



UNIVERSIDAD NACIONAL
AVENIDA DE
MEXICO

UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO

FACULTAD DE QUÍMICA

**MODELADO CINÉTICO PARA LA
HIDRODESINTEGRACIÓN DE CRUDO MAYA EN
SISTEMAS DE LECHO DISPERSO USANDO EL
METODO DE MEZCLAS CONTINUAS**

TESIS

**QUE PARA OBTENER EL TITULO DE
INGENIERO QUÍMICO**

PRESENTA:

HÉCTOR JAVIER MARTÍNEZ GRIMALDO



MÉXICO, DF.

2011



Universidad Nacional
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

Biblioteca Central



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

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

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

JURADO ASIGNADO

Presidente: Dr. Jorge Fernando Ramírez Solís
Vocal: Dr. Martín Guillermo Hernández Luna
Secretario: Dr. Francisco López Serrano Ramos
1^{er} Suplente Dr. Rafael Herrera Najera
2^{do} Suplente Dr. Rogelio Cuevas García

SITIO DONDE SE DESARROLLÓ EL TEMA:

Unidad de Investigación en Catálisis (UNICAT), Facultad de Química,
Ciudad Universitaria.

Asesor del Tema:

Dr. Jorge Fernando Ramírez Solís

Supervisor Técnico:

Dr. Juan Carlos Chavarría Hernández

Sustentante:

Héctor Javier Martínez Grimaldo

Agradecimientos

Agradezco la oportunidad brindada para desarrollar este fabuloso tema de tesis, al Dr. Jorge Ramírez Solís quien me permitió enfocar mis estudios en el área de catálisis e ingeniería de reactores. Agradezco al Dr. Juan Carlos Chavarría por la supervisión y revisión a lo largo de mi trabajo. Al Dr. Rogelio Cuevas y al M. Hugo por apoyarme en el desarrollo experimental. A mis sinodales Dr. Martín Guillermo Hernández Luna, Dr. Francisco López Serrano Ramos y Dr. Rafael Herrera Najera quienes me dieron sugerencias y observaciones acerca de mi trabajo.

Dedicatoria

Este trabajo está dedicado a todas aquellas personas que han contribuido a mi formación tanto personal como académica. En especial a mis padres Rosa Elba Grimaldo Navaro y Ramón Eduardo Martínez Nieto, a mis hermanos Rosa Elba y Ramón Eduardo quienes estuvieron en mis primeros pasos de mi vida y me brindaron los primeros conocimientos.

A mis mejores amigos Adriana, Cedric, a mi amigo de la vida Leinad y sus padres, por estar con migo en todo momento.

También agradezco a aquellas personas que a partir de sus enseñanzas lograron cambiar mi vida, en especial a Roberto Pérez Flores, Dr. Enrique Chávez, Dr. Enrique Bazua, Dr. Jorge Ramírez, M. Alejandro Anaya, Dr. Martín Rivera, Dr. Martín Hernández Luna entre otros.

