Figura 4.17. Cálculo de la curva adimensional de destilación como una función del inverso del espacio velocidad. $\tau = 0$ (carga), 0.5, 1, 2, 3, 5, 7 y 10 h. $T = 400^{\circ}\text{C}$ y $P=9.8$ MPa.

Utilizando un espacio velocidad de 0.33 h^{-1} , 400°C y 9.6 MPa, se realizó un cálculo de varios pseudocomponentes (100 en total a cada $0.01 \cdot \theta$). Los resultados se muestran en la Figura 4.18. Se

observa el comportamiento típico de las reacciones de hidrodesintegración de las fracciones de petróleo como una función de la longitud del reactor, es decir, los compuestos pesados (alto punto de ebullición) sólo experimentan desintegración, las curvas son monótonas decrecientes, mientras que las especies intermedias presentan inicialmente formación y luego desaparición por reacción, y las curvas son cóncavas hacia abajo. También se ve que algunas especies presentan poca tendencia a la hidrodesintegración, sus perfiles son casi horizontales. Finalmente las especies más ligeras, los gases, sólo muestran un incremento continuo, es decir, sólo se producen por reacción.

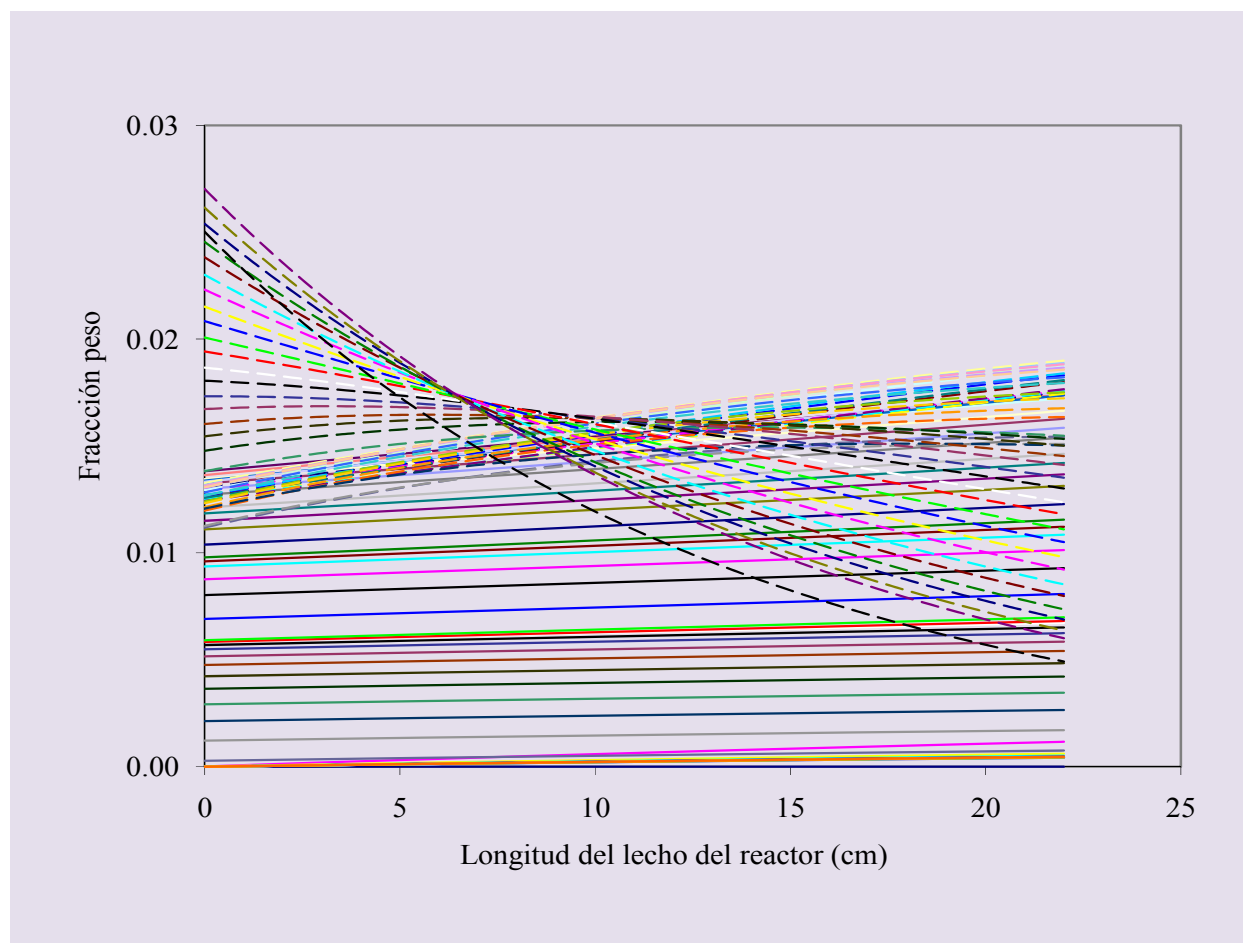


Figura 4.18. Perfiles de los productos de hidrodesintegración como una función de la longitud del reactor. $P=9.8$ MPa, $T=400^{\circ}\text{C}$. Total de pseudocomponentes: 100.

Con la finalidad de distinguir mejor las especies mostradas en la Figura 4.18, la curva completa de destilación se dividió en 5 cortes cuyos intervalos de ebullición se definieron de la siguiente

manera: $-162-30^{\circ}\text{C}$; $30-200^{\circ}\text{C}$; $200-350^{\circ}\text{C}$, $350-540^{\circ}\text{C}$, $540^{\circ}\text{C}+$. Los resultados se muestran en la Figura 4.19.

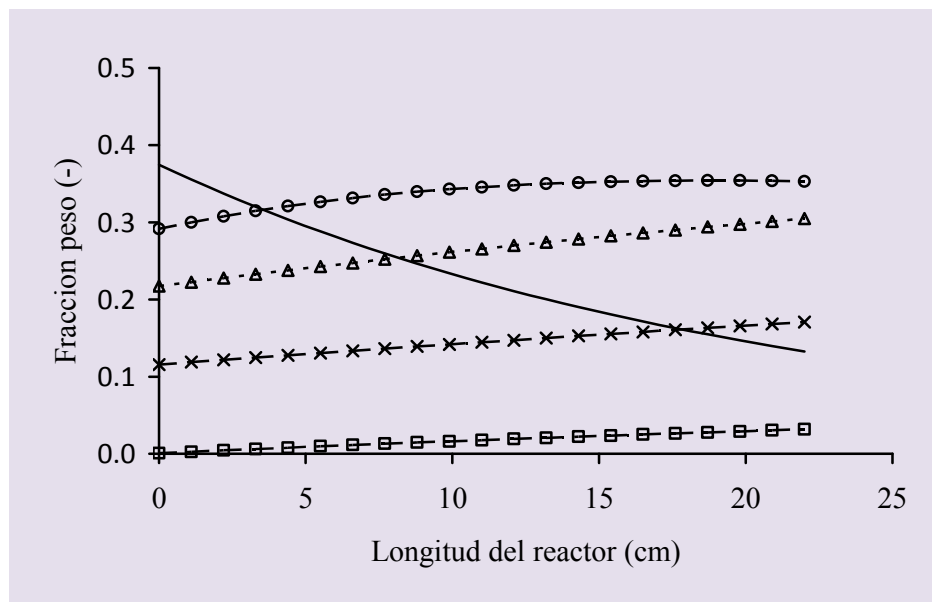


Figura 4.19 Perfiles de concentración de pseudocomponentes cuyos intervalos de ebullición son: (□) $-162-30^{\circ}\text{C}$; (X) $30-200^{\circ}\text{C}$; (Δ) $200-350^{\circ}\text{C}$, (○) $350-540^{\circ}\text{C}$, (—) $540^{\circ}\text{C}+$.

En esta Figura se aprecia con mayor claridad la tendencia de las fracciones pesadas hacia la hidrodesintegración, las ligeras sólo experimentan incremento y las intermedias experimentan tanto producción como desaparición.

Finalmente se graficó una superficie de respuesta de la fracción peso de los pseudocomponentes en los productos de hidrodesintegración como una función del inverso del espacio velocidad y la temperatura adimensional de ebullición. Los resultados se muestran en la Figura 4.20a.

La Figura 4.20a permite observar con mayor claridad el hecho de que a mayor valor del inverso del espacio velocidad, es decir a mayor permanencia de la mezcla reactiva en el reactor a temperatura y presión constantes, mayor es la cantidad de destilados intermedios y en general de fracciones ligeras. Se observa también que la restricción del balance de masa se cumple en todo momento. También es posible notar que la mayor hidrodesintegración ocurre en las fracciones de alto punto de ebullición, mientras que en menor grado, en los compuestos ligeros.

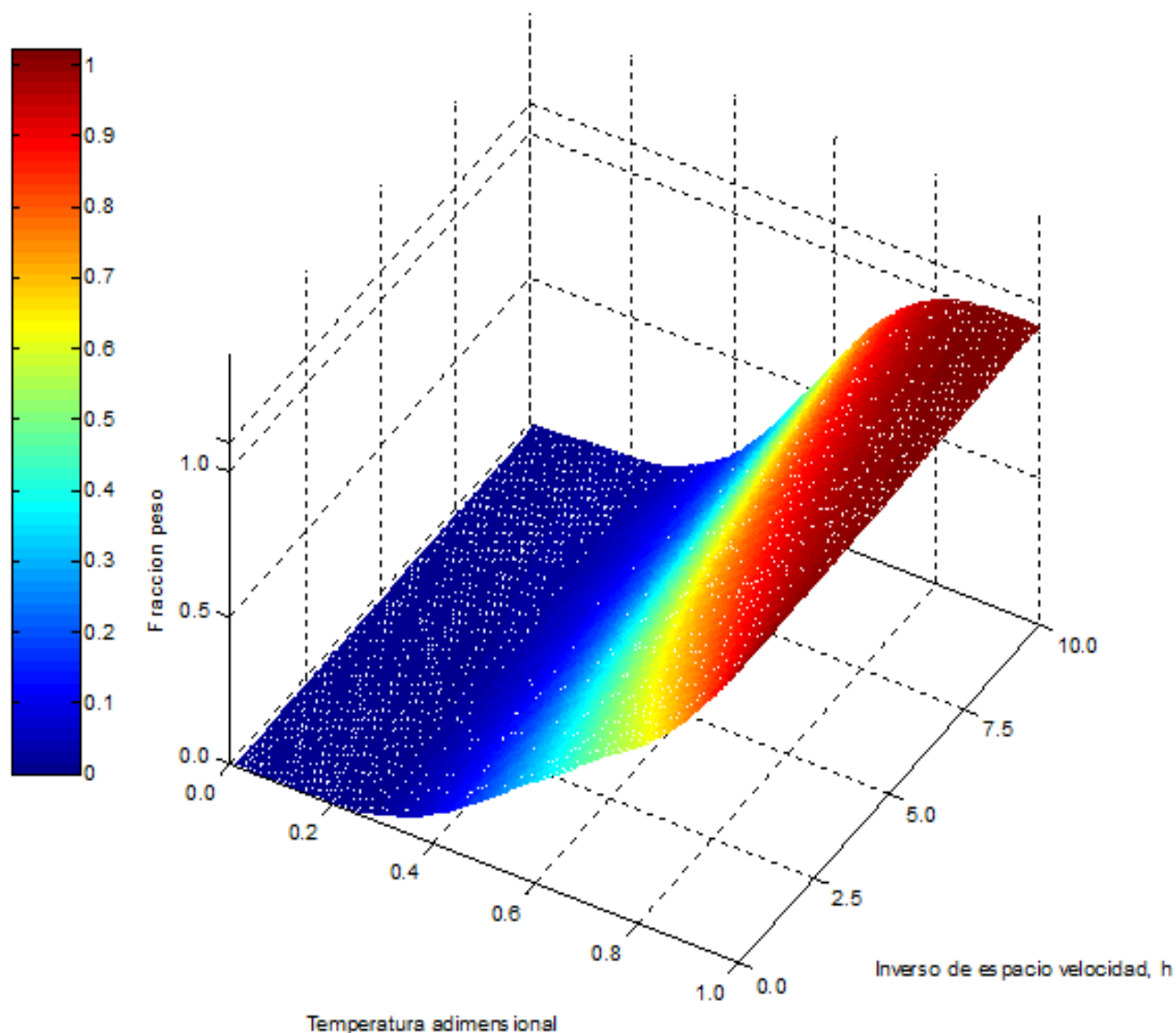


Figura 4.20a Superficie de respuesta de la fracción peso como una función del inverso del espacio velocidad y la temperatura normal de ebullición adimensional. Temperatura = 400°C, Presión = 9.8 MPa.

En la Figura 4.20b la cual es similar a la Figura 4.20a, ya que se generó bajo las mismas condiciones de presión y temperatura, pero en un ángulo de visualización diferente se observa con mayor claridad que la cantidad de gases y compuestos ligeros ($\theta \in [0,0.4]$) se incrementa con el tiempo de permanencia de la carga en el reactor.

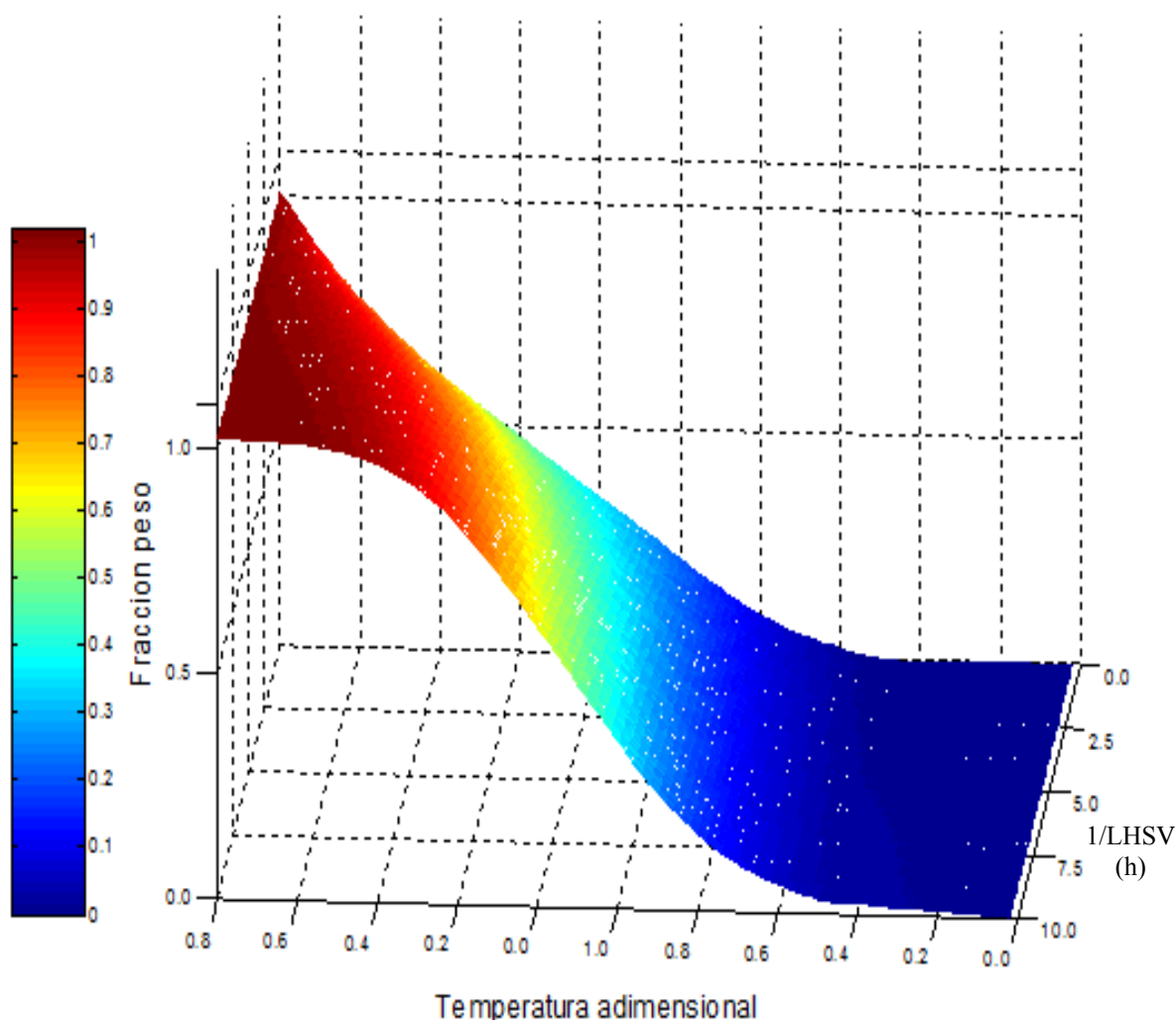


Figura 4.20b Superficie de respuesta de la fracción peso como una función del inverso del espacio velocidad y la temperatura normal de ebullición adimensional. Temperatura = 400°C, Presión = 9.8 MPa.

Conclusiones del Capítulo IV.