Muchas gracias a todos
Héctor Javier Martínez Grimaldo
2011

Índice general

Índice de símbolos	iv
Índice de abreviaturas	xvi
Índice de tablas	xix
Índice de figuras	xx
Objetivo principal	xix
Objetivo particular	xxii
Resumen	xxii
Estructura de tesis	xxii
1. Introducción	1
1.1 Generalidades.	1
1.2 <i>Refinación del Petróleo</i>	5
1.3 Características del petróleo mexicano.	8
2. Hidrodesintegración	19
2.1 Procesos de Mejoramiento de crudos pesados y residuos	19
2.2 Procesos Industriales de Hidrotratamiento	20
2.3 Procesos industriales de Hidrodesintegración	23
2.4 Tipos de Reactores para los Hidroprocesos	23
2.4.1 <i>Procesos con reactores de lecho fijo</i>	27
2.4.2 <i>Procesos con reactores de lecho móvil</i>	29
2.4.3 <i>Procesos con reactores de lecho ebullente</i>	30
2.5 Reacciones que se llevan a cabo en el Hidrodesintegración	33
2.5.1 <i>Hidroconversión de Parafinas con catalizadores bifuncionales</i>	36
2.5.2 <i>Hidroconversión de Naftenos con catalizadores bifuncionales</i>	42
2.5.3 <i>Hidroconversión de Alquil-Aromáticos con catalizadores bifuncionales</i>	43
2.5.4 <i>Hidroconversión de Policiclos-Aromáticos con catalizadores bifuncionales</i>	45
2.5.5 <i>Formación de coque</i>	45
2.5.6 <i>Eliminación de heteroátomos</i>	49
2.6 Catalizadores para la hidrodesintegración	54
3. Procesos de lecho disperso	56
3.1 Catalizadores dispersos en la hidrodesintegración	57
3.1.1 <i>Actividad y selectividad de los catalizadores</i>	58
3.1.2 <i>Tipos de catalizadores</i>	66
3.1.3 <i>Descomposición del precursor</i>	67
3.1.4 Efectos en las condiciones de operación	70
3.1.5 <i>Catalizadores empleados industrialmente</i>	72
3.2 Mecanismo de reacción en los procesos de lecho disperse.	73
3.2.1 <i>Desintegración térmica</i>	75
3.2.2 <i>Hidrogenación de olefinas</i>	76
3.2.3 <i>Hidropirólisis e hidrogenólisis</i>	77
3.3 Tecnologías de los procesos de lecho disperso	79
3.3.1 <i>Proceso Veba Oel's Combi-Cracking (VCC)</i>	80

3.3.2	<i>Proceso PetroCanada's SRC Uniflex (CANMET)</i>	82
3.3.3	<i>Proceso Intevep's HDH/HDHPLUS</i>	84
3.3.4	<i>Proceso Asahi's Super Oil Cracking (SOC)</i>	84
3.3.5	<i>Proceso M-coke (Microcat)</i>	84
3.3.6	<i>Proceso Headwaters' (HCAT/HC)₃</i>	85
3.3.7	<i>Proceso de EniTechnologie CEST</i>	86
3.3.8	<i>Otras tecnologías</i>	87
4.	Teoría de Mezclas Continuas	89
4.1	Mezclas discretas y mezclas	90
4.2	Reacciones en mezclas discretas y continuas	92
4.3	Termodinámica para mezclas continuas	95
4.4	Cinética para mezclas continuas	97
4.5	Expresiones de rapidez de	101
4.5.1	<i>Cinética de Primer Orden</i>	102
4.5.2	<i>Reacciones paralelas de orden n</i>	103
4.5.3	<i>Reacciones usando la isoterma de Langmuir</i>	104
4.5.4	<i>Reacciones de primer orden reversibles</i>	105
4.5.5	<i>Modelos para la hidrodeseintegración y la desintegración basados en mezclas continuas</i>	106
4.5.6	<i>Distribution de fragmentation</i>	108
5.	Modelo cinético	110
5.1	Modelo de Laxminaradimhan, Verma y Ramachandra	110
5.2	Procedimiento de solución para la ecuación integro-diferencial	115
5.3	Obtención de las concentraciones iniciales continuas.	119
5.4	Calculo de los parámetros de ajuste	121
5.5	Estructura del algoritmo de solución	122
6.	Experimentación	124
6.1	Desarrollo experimental	125
6.1.1	<i>Pretratamiento</i>	125
6.1.2	<i>Hidrodeseintegración</i>	125
6.1.3	<i>Obtención de las curvas de destilación</i>	126
6.1.4	<i>Azufre total y gravedad API</i>	129
6.2	Resultados	129
6.3	Análisis de resultados	139
6.3.1	<i>Curvas de destilación</i>	139
6.3.2	<i>Rendimiento de líquido y formación de sólidos y gases</i>	141
6.3.3	<i>Fracciones en los productos</i>	144
6.3.4	<i>Conversión</i>	145
6.3.5	<i>Gravedad API de producto</i>	145
6.3.6	<i>Eliminación de azufre en productos</i>	145
6.4	Conclusiones experimentales	146
7.	Resultados del modelado cinético	148
7.1	Fracción líquida normalizada y temperatura adimensional	149
7.2	Análisis de sensibilidad para los parámetros de ajuste	152
7.2.1	<i>Sensibilidad en el problema de optimización de concentración inicial continúa</i>	152

7.2.2 <i>Sensibilidad en el problema de optimización de concentración a cualquier tiempo</i>	154
7.3 Optimización de los parámetros del modelo	159
7.4 Análisis de regresión	166
7.4.1 <i>Análisis en los residuos</i>	166
7.4.2 <i>Intervalos de confianza</i>	167
7.5 Estimación de propiedades y de cantidad líquida total	169
7.5.1 <i>Estimación de la cantidad de azufre a partir del modelo de mezclas continuas</i>	170
7.5.2 <i>Estimación de la gravedad API a partir del modelo de mezclas continuas</i>	171
7.5.3 <i>Parámetros de ajuste para el modelo de cantidad de azufre total y gravedad API</i>	172
7.5.4 <i>Estimación de cantidad total de líquido, sólido y gas</i>	175
7.6 Conclusiones finales	177
8. Conclusiones generales	179
A. Conceptos matemáticos y métodos numéricos	182
A.1 Ecuaciones Integro-diferenciales	182
A.2 Interpolación lineal	183
A.2.1 <i>Ejemplo Interpolación lineal</i>	183
A.3 Método recursivo de cuadraturas adaptativas de Gander y Gautschi	187
A.3.1 <i>Introducción al método de cuadraturas</i>	187
A.3.2 <i>Integración adaptativa</i>	188
A.3.3 <i>Algoritmo de Gander y Gautschi, para la regla de cuadratura adaptativa recursiva de Lobatto</i>	189
A.4 Solución de ecuaciones diferenciales rígidas	192
A.4.1 <i>Rigidez</i>	192
A.4.2 <i>Métodos implícitos</i>	194
A.4.3 <i>Solución por formulas de diferenciación numérica</i>	194
A.4.4 <i>Algoritmo NDF de orden 5</i>	196
A.5 Método de optimización	197
A.5.1 <i>Método Cuasi Newton</i>	198
A.6 Análisis de regresión no lineal con multiregresores	200
A.6.1 <i>Inferencia Bayesiana</i>	200
A.6.2 <i>Distribución t multivariable</i>	201
A.6.3 <i>Región de alta densidad de probabilidad condicional</i>	201
B. Algoritmo codificado en Matlab	203
B.1 Archivo Concentracion_MezclasContinuas	203
B.2 Archivo Gkk	204
B.3 Archivo pkk	205
B.4 Archivo ck	205
B.5 Archivo Dk	205
Bibliografía	207

Índice simbólico

En este trabajo se denota a un vector con una línea inferior al símbolo (e.g. \underline{x}) y a una matriz por dos líneas inferiores (e.g. $\underline{\underline{H}}$).