Con base en las curvas de destilación de los productos se puede aseverar que a un decremento de espacio velocidad manteniendo la temperatura y presión constantes corresponde una mayor hidrodesintegración de fracciones pesadas de petróleo y mayor formación de productos ligeros; el efecto de la temperatura es similar, es decir a mayor temperatura mayor producción de fracciones de bajo punto de ebullición. En cuanto al efecto de la presión, se observa que al menor valor de esta variable manteniendo LHSV y temperatura constantes la hidrodesintegración ocurre en menor proporción comparada con la que se tiene a mayor presión. Lo anterior se atribuyó a la



mayor cantidad de hidrógeno solubilizado a mayor presión así como mayor rapidez de reacción, con lo cual se favorece la hidrodesintegración. También se encontró que a baja temperatura y alta presión el principal proceso que ocurre es el de hidrogenación mientras que manteniendo esta presión y aumentando la temperatura se tiene mayor desintegración, ello debido a la naturaleza consecutiva de las reacciones de hidrodesintegración, específicamente de las fracciones de aromáticos, los cuales inicialmente se hidrogenan y posteriormente abren su anillo para finalmente hidrodesintegrarse.

El modelo del reactor ideal de flujo pistón empleando una cinética de mezclas continuas permite representar adecuadamente el proceso de hidrodesintegración, incluso mejor que uno de “lumps”, con la ventaja adicional de permitir la predicción de toda la curva de destilación. El ajuste de los parámetros del modelo cinético y la posterior validación del mismo permiten corroborar que el reactor experimental puede describirse adecuadamente con dicho modelo. La diferencia entre la composición las fracciones calculadas y experimentales de los productos de hidrodesintegración fue menor que 5%.

Empleando el modelo del reactor junto con el modelo cinético desarrollado es posible generar una serie de pseudocomponentes, tantos como se deseen y aun más, es posible seguir su distribución a lo largo de la longitud del reactor. Los perfiles típicos conocidos se reproducen en este modelo: las fracciones de mayor punto de ebullición sólo experimentan desintegración; las fracciones intermedias experimentan tanto desintegración como formación; las fracciones con bajo punto de ebullición en el intervalo típico de gasolinas presentan poca tendencia a la formación-hidrodesintegración mientras que las fracción de gases tiende a incrementarse a medida que la mezcla reactante pasa a través del reactor. El modelo es consistente con las observaciones experimentales: reproduce el comportamiento típico del reactor de hidrodesintegración, permite estimar fracciones con puntos de ebullición arbitrarios, además es consistente con la teoría la cual establece por un lado que el orden del reactivo limitante en las reacciones de hidrodesintegración es uno y no cambia a medida que la mezcla reacciona siempre y cuando a cada especie se le asocie un coeficiente de rapidez de reacción, lo cual habiendo un gran número de especies en una mezcla compleja como el petróleo se origina una distribución de coeficientes de rapidez. Dicha distribución presenta un comportamiento exponencial con el incremento de la temperatura de ebullición, es decir, la máxima reactividad que pertenece al compuesto con mayor alto punto de ebullición excede en un orden de 10^3 a la reactividad típica de las fracciones gaseosas, lo cual permite reafirmar que cuanto mayor es el punto de ebullición



normal de un pseudocomponente presente en una mezcla mayor es su tendencia a hidrodesintegrarse.



CONCLUSIONES GENERALES

Después de revisar la literatura sobre los procesos de mejoramiento de crudos pesados para satisfacer la demanda de destilados intermedios y ligeros se pudo constatar que el proceso de hidrodeseintegración es una alternativa viable para lograr este propósito.

Varios aspectos están involucrados en el proceso de hidrodeseintegración, pero el principal es el que concierne al desempeño del reactor. Ya que la reacción de hidrodeseintegración es altamente compleja, es deseable elegir bajo condiciones de minimización de gradientes de masa entre fases así como operar el reactor de forma isotérmica para reducir las ecuaciones de conservación a expresiones simples de resolver. En este trabajo se utilizó el modelo pseudo-homogéneo unidimensional y el modelo cinético de mezclas continuas, el cual entre otras ventajas sobre otros modelos permite calcular la curva de destilación completa.

Con la finalidad de obtener los parámetros cinéticos es necesario realizar una serie de experimentos ya que éstos dependen de la composición de la carga y el tipo de catalizador. A partir de ello es posible obtener una serie de datos experimentales los cuales se pueden utilizar para realizar estudios cinéticos y validar la suposición de que el reactor se puede simular efectivamente con un modelo unidimensional homogéneo.

En este trabajo se realizó una serie de pruebas experimentales, en primera instancia para minimizar gradientes de transferencia de masa externa cambiando la relación carga de líquido a carga del catalizador. Se encontró que para los flujos de crudo utilizando una cantidad de 100 mL es adecuada. Además se minimizaron los gradientes de transferencia de masa intra-partícula reduciendo el tamaño del catalizador hasta 0.25 mm. Adicionalmente se logró operar el reactor experimental de forma prácticamente isotérmica.

Empleando el modelo del reactor y el modelo cinético, se resolvió el conjunto de ecuaciones resultante mediante un algoritmo descrito a detalle en el Capítulo II aplicado a un caso de estudio. Después, se utilizó dicho algoritmo para obtener los parámetros óptimos a cada temperatura y presión y el menor espacio velocidad, es decir, 0.33 h^{-1} . Una vez obtenidos los parámetros éstos se correlacionaron con expresiones matemáticas lineales debido a la tendencia de los mismos. Dentro de los parámetros del modelo cinético, uno de ellos, (k_{max}) es similar al



coeficiente de reacción usando un modelo de grupos (“lumps”) por lo cual se pudo correlacionar con una expresión tipo Arrhenius modificada para tomar en cuenta el efecto de la presión y temperatura de operación. Los otros parámetros del modelo cinético se correlacionaron con la presión y la temperatura de acuerdo a su tendencia. Para derivar los parámetros se utilizaron los datos experimentales obtenidos a escala piloto, tanto los obtenidos como productos líquidos como los provenientes de las corrientes gaseosas.

Los resultados del modelo permiten concluir que el reactor experimental se puede representar adecuadamente con un modelo pseudo-homogéneo y la cinética de mezclas continuas, ya que la diferencia entre la totalidad de los datos disponibles y las predicciones del modelo no es mayor que 5%. Adicionalmente se verificó que el modelo permite predecir adecuadamente las curvas de destilación a temperatura y presión constantes pero a diferentes LHSV de los cuales se derivaron los parámetros cinéticos del modelo. Esta diferencia respecto al modelo y los resultados está relacionada con la complejidad de la mezcla, con las suposiciones de la máxima temperatura de ebullición, de los fenómenos de transferencia de masa entre fases modificada por el efecto de la presión, y la temperatura, particularmente la modificación de la difusividad de las especies por el efecto de la presión y la existencia de gradientes que no desaparecen si bien se han minimizado experimentalmente.

Los resultados experimentales muestran que a menor espacio velocidad, a temperatura y presión constante es posible obtener una mayor cantidad de fracciones ligeras y por ende mayor hidrodeseintegración de fracciones de alto punto de ebullición en la mezcla de crudo Maya. Un efecto similar se observa incrementando la temperatura cuando las otras variables de operación se mantienen fijas. Al aumentar la presión se incrementa la cantidad de ligeros por efecto de hidrodeseintegración, aunque en el intervalo de presión estudiado se observó que dicho efecto es menor comparado con el efecto de la temperatura. También se puede concluir que a presión y LHSV constantes cambiando la temperatura de menor a mayor se observa que la hidrodeseintegración ocurre en baja proporción a la menor temperatura comparada con lo que ocurre a alta temperatura. Ello se atribuyó a la hidrogenación de las especies presentes en el petróleo, particularmente aquellas que contienen aromáticos, las cuales obedecen a una ruta consecutiva: inicialmente se hidrogenan los anillos aromáticos, a baja temperatura, y posteriormente se abren los enlaces de los compuestos cíclicos insaturados para producir mayor cantidad de destilados intermedios.



Estos resultados se pueden simular adecuadamente con el modelo pseudo-homogéneo del reactor y el modelo de mezclas continuas y aun más, utilizando este modelo es posible estudiar el efecto del inverso de espacio velocidad a valores diferentes de los experimentales y dichas predicciones están de acuerdo con el razonamiento físico de que a mayor tiempo de contacto entre la mezcla reactiva y el catalizador mayor es el avance de la reacción de hidrodeseintegración aumentando el rendimiento de destilados, preferentemente de destilados intermedios. Se observó también que en el intervalo de destilación de los productos, desde el punto inicial de ebullición hasta una temperatura de alrededor de 200°C no hay cambio apreciable en cuanto a la producción-hidrodeseintegración de estos destilados. Dicho comportamiento está de acuerdo con las curvas de composición experimentales, por lo cual se deduce que la fracción de gases producida proviene de la hidrodeseintegración de los compuestos de alto peso molecular o de forma equivalente de especies con alto punto de ebullición.

La predicción adecuada de los productos de hidrodeseintegración es posible mediante el modelo cinético de mezclas continuas ya que permite fijar el orden de reacción en uno de acuerdo con la literatura y asignar a cada pseudo-componente un coeficiente de rapidez de reacción único. Debido a la gran cantidad de especies presentes en el petróleo los coeficientes de rapidez se pueden obtener a partir de una función de distribución, la cual presenta un comportamiento exponencial con la temperatura, es decir, para pseudo-componentes con alto punto de ebullición su reactividad excede con mucho a la reactividad de aquellos pseudo-componentes con bajo punto de ebullición, con lo cual es posible comparar cualitativa y cuantitativamente dichas reactividades y por ende, ello permite comprender la naturaleza del proceso de hidrodeseintegración de fracciones de petróleo bajo ciertas condiciones de reacción las cuales están consideradas de forma explícita e implícita en los parámetros del modelo cinético y del reactor.



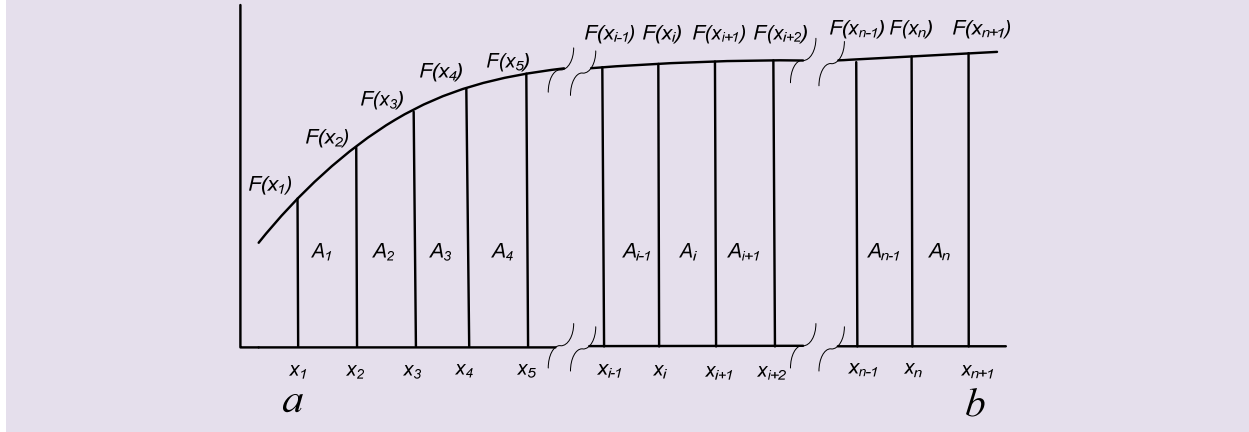
Anexo A



Anexo A

Derivación de la fórmula de discretización de la ecuación integro-diferencial

Sea f una función de x , entonces:



De acuerdo al esquema anterior el área total bajo la curva se puede calcular como sigue:

$$A_t = \int_a^b p(a, x) \cdot x \cdot c(x, \tau) \cdot D(x) \cdot dx$$

Donde:

$$F(x) = p(a, x) \cdot x \cdot c(x, \tau) \cdot D(x)$$

También es posible dividir el intervalo $[a, b]$ en una serie de $n+1$ intervalos comenzando en 1 y calcular n áreas cuya sumatoria es el área total:

$$A_1 = \int_{k_1}^{k_2} p(k_a, x) \cdot x \cdot c(x, \tau) \cdot D(x) \cdot dx \quad , \quad A_2 = \int_{k_2}^{k_3} p(a, x) \cdot x \cdot c(x, \tau) \cdot D(x) \cdot dx$$

$$A_j = \int_{k_j}^{k_{j+1}} p(k_a, x) \cdot x \cdot c(x, \tau) \cdot D(x) \cdot dx \quad ,$$

Si se realiza una aproximación lineal entre dos puntos de x consecutivos de acuerdo a la fórmula de interpolación entre dos puntos:

$$y = m(x - x_1) + y_1$$

$$y = \left(\frac{y_2 - y_1}{x_2 - x_1} \right) (x - x_1) + y_1$$

lo cual puede reescribirse como:

$$y = \left(\frac{x - x_1}{x_2 - x_1} \right) (y_2 - y_1) + y_1$$

desarrollando



$$y = \left(\frac{x - x_1}{x_2 - x_1} \right) y_2 - \left(\frac{x - x_1}{x_2 - x_1} \right) y_1 + y_1 \left(\frac{x_2 - x_1}{x_2 - x_1} \right)$$

simplificando:

$$y = \left(\frac{x - x_1}{x_2 - x_1} \right) y_2 + \left(\frac{x - x_2}{x_1 - x_2} \right) y_1$$

Entonces aplicado a $c(k, \tau)$:

$$c(k, \tau) = \left(\frac{x - k_1}{k_2 - k_1} \right) \cdot c(k_2, \tau) + \left(\frac{x - k_2}{k_1 - k_2} \right) \cdot c(k_1, \tau)$$

Sustituyendo en las expresiones integrales:

$$A_1 = \int_{k_1}^{k_2} p(k_a, x) \cdot x \cdot \left(\frac{x - k_1}{k_2 - k_1} \right) \cdot c(k_2, \tau) \cdot D(x) \cdot dx + \int_{k_1}^{k_2} p(k_a, x) \cdot x \cdot \left(\frac{x - k_2}{k_1 - k_2} \right) \cdot c(k_1, \tau) \cdot D(x) \cdot dx$$

$$A_2 = \int_{k_2}^{k_3} p(k_a, x) \cdot x \cdot \left(\frac{x - k_2}{k_3 - k_2} \right) \cdot c(k_3, \tau) \cdot D(x) \cdot dx + \int_{k_2}^{k_3} p(k_a, x) \cdot x \cdot \left(\frac{x - k_3}{k_2 - k_3} \right) \cdot c(k_2, \tau) \cdot D(x) \cdot dx$$

$$A_3 = \int_{k_3}^{k_4} p(k_a, x) \cdot x \cdot \left(\frac{x - k_3}{k_4 - k_3} \right) \cdot c(k_4, \tau) \cdot D(x) \cdot dx + \int_{k_3}^{k_4} p(k_a, x) \cdot x \cdot \left(\frac{x - k_4}{k_3 - k_4} \right) \cdot c(k_3, \tau) \cdot D(x) \cdot dx$$

$$A_j = \int_{k_j}^{k_{j+1}} p(k_a, x) \cdot x \cdot \left(\frac{x - k_j}{k_{j+1} - k_j} \right) \cdot c(k_{j+1}, \tau) \cdot D(x) \cdot dx + \int_{k_j}^{k_{j+1}} p(k_a, x) \cdot x \cdot \left(\frac{x - k_{j+1}}{k_j - k_{j+1}} \right) \cdot c(k_j, \tau) \cdot D(x) \cdot dx$$

Por lo tanto efectuando la suma para encontrar el área total y reacomodando:

$$\begin{aligned} A_1 + A_2 + A_3 + \dots + A_j + \dots + A_n = & \int_{k_1}^{k_2} p(k_a, x) \cdot x \cdot \left(\frac{x - k_2}{k_1 - k_2} \right) \cdot c(k_1, \tau) \cdot D(x) \cdot dx + \\ & c(k_2, \tau) \cdot \int_{k_1}^{k_2} p(k_a, x) \cdot x \cdot \left(\frac{x - k_1}{k_2 - k_1} \right) \cdot D(x) \cdot dx + c(k_2, \tau) \cdot \int_{k_2}^{k_3} p(k_a, x) \cdot x \cdot \left(\frac{x - k_3}{k_2 - k_3} \right) \cdot D(x) \cdot dx \\ & c(k_3, \tau) \cdot \int_{k_2}^{k_3} p(k_a, x) \cdot x \cdot \left(\frac{x - k_2}{k_3 - k_2} \right) \cdot D(x) \cdot dx + c(k_3, \tau) \cdot \int_{k_3}^{k_4} p(k_a, x) \cdot x \cdot \left(\frac{x - k_4}{k_3 - k_4} \right) \cdot D(x) \cdot dx + \\ & c(k_4, \tau) \cdot \int_{k_3}^{k_4} p(k_a, x) \cdot x \cdot \left(\frac{x - k_3}{k_4 - k_3} \right) \cdot D(x) \cdot dx + c(k_4, \tau) \cdot \int_{k_4}^{k_5} p(k_a, x) \cdot x \cdot \left(\frac{x - k_5}{k_4 - k_5} \right) \cdot D(x) \cdot dx + \dots + \\ & c(k_j, \tau) \cdot \int_{k_{j-1}}^{k_j} p(k_a, x) \cdot x \cdot \left(\frac{x - k_{j-1}}{k_j - k_{j-1}} \right) \cdot D(x) \cdot dx + c(k_j, \tau) \cdot \int_{k_j}^{k_{j+1}} p(k_a, x) \cdot x \cdot \left(\frac{x - k_{j+1}}{k_j - k_{j+1}} \right) \cdot D(x) \cdot dx + \dots + \\ & c(k_n, \tau) \cdot \int_{k_{n-1}}^{k_n} p(k_a, x) \cdot x \cdot \left(\frac{x - k_{n-1}}{k_n - k_{n-1}} \right) \cdot D(x) \cdot dx + c(k_n, \tau) \cdot \int_{k_n}^{k_{n+1}} p(k_a, x) \cdot x \cdot \left(\frac{x - k_{n+1}}{k_n - k_{n+1}} \right) \cdot D(x) \cdot dx + \\ & c(k_{n+1}, \tau) \cdot \int_{k_n}^{k_{n+1}} p(k_a, x) \cdot x \cdot \left(\frac{x - k_n}{k_{n+1} - k_n} \right) \cdot D(x) \cdot dx \end{aligned}$$

Lo anterior puede arreglarse como una sumatoria:



$$A_i = \int_{x_1}^{x_2} p(k_a, x) \cdot x \cdot \left(\frac{x - x_2}{x_1 - x_2} \right) \cdot c(x, \tau) \cdot D(x) \cdot dx + \sum_{j=2}^{n+1} \int_{k_{j-1}}^{k_j} p(k_a, x) \cdot x \cdot \left(\frac{x - k_{j-1}}{x_j - k_{j-1}} \right) \cdot c(k_j, \tau) \cdot D(x) \cdot dx +$$

$$+ \sum_{j=2}^n \int_{k_j}^{k_{j+1}} p(k_a, x) \cdot x \cdot \left(\frac{x - k_{j+1}}{k_j - k_{j+1}} \right) \cdot c(k_j, \tau) \cdot D(x) \cdot dx \quad \text{L}$$

a cual para cada valor de τ se puede escribir como:

$$A_{tr} = c(k_1, \tau_r) I_{1i} + \sum_{j=i+1}^{n+1} c(k_j, \tau_r) I_{1j} + \sum_{j=i+1}^n c(k_j, \tau_r) I_{2j}$$

Con

$$I_{1i} = \int_{k_i}^{k_{i+1}} (k_a, x) \cdot x \cdot \left(\frac{x - k_{i+1}}{k_i - k_{i+1}} \right) \cdot D(x) dx$$

$$I_{1j} = \int_{x_{j-1}}^{x_j} p(k_a, x) \cdot x \cdot \left(\frac{x - x_{j-1}}{x_j - x_{j-1}} \right) \cdot D(x) dx$$

$$I_{2j} = \int_{x_j}^{x_{j+1}} (k_a, x) \cdot x \cdot \left(\frac{x - x_{j+1}}{x_j - x_{j+1}} \right) \cdot D(x) \cdot dx$$

Por lo tanto la ecuación integro-diferencial se puede escribir como:

$$\frac{dc(k_i, \tau)}{d\tau} = -k_i c(k_i, \tau) + \int_{k_i}^{k_{max}} p(k_i, x) \cdot x \cdot c(x, \tau) \cdot D(x) \cdot dx$$

O también:

$$\frac{dc(k_i, \tau_r)}{d\tau} = -k_i c(k_i, \tau_r) + c(k_i, \tau_r) I_{1i} + \sum_{j=i+1}^{n+1} c(k_j, \tau_r) I_{1j} + \sum_{j=i+1}^n c(k_j, \tau_r) I_{2j}$$

En una forma más adecuada para su implementación numérica:

$$\frac{dc(k_i, \tau_r)}{d\tau} = c(k_i, \tau_r) [-k_i + I_{1i}] + \sum_{j=i+1}^{n+1} c(k_j, \tau_r) I_{1j} + \sum_{j=i+1}^n c(k_j, \tau_r) I_{2j}$$

Y las expresiones I_{1i} , I_{1j} e I_{2j} están dadas por:

$$I_{1i} = \int_{k_i}^{k_{i+1}} (k_i, x) \cdot x \cdot \left(\frac{x - k_{i+1}}{k_i - k_{i+1}} \right) \cdot D(x) dx$$

$$I_{1j} = \int_{x_{j-1}}^{x_j} p(k_i, x) \cdot x \cdot \left(\frac{x - x_{j-1}}{x_j - x_{j-1}} \right) \cdot D(x) dx$$



$$I_{2j} = \int_{x_j}^{x_{j+1}} (k_i, x) \cdot x \cdot \left(\frac{x - x_{j+1}}{x_j - x_{j+1}} \right) \cdot D(x) \cdot dx$$

**REFERENCIAS**

- [1] Aboul-Gheit K. *Hydrocracking of Vacuum Gas Oil (VGO) for Fuels. Production-Reaction Kinetics*. Erdoel Erdgas Khole 105 (1989) 319-320.
- [2] Ancheyta J., Rana M. S., Furimsky E. *Hydroprocessing of heavy petroleum feeds: Tutorial*. Catal. Today 109 (2005a) 3-15.
- [3] Ancheyta J., Sánchez S., Rodríguez M. A. *Kinetic modeling of hydrocracking of heavy oil fractions: A review*. Catal. Today 109 (2005b) 76-92.
- [4] Ancheyta, J., Betancurt, G., Marroquín, G., Centeno, G., Muñoz, J. A. D., Alonso, F. USPTO Application 20070187294 (2007).
- [5] Ancheyta-Juárez, J.; Betancourt-Rivera, G.; Marroquín-Sánchez, G.; Pérez-Arellano, A. M.; Maity, S. K.; Cortez, Ma. T.; del Río-Soto, R. *An exploratory study for obtaining synthetic crudes from heavy crude oils via hydrotreating*. Energy Fuels, 15 (2001) 120-127.
- [6] Aoyagi K., McCaffrey W.C., Gray M. R. *Kinetics of hydrocracking and hydrotreating of coker and oilsands gas oils*. Petrol. Sci. Technol. 21 (2003) 997-1015.
- [7] Aris R. *Elementary chemical reactor analysis*. Prentice-Hall, Inc., New Jersey, USA, 1969, pp. 115.
- [8] Aris R. *Vectors, tensors, and the basic equations of fluid mechanics*. Dover publications, Inc., New York, USA, 1989.
- [9] Aris, R., *AIChE J. Reactions in Continuous Mixtures*. 35 (1989) 539-548.
- [10] Aris, R., Gavalas, G.R. *On the theory of reactions in continuous mixtures*. Philos. Trans. R. Soc. 260 (1966) 351-393.
- [11] Ashuri, E., Khorasheh, F., Gray, M. R. *Development of a continuous kinetic model for catalytic hydrodenitrogenation of bitumen*. Scientia Iranica 14 (2007) 152-161.
- [12] Astarita, R.; Ocone, R. *Lumping nonlinear kinetics*. AIChE J. 34, 8 (1988) 1299-1309.
- [13] Ayasse A. R., Nagaishi H., Chan E. W., Gray M. R. *Lumped kinetics of hydrocracking of bitumen*. Fuel 76 (1997) 1025-1033.
- [14] Basak, K., Sau, M., Manna, U., Verma, P.R. *“Industrial hydrocracker model based on novel continuum lumping approach for optimization in petroleum refinery*, Catal. Today 98 (2004) 253-264.
- [15] Bennett, R.N., Bourne, K.H. in: *Proceedings of the ACS Symposium on Advances in Distillate and Residual Oil Technology*, New York, August 27-September 1, (1972) pp. G45-G62.
- [16] Bestougeff M., Burollet P. F., Byramjee R. J. *Heavy crude oils and their classification 2th UNITAR Heavy Crude and Tar Sands, Int. Conf. (Caracas, Venezuela), (1982) 13-16*.
- [17] Bhaskar, M., Valavarasu, G., Sairam, B., Balaraman, K. S., Balu, K. *Three-phase reactor model to simulate the performance of pilot-plant and industrial trickle-bed reactors sustaining hydrotreating reactions*. Ind. Eng. Chem. Res. 43 (2004) 6654-6669.
- [18] Bird Byron R., Stewart E. W., Lightfoot N. E. *Transport phenomena*, John Willey & Sons, Inc., New York, USA 2002.