Capítulo 3		
Símbolo	Termino referido	Unidades
A	Por ciento de hidrocarburos con una temperatura de ebullición $>500^{\circ}\text{C}$ en la alimentación	%peso
A'	Por ciento de hidrocarburos con una temperatura de ebullición $>650^{\circ}\text{C}$ en la alimentación.	%peso
B	por ciento de hidrocarburos con una temperatura de ebullición $>500^{\circ}\text{C}$ en los productos líquidos (Tabla 3.5)	%peso
B'	Por ciento de hidrocarburos con una temperatura de ebullición $>650^{\circ}\text{C}$ en los productos líquidos (Tabla 3.5)	%peso
C	Sólidos insolubles en tolueno	%peso
Capítulo 4		
Símbolo	Termino referido	Unidades
A	Energía libre de Helmholtz, para mezclas discretas o continuas	e.g. J, cal, Btu
A_i	Especie i -esima	Adimensional
$A(x)$	Especie x , para una mezcla continua	Adimensional
a	Límite inferior para la variable x	Adimensional
b	Límite superior para la variable x	Adimensional
C	Concentración total, para una mezcla continua o discreta	e.g. g/L, mol/L
c	Límite inferior para la variable w	Adimensional
c_i	Concentración molar de la especie i -esima	Adimensional
$\hat{c}(x)$	Función de distribución de concentración molar	e.g. mol/L, lbmol/L
$\hat{c}(x,t)$	Función de distribución de concentración molar en función del tiempo	e.g. mol/L, lbmol/L
$c(x,t)$	Concentración para mezcla continua	e.g. mol/L, g/L
D	Región (o disco) de existencia para las reacciones del tipo w y w'	Adimensional
$D(k)$	Jacobiano de transformación de coordenadas i - a - k , o función de distribución de tipo de especies.	e.g h, s, min
$D(k_i)$	Aproximación finita para el Jacobiano de transformación de coordenadas i - a - k	e.g h, s, min
d	Límite superior para la variable w	Adimensional
$E(Z, N)$	Propiedad termodinámica extensiva para una mezclas discreta	e.g. J, cal, Btu

ÍNDICE SIMBÓLICO

$\bar{E}_i(\underline{Z}, N)$	Propiedad molar parcial	e.g. J/mol, cal/g, Btu/lb
$E(\underline{Z}, N(x))$	Función de distribución para una propiedad termodinámica extensiva	e.g. J, cal, Btu
F	Función para las cinéticas del tipo Langmuir-Hinshelwood y Bimolecular, de mezclas continuas	Adimensional
f	Función para las cinéticas del tipo Langmuir-Hinshelwood y Bimolecular, de mezclas discretas	Adimensional
$f^{(0)}(z, t)$	Concentración molar total de una mezcla en términos de función de distribución de frecuencia.	e.g. mol/L, g/L
$f(x, z, t)$	Función de distribución de frecuencia	e.g. mol/L, g/L
G	Energía libre de Gibbs, para mezclas discretas o continuas	e.g. J, cal, Btu
ΔG^0_r	Cambio de Energía libre de Gibbs en una reacción r-esima a la presión de una atmosfera.	e.g. J, cal, Btu
$G(\underline{Z}, N(x))$	Distribución de energía libre de Gibbs, para mezclas continuas	e.g. J, cal, Btu
$\Delta G^0(w)$	Distribución para el cambio de energía libre de Gibbs en una reacción w a la presión de una atmosfera	e.g. J, cal, Btu
$g(k, t)$	Función de distribución de concentraciones	
H	Entalpía, para mezclas discretas o continuas	e.g. J, cal, Btu
Kp_r	Constante de equilibrio para una reacción r-esima	Adimensional
$Kp(w)$	Distribución de constantes de equilibrio	Adimensional
K^*	Concentración característica.	e.g. mol/L, g/L
k^*	Tiempo característico para una cinética de primer orden.	e.g. h, s, min
k_i	Coefficiente cinético o reactividad de la especie i-esima	e.g. h ⁻¹ , s ⁻¹ , min ⁻¹
$k(x)$ k K	Coefficiente cinético o reactividad para una mezcla continua	e.g. h ⁻¹ , s ⁻¹ , min ⁻¹
M_i	Masa de la especie i-esima	e.g. g, kg, lb
M_T	Masa total de una mezcla	e.g. g, kg, lb
$M(x)$	Función de distribución de masa	e.g. g, kg, lb
m_i	Masa molar de la especie i-esima	e.g. g/mol, lb/lbmol
$m(x)$	Función de distribución de masa molar	e.g. g/mol, lb/lbmol
N	Número de especies en una mezcla. Numero de pseudocomponentes en una mezcla compleja.	Adimensional
\underline{N}	Vector de numero de moles para una mezcla	e.g. mol, lbmol