- [19] Botchwey C., Dalai A.K., Adjaye J. *Product selectivity during hydrotreating and mild hydrocracking of bitumen-derived gas oil*, Energy Fuels 17 (2003) 1372–1381.
- [20] Botchwey, Dalai A.K., Adjaye. Kinetics of bitumen-derived gas oil upgrading using a commercial NiMo/Al₂O₃ catalyst, J. Can. J. Chem. Eng. 82 (2004) 478–487.
- [21] Browarzik, D., Kehlen, H. *Hydrocracking process of n-alkanes by continuous kinetic*, Chem. Eng. Sci. 49 (1994) 923–926.
- [22] Buffham B. A., Gibilaro L. G. *A unified time delay model for dispersion in flowing media*, Chem. Eng. J. 1 (1970) 31-36.
- [23] Callejas M. A., Martínez M. T. Hydrocracking of a Maya Residue. Kinetics and Product Yield, Ind. Eng. Chem. Res. 38 (1999) 3285-3289.
- [24] Callejas, M. A.; Martinez, M. T. *Hydroprocessing of a Maya residue. Intrinsic kinetics of sulfur-, nitrogen-, nickel-, and vanadium-removal reactions*, Energy Fuels. 13 (1999), 629-636.
- [25] Castañeda-López, L. C., Alonso-Martínez, F., Ancheyta-Juárez, J., Maity, S. K., Rivera-Segundo, E., Matur-Guerra, M. N. Comparison of the Performance of Upflow and Downflow Small-Reactors in Hydrodesulfurization Reactions, Energy Fuels 15 (2001) 1139-1144.
- [26] Chander, A., Kundu, A., Bej, S. K., Dalai, A. K., Vohra, D. K. Hydrodynamic characteristics of cocurrent upflow and downflow of gas and liquid in a fixed bed reactor, 80 (2001) 1043-1053.
- [27] Chen, J.; Te, M.; Yang, H.; Ring, Z. Chen, J.; Te, M.; Yang, H.; Ring, Z. *Hydrodesulfurization of dibenzothiophenic compounds in a light cycle oil*, Petrol. Sci. Technol. 21(2003) 911-935.
- [28] Chou, M.Y., Ho, T.C. Continuum theory for lumping nonlinear reactions, AIChE J. 34 (1988) 1519–1527.
- [29] Choudhary N., Saraf D. N., *Hydrocracking: A Review*, Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dev. 14 (1975) 74-83.
- [30] Cicarelli, P., Astarita, G. *Continuous kinetic lumping of catalytic cracking processes*, AIChE J. 38 (1992) 1038–1044.
- [31] Corma A., García H. *Lewis acids: From conventional homogeneous to green homogeneous and heterogeneous catalysis*, Chem. Reviews 103 (2003) 4307-4365.
- [32] Danckwerts P. V. *Continuous flow systems. Distribution of residence times*, Chem. Eng. Sci. 2 (1953) 1-13.
- [33] Deans H. A. *A mathematical model for dispersion in the direction of flow in porous media*, Trans. Soc. Petrol. Eng. J. 3 (1963) 49-52.
- [34] DeDonder, Th., L’Affinite (second partie), Gauthier-Villars, Paris, 1931, Ch. III.
- [35] Doraiswamy L. K., Sharma M. M. Heterogeneous reactions: analysis, examples, and reactor design. Volume 2: fluid-fluid-solid reactions. John Wiley & Sons, New York, USA, 1984, page. 301, 307.
- [36] Duduković, M. P.; Larachi, F.; Mills, P. L. *Multiphase catalytic reactors: A perspective on current knowledge and future trends*, Catal. Rev. Sci. Eng. 44 (2002) 123-246.
- [37] Elizalde, I., Rodríguez, M. A., Ancheyta, J. *Application of continuous kinetic lumping modeling to moderate hydrocracking of heavy oil*, J. Appl. Catal. A 365 (2009) 237-242.



- [38] Elizalde, I., Rodríguez, M. A., Ancheyta, J. Modeling the effect of pressure and temperature on the hydrocracking of heavy crude oil by the continuous kinetic lumping approach, *J. Appl. Catal. A* 382 (2010) 205-212.
- [39] Elizalde, I. and Ancheyta, J. On the detailed solution and application of the continuous kinetic lumping model to heavy oils, submitted to *Fuel*.
- [40] Elnashaie S. S. E. H., Elshishini S. S. Modeling, simulation, optimization of industrial fixed bed catalytic reactors. Gordon and Breach Science Publishers, U. K., 1993.
- [41] Ferdous, D.; Dalai, A. K.; Adjaye, J. *Hydrodenitrogenation and hydrodesulfurization of heavy gas oil using NiMo/ catalyst containing boron: Experimental and kinetic studies*, *Ind. Eng. Chem. Res.* 45 (2006) 544-552.
- [42] Fluent 6.3 User's Guide. Fluent Inc. 2006-09-20 available on line: http://my.fit.edu/itresources/manuals/fluent6.3/help/html/ug/main_pre.htm. Accessed July 15, 2010.
- [43] Froment F. G., Bischoff B. K. *Chemical Reactor Analysis and Design*. John Wiley & Sons, Inc., New York, USA 1990.
- [44] Froment G. *Single event kinetic modeling of complex catalytic processes*. *Catal. Reviews*, 47 (2005) 83–124.
- [45] Gianetto, A.; Specchia, V. *Trickle bed reactors: State of art and perspectives*, *Chem. Eng. Sci.* 47 (1992) 3197-3213.
- [46] Girgis M. J., Gates B. C. *Reactivities, reaction networks and kinetics in high pressure catalytic hydroprocessing*, *Ind. Eng. Chem. Res.* 30 (1991) 2021-2058.
- [47] Govindhakannan, J., Riggs, J.B. *On the construction of a continuous concentration–reactivity function for the continuum lumping approach*, *Ind. Eng. Chem. Res.* 46 (2007) 1653–1656.
- [48] Gray M. R. *Upgrading petroleum residues and heavy oils*. New York, Marcel Dekker, 1994.
- [49] Henry G. H., Gilbert J. B. Scale up of pilot plant data for catalytic hydroprocessing, *Ind. Eng. Chem. Res. Proc. Des. Dev.* 12 (1973) 328-334.
- [50] Hill, C. G. *An Introduction to Chemical Engineering Kinetics & Reactor Design*. John Wiley & Sons: New York, 1977; 594 pp.
- [51] Ho, T. C. Kinetic modeling of large-scale reaction systems, *Catal. Rev.* 50 (2008) 287-378.
- [52] Ho, T.C., Aris, R. *On apparent second-order kinetics*, *AIChE J.* 33(1987) 1050-1051.
- [53] Hofmann, H. *Hydrodynamics, transport phenomena, and mathematical models in trickle-bed reactors*, *Int. Chem. Eng.* 17 (1977) 19-28.
- [54] Isaacs E. *Canadian Oil Sands: Development and Future Outlook*. Alberta Energy Research Institute, <http://www.aeri.ab.ca> (2004).
- [55] Jaffe, S. B., Freund, H., Olmstead, W. N. *Extension of structure-oriented lumping to vacuum residua*, 44 (2005) 9840-9852.
- [56] Jenkins, J. H.; Stephens, T. W. *Kinetics of catalytic reforming*, *Hydrocarbon Process.* 11 (1980) 163-168.
- [57] Khorasheh, F., Chan, E.C. Gray, M.R. *Development of a continuous kinetic model for catalytic hydrodesulfurization of Bitumen*, *Petroleum and Coal*, 47 (2005) 40-48.
- [58] Khorasheh, F., Zainali, H., Chan, E. C., Gray, M. R. *Kinetic modeling of bitumen hydrocracking reactions*, *Petroleum & Coal* 43 (2001) 208-218.