ÍNDICE SIMBÓLICO

	discreta	
N_i	Numero de moles de la especie i-esima	e.g mol, lbmol
N_T	Número total de moles en una mezcla continua o discreta	e.g mol, lbmol
$N(x)$	Función de distribución molar	e.g mol, lbmol
n_i	Orden de reacción para la especie i-esima	Adimensional
P	Presión	e.g. atm, Pa
\underline{P}	Vector de parámetros de caracterización de especies.	Depende de las variables que caracterizan a las especies.
p_i	Presión parcial del componente i-esimo	e.g. atm, Pa
$p(x)$	Distribución de presiones parciales para una mezcla continúa.	e.g. atm, Pa
R	Numero de reacciones	Adimensional
R_g	Constante de gas ideal.	e.g. Latm/molK
$r(c(x,t))$	Expresión de rapidez de reacción	e.g. mol/Ls g/Ls
S	Entropía, para mezclas discretas o continuas	e.g cal/molK
T	Temperatura	e.g. K, °C, °F
t	Tiempo	e.g. h, min, s
U	Energía interna	e.g. J, cal, Btu
V	Volumen	e.g. m ³ , L
w	Variable que etiqueta al número de reacciones continuas.	Adimensional
w'	Variable que etiqueta al número de reacciones continuas, en caso de dos índices.	Adimensional
X_i	Fracción mol para una mezcla discreta	Adimensional
$X(x)$	Distribución de fracción mol	Adimensional
x x'	Variable continua que etiqueta a cada especie en una mezcla continúa.	Adimensional
Z	Vector de propiedades intensivas	e.g. atm y °C
Símbolos griegos		
Símbolo	Termino referido	Unidades
α	Parámetro de distribución Gama.	Adimensional
α_i	Coeficiente estequiométrico para una especie i-esima	Adimensional
$\alpha_{r,i}$	Coeficiente estequimetrico para una especie i-esima, en la reacción r	Adimensional
$\alpha(w, x)$	Función de distribución de coeficientes estequimetricos, para un número infinito de reacciones.	Adimensional
$\alpha(x)$	Función de distribución de coeficientes estequimetricos	Adimensional
$\alpha_r(x)$	Función de distribución de coeficientes estequimetricos en la reacción r-esima	Adimensional

ÍNDICE SIMBÓLICO

β	Orden de reacción aparente	Adimensional
β_j	Parámetro j-esimo que caracteriza a una especie	Depende de la variable usada
Δ	Cambio de una propiedad (Propiedad final – Propiedad inicial)	Adimensional
$\delta(x - x_i)$	Función delta de Dirac	Adimensional
$\Gamma(\alpha)$	Función Gama	Adimensional
$\xi(t)$	Avance de una reacción, para mezclas discreta o continua	e.g. mol/Ls g/Ls
$\xi_r(t)$	Avance de la reacción r-esima, mezclas discreta o continua	e.g. mol/Ls g/Ls
$\xi(w, t)$	Función de distribución de avances para un sistema de infinitas reacciones.	e.g. mol/Ls g/Ls
ρ_i	Concentración másica de la especie i-esima	e.g. mol/Ls g/Ls
$\rho(x)$	Función de distribución de concentración masica	e.g. mol/Ls g/Ls
μ	Velocidad de aglomeración	Unidades de concentración por variable caracterizadora
μ_i	Potencial químico de la especie i-esima	e.g. J/mol, cal/g
μ^0_i	Potencial químico de la especie i-esima pura a una atmosfera de presión.	e.g. J/mol, cal/g
$\mu(x)$	Distribución de potencial químico	e.g. J/mol, cal/g
$\mu^0(x)$	Distribución de potencial químico para las especies puras a una atmosfera de presión.	e.g. J/mol, cal/g
v_r	Valor propio en una combinación lineal de coeficientes estequimetricos para un conjunto de reacciones R	Adimensional
$v(w)$	Función propia para una combinación lineal de coeficientes estequimetricos en un conjunto de reacciones en el intervalo ($c \leq w \leq d$)	Adimensional