- [59] Korsten, H., Hoffmann, U. *Three-phase reactor model for hydrotreating in pilot trickle-bed reactors*. *AIChE J.* 42 (1996) 1350-1360.
- [60] Krishna R., Saxena A. K. *Use of an axial-dispersion model for kinetic description of hydrocracking*. *Chem. Eng. Sci.* 44 (1989) 703–712.
- [61] Kumar, V. R.; Balaraman, K. S.; Rao, V. S. R.; Ananth, M. S. *Performance study of certain commercial catalysts in hydrodesulfurization of diesel oils*. *Pet. Sci. Technol.* 19 (2001), 1029-1038.
- [62] Kundu, A.; Nigam, K. D. P.; Duquenne, A. M.; Delmas, H. *A novel countercurrent fixed bed reactor*. *Rev. Chem. Eng.* 19 (2003) 531-605.
- [63] La investigación en el IMP: Tratamiento de Crudo Maya (www.imp.mx). 2005
- [64] Laxminarasimhan C.S., Verma R.P. Ramachandran, P. A. *Continuous lumping model for simulation of hydrocracking*, *AIChE Journal* 42 (1996) 2645–2653.
- [65] Manzanilla, F., Castellanos J. Challenges of the petroleum refining industry for the production of high quality fuels from heavy crude oil processing. 14th World Petroleum Congress, 3 (1994) 9-17.
- [66] McCoy, B., Wang, M. *Continuous-mixture fragmentation kinetics: particle size reduction and molecular cracking*, *Chem. Eng. Sci.* 49 (1994) 3773–3785.
- [67] Mears D. E. *The role of axial dispersion in trickle-flow. Laboratory reactors*. *Chem. Eng. Sci.* 26 (1971) 1361-1366.
- [68] Mederos F. S., Rodríguez M. A, Ancheyta J., Arce E. *Dynamic modeling and simulation of catalytic hydrotreating reactors*. *Energy Fuels*, 20 (2006) 936-945.
- [69] Mederos, F. S.; Ancheyta, J. *Mathematical modeling and simulation of hydrotreating reactors: Cocurrent versus countercurrent operations*. *Appl. Catal. A* 332 (2007) 8-21.
- [70] Mederos, F., Elizalde, I., Ancheyta, J. *Steady-State and Dynamic Reactor Models for Hydrotreatment of Oil Fractions: A Review*, *Catal. Rev.* 51 (2009) 485-607.
- [71] Meyer Richard F. Resources of heavy oil and natural bitumen worldwide. 4th UNITAR Heavy Crude and Tar Sands, Int. Conf. (Edmon, Alberta, Canada), (1988) 277-293.
- [72] Montgomery, D. C. *Design and Analysis of Experiments*. 6th Edition, 660 pages, New York, 2004.
- [73] Mosby J. F., Buttke R. D., Cox J. A., Nokolaides C. *Process characterization of expanded-bed reactors in series*. *Chem. Eng. Sci.* 41 (1986) 989-995.
- [74] Oil: Regional consumption - by product group, Statical Review (www.bp.com) 2008.
- [75] Orochko D. I., Perezhigina I. Ya., Rogov S. P., Rysakov M. V. , Chernakova G. N. *Applied over-all kinetics of hydrocracking of heavy petroleum distillates*. *Khimiya I Tekhnologiya Topliv I Masel* 6 (1970) 561-565.
- [76] Owusu-Boakye A. Two-stage aromatics hydrogenation of bitumen-derived light gas oil. Thesis, University of Saskatchewan, Saskatoon, 2005.
- [77] Peixoto, F.C., de Medeiros, J.L. *Modeling and parameter estimation in reactive continuous mixtures: the catalytic cracking of alkanes. Part I*. *Braz. J. Chem. Eng.* 16 (1999) 30.
- [78] Perego, C., Paratello, S. *Experimental methods in catalytic kinetics*. *Catal. Today* 52 (1999) 133-145.
- [79] *Prospectiva de petrolíferos 2005-2014* (www.energia.gob.mx) 2006.



- [80] Qader, S. A.; Hill, G. R. Hydrocracking of Gas Oil. *Ind. Eng. Chem. Proc. Des. Dev.* 8 (1969a) 98-105.
- [81] Qader, S. A.; Hill, G. R. *Catalytic hydrocracking: Mechanism of hydrocracking of Low Temperature Tar*. *Ind. Eng. Chem. Proc. Des. Dev.* 8 (1969b) 458-461.
- [82] Quann R. J., Jaffe S. B. Modeling the Chemistry of Complex Petroleum Mixtures, *Chem. Eng. Sci.* 51 (1996) 1615-1635.
- [83] Rana M. S., Sámano V., Ancheyta J., Díaz J. A. I. *A review of recent advances on process technologies for upgrading of heavy oils and residua*. *Fuel*, 86 (2007) 1216-1231.
- [84] Raseev, S. *Thermal and catalytic processes in petroleum refining*. Marcel Decker, Inc. 2003, USA, 920 pp.
- [85] Riazi M. R. *Characterization and properties of petroleum fractions*. Philadelphia, ASTM, 2005.
- [86] Ross L. D. *Performance of trickle-bed reactors*. *Chem. Eng. Prog.* 61 (1965) 77-82.
- [87] Sadighi, S., Ahmad, A., Reza Seif Mohaddecy, S. *6-Lump Kinetic Model for a Commercial Vacuum Gas Oil Hydrocracker*. *Int. J. Chem. React. Eng.* 8 (2010) 1-24.
- [88] Sambhi, I. S.; Khulbe, K.C.; Mann, R. S. *Catalytic hydrotreatment of heavy gas oil*. *Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dev.* 21 (1982), 575-580.
- [89] Sánchez S., Rodríguez, M. A., Ancheyta J. *Kinetic model for moderate hydrocracking of heavy oils*. *Energy Fuels* 44 (2005) 9409-9413.
- [90] Sánchez, S.; Ancheyta, J. *Effect of pressure on the kinetics of moderate hydrocracking of Maya crude oil*. *Energy Fuels*. 21 (2007) 653-661.
- [91] Sandrea, I., Sandrea, R. *Global offshore oil - 1: Exploration trends show continued promise in world's offshore basins*. *OGJ*, 105, 9 (2007) 34-40.
- [92] Saroha A. K., Khera R. *Hydrodynamic study of fixed beds with concurrent upflow and downflow*. *Chem. Eng. Proc.* 45 (2006) 455-460.
- [93] Satterfield N. C. *Trickle-bed reactors* *AIChE J* 21 (1975) 209-228.
- [94] Scherzer, J.; Gruia, A. J. *Hydrocracking Science and Tecnology*. Series: Chemical Industries; v. 66, Marcel Decker, Inc., New York, 1996, p. 206.
- [95] Schwarz J. G., Roberts G. W. *An evaluation of models for liquid backmixing in trickle-bed reactors*. *Ind. Eng. Chem. Proc. Des. Dev.* 12 (1973) 262-271.
- [96] Shokri, S.; Marvast, M. A.; Tajerian, M. *Petroleum and Coal*. 49 (2007), 48-59.
- [97] Smith, J. M. *Chemical Engineering Kinetics*. McGraw-Hill, New York, USA, 1981, chap. 11.
- [98] Speight, J. G. *The desulfurization of heavy oils and residua*. Marcel Dekker, New York, 1982.
- [99] Steven, K. J. *Canadian heavy crude production seen rebounding early next decade*. *OGJ*, 26 (1999) 17-24.
- [100] Tarhan M. Orhan. *Catalytic reactor design*. McGraw-Hill Book Company, New York USA, 1983.
- [101] Valavarasu, G.; Bhaskar, M.; Balraman, K. S. *Mild hydrocracking – A review of the process, catalysts, reactions, kinetics, and advantages*. *Petrol. Sci. Technol.* 21 (2003) 1185-1205.
- [102] Weekman, V. W. *Lumps, models and kinetics in practice*. *AIChE J. Chem. Eng. Prog.*



Monogr. Ser. 75 (1979) 3.

- [103] Williams B. *Heavy hydrocarbons playing key role in peak-oil debate, future energy supply*. OGI 29 (2003) 20-27.
- [104] Wu Y., Khadilkar M. R., Al-Dahhan M. H., Dudukovic M. P. *Comparison of upflow and downflow two-phase flow packed-bed reactors with and without fines: Experimental observations*. Ind. Eng. Chem. Res. 35 (1996) 397-405.
- [105] Yamada, H.; Goto, S. *Advantages of counter-current operation for hydrodesulfurization in trickle bed reactors*. Korean J. Chem. Eng. 21 (2004) 773-776.
- [106] Yui S. M., Sanford E. C. *Mild Hydrocracking of Bitumen-derived coker and hydrocracker heavy gas oils: Kinetics, product yields, and product properties*. Ind. Eng. Chem. Res. 28 (1989) 1278-1284.
- [107] Yui, S. M.; Sanford, E. C. *Kinetics of aromatics hydrogenation of Bitumen-derived gas oils*. Can. J. Chem. Eng. 69 (1991) 1087-1095.
- [108] Ziff, M.R. *New solutions to the fragmentation equation*. J. Phys. A: Math. Gen. 24 (1991) 2821-2828.