Capítulo 5

Símbolo	Termino referido	Unidades
A	Función que conforma a la función $p(k, K)$, definida por (5.13)	Adimensional
a	Intervalo inferior de integración para el método de cuadraturas de Lobatto	e.g. h^{-1} , min^{-1} , s^{-1}
a_0	Parámetro para el modelo de Laxminarasimhan	Adimensional
a_1	Parámetro para el modelo de Laxminarasimhan	Adimensional
a_i	Intervalo inferior subdividido de integración para el método de cuadraturas de Lobatto	e.g. h^{-1} , min^{-1} , s^{-1}
$B(k, K)$	Función que conforma a la función	Adimensional

ÍNDICE SIMBÓLICO

	$p(k, K)$, definida por (5.13)	
b	Intervalo superior de integración para el método de cuadraturas de Lobatto	e.g. h^{-1} , min^{-1} , s^{-1}
b_i	Intervalo superior subdividido de integración para el método de cuadraturas de Lobatto	e.g. h^{-1} , min^{-1} , s^{-1}
$C(t)$	Concentración total	e.g. g/L , kg/m^3
$C(\theta, t)$	Distribución de concentraciones continuas	e.g. g/L , kg/m^3
$C_i(t)$	Concentración del pseudocomponente i	e.g. g/L , kg/m^3
c	Valor medio del intervalo de integración	e.g. h^{-1} , min^{-1} , s^{-1}
$c(k, t)$	Concentración continua	e.g. g/L , kg/m^3
$c(k_i, t)$	Concentración continua discretizada	e.g. g/L , kg/m^3
c_i	Concentración discreta del componente i	e.g. g/L , kg/m^3
$D(k)$	Jacobiano de transformación de coordenadas i -a- k , o función de distribución de tipo de especies.	e.g. h , min , s
f	Función objetivo para un problema de optimización.	e.g. $(\text{g/L})^2$, $(\text{kg/m}^3)^2$
$f_i(k_i, t)$	Pendiente de la ecuación i	e.g. g/Ls , $\text{kg/m}^3\text{h}$
$G(k, t)$	Parte integral del modelo de Laxminarasimhan	e.g. g/Ls , $\text{kg/m}^3\text{h}$
$g(k, t)$	Integrando para la integral $G(k, t)$	e.g. g/L , kg/m^3
h	Tamaño de paso	e.g. h^{-1} , min^{-1} , s^{-1}
$K_7[]$	Regla de cuadratura de Kronrod de 7 puntos	e.g. g/Ls , $\text{kg/m}^3\text{h}$
k \hat{k} K	Coeficiente cinético o reactividad para una mezcla continua	e.g. h^{-1} , min^{-1} , s^{-1}
k_i	Reactividad discretizada	e.g. h^{-1} , min^{-1} , s^{-1}
k_{\max}	Reactividad del componente más pesado en una mezcla. Parámetro para el modelo de Laxminarasimhan.	e.g. h^{-1} , min^{-1} , s^{-1}
$L_4[]$	Regla de cuadratura de Gauss-Lobatto de cuatro puntos	e.g. g/Ls , $\text{kg/m}^3\text{h}$
N	Numero de especies en una mezcla. Numero de pseudocomponentes en una mezcla compleja.	Adimensional
$p(k, K)$	Función de distribución de interacción entre las especies k y K	Adimensional
r_c	Rapidez de consumo de la especie con reactividad k	e.g. g/Ls , $\text{kg/m}^3\text{h}$
r_G	Rapidez de generación de la especie con reactividad k	e.g. g/Ls , $\text{kg