VITAE

Durante el periodo del desarrollo de la Tesis Doctoral en el Posgrado de la Facultad de Química (UNAM) se realizaron las siguientes actividades:

a) Artículos:

i) Publicados

1. **I. Elizalde**, M. A. Rodríguez, J. Ancheyta “Modeling the effect of pressure and temperature on the hydrocracking of heavy crude oil by the continuous kinetic lumping approach”, *Applied Catalysis A: General* 382 (2010) 205–212.
2. R. Ramirez Lopez, **I. Elizalde-Martinez** and L. Balderas Tapia, “Catalytic total oxidation of methane over Pt/CeO₂-Al₂O₃: the influence of different oxygen/methane ratios and ceria loading” *Catal. Today*, 150 (2010) 358–362.
3. F. Mederos, **I. Elizalde**, J. Ancheyta “Steady-state and dynamic reactor models for hydrotreatment of oil fractions: A review”, *Catalysis Reviews* 51 (2009) 485-607.
4. **I. Elizalde**, M. A. Rodríguez, J. Ancheyta “Application of continuous kinetic lumping modeling to moderate hydrocracking of heavy oil”, *Applied Catalysis A: General* 365 (2009) 237-242.
5. R. Ramírez-López, L. Balderas Tapia, **I. Elizalde-Martinez** and T. Viveros, “Complete oxidation of methane over Pt/CeO₂-Al₂O₃ catalysts”, *Chemical Engineering Communications* 196 (2009) 1189-1197.
6. J. A. Munoz, **I. Elizalde**, J. Ancheyta, “Scale-up of experimental data from an isothermal bench-scale hydrotreatment plant to adiabatic reactors”, *Fuel* 86 (2007) 1270-1277.

ii) En proceso

I. Elizalde and J. Ancheyta “On the detailed solution and application of continuous kinetic lumping modeling to hydrocracking of heavy oils”.
Submitted to Fuel

**b) Congresos**

i) Asistidos

1. **I. Elizalde**, M. A. Rodríguez, J. Ancheyta, “Modeling the performance of bench-scale reactor for HDS of Maya crude oil”
Presentado en: Internacional Mexican Congress on Chemical Reaction Engineering (IMCCRE-2010). Ixtapa-Zihuatanejo, Guerrero, México, junio 6-10, 2010.
2. R. Ramírez-López, **I. Elizalde**, Ma. Manríquez, J. G. Hernandez-Cortez, Cortez-Jácome, V. H. Lara, T. Viveros-García, “Effect of CeO₂ loading on the surface and catalytic behaviors of CeO₂-Al₂O₃ supported Pt catalysts over enantioselective hydrogenation of isophorone”.
Presentado en: Internacional Mexican Congress on Chemical Reaction Engineering (IMCCRE-2010). Ixtapa-Zihuatanejo, Guerrero, México, junio 6-10, 2010.
3. G. Moreno-Garibay, R. Rodríguez-Vázquez, **I. Elizalde**, L. Balderas-Tapia, “Biodegradation of petroleum hydrocarbon in contaminated soil by modified composting”.
Presentado en: Internacional Mexican Congress On Chemical Reaction Engineering (IMCCRE-2010). Ixtapa-Zihuatanejo, Guerrero, México, junio 6-10, 2010.
4. **I. Elizalde**, M. A. Rodriguez and J. Ancheyta, “Kinetic modeling of moderate hydrocracking of Maya crude oil by continuous lumping”.
Presentado en: South African Chemical Engineering Conference (SACEC-2009). South Africa 20-23 septiembre, 2009.
5. R. Ramírez-López, **I. Elizalde Martinez** and L. Balderas-Tapia, “Catalytic total oxidation of methane over Pt/CeO₂-Al₂O₃: the influence of different oxygen/methane ratios and ceria loadings”.
Presentado en: EUROPACAT IX. Salamanca, Spain August 30 – September 4, 2009.
6. **I. Elizalde**, M. A. Rodriguez and J. Ancheyta, “Application of continuous kinetic lumping modeling to moderate hydrocracking of heavy oil”.



Presentado en: International Symposium on Advances in Hydroprocessing of Oil Fractions (ISAHOF-2009). Ixtapa-Zihuatanejo, Guerrero, México, junio 14-18, 2009.

7. *I. Elizalde*, M. A. Rodriguez and J. Ancheyta, “Prediction of entire boiling point of products from hydrocracking of heavy oil from a continuous kinetic model”.

Presentado en: International Symposium on Advances in Hydroprocessing of Oil Fractions (ISAHOF-2009). Ixtapa-Zihuatanejo, Guerrero, México, junio 14-18, 2009.

8. R. Ramírez-López, *I. Elizalde-Martinez* and L. Balderas-Tapia, “Catalytic oxidation of methane over Pd/CeO₂-Al₂O₃: the influence of different ceria loadings”.

Presentado en: International Symposium on Advances in Hydroprocessing of Oil Fractions (ISAHOF-2009). Ixtapa-Zihuatanejo, Guerrero, México, junio 14-18, 2009.

9. L. Balderas-Tapia, L. Quintero-Sánchez, *I. Elizalde*, I. Hernández P., Chávez R. F. “Physicochemical characterization of vanadium-zirconia catalysts”.

Presentado en: International Symposium on Advances in Hydroprocessing of Oil Fractions (ISAHOF-2009). Ixtapa-Zihuatanejo, Guerrero, México, junio 14-18, 2009.

10. R. Ramírez-López, *I. Elizalde-Martinez*, L. Balderas-Tapia, “Síntesis y caracterización de catalizadores de Pd/CeO₂-Al₂O₃ para la oxidación total del metano”.

Presentado en: XXI Simpósio Ibero-Americano de Catálisis (XXI SICAT), En Málaga-Benalmádena-Costa, España, 22-27 de junio de 2008.

11. R. Ramírez-López, T. Viveros, L. Balderas-Tapia, *I. Elizalde*. “Complete oxidation of methane over Pt/CeO₂-Al₂O₃ catalysts”.

Presentado en: Mexican Congress on Chemical Reaction Engineering (MCCRE 2008). Ixtapa-Zihuatanejo, México. Junio 15-19, 2008, J. Ancheyta and G. F. Froment, Editors.



12. R. Ramírez-López, T. Viveros-García, L. Balderas-Tapia, *I. Elizalde*, J. H. Mendoza-Ramírez, “Síntesis y caracterización de catalizadores de Pt/ CeO₂-Al₂O₃ para la oxidación total del metano”.

13. Presentado en: XX Simpósio Ibero-Americano De Catálise (XX SICAT) em Gramado, Rio Grande do Sul, 17-22 de Setembro de 2006.

ii) Aceptados

1. R. Ramírez-López, *I. Elizalde*, Ma. Manríquez, J. G. Hernández-Cortez, V. H. Lara, “Hidrogenación de la isoforona sobre el catalizador de Pt soportado en óxidos mixtos de CeO₂-Al₂O₃”.

Aceptado para su presentación en: Congreso Iberoamericano de Catálisis (XXII CICAT). Viña del Mar, Chile, septiembre 14-18, 2010.

c) Docencia

1. Escuela Superior de Ingeniería Química e Industrias Extractivas (ESIQIE-IPN).

Nivel licenciatura: Principios de Análisis Matemático y Cálculo Diferencial e Integral (Matemáticas I, 1er semestre), Matemáticas Superiores (Matemáticas II, 2° semestre), Computación y Fundamentos de Fenómenos de Transporte (3er semestre), Taller de Matemáticas IV (4° semestre), Ingeniería de Reactores II (6° semestre).

Cursos impartidos en las carreras de Ingeniería Química Industrial, Ingeniería en Metalurgia y Materiales e Ingeniería Química Petrolera.

2. Colegio de Bachilleres, Plantel 100 Metros.

Nivel bachillerato: impartición de las Materias de Química II y III correspondientes a los semestres 2° y 3° del curso de Bachillerato General.

d) Tesis dirigidas en proceso

Espinoza Rangel Brenelly. Modelado de un reactor heterogéneo de lecho fijo para hidrodesulfurización de fracciones ligeras de petróleo. ESIQIE, IPN.



e) Cursos

i) Formación docente

Diplomado "Formación y Actualización Docente para un Nuevo Modelo Educativo", 240 h. IPN. 20 de octubre de 2008.

Diversos cursos psicopedagógicos: 145 h. Colegio de Bachilleres, mayo de 2007.

ii) Idiomas

Inglés: niveles: Básico, Intermedio, Avanzado y Perfeccionamiento. 480 h. HH CCT 09PBT0825F.

Francés: Básico, Intermedio y Avanzado, 600 h. CELEX ESIME Azcapotzalco, IPN

f) Reconocimientos

Reconocimiento por trabajo de docencia. Junio de 2010. ESIQIE, IPN

g) Otros

Revisión técnica del libro: Elementos de Ingeniería de las Reacciones Químicas, Fogler, S., 4ª Edición, 2008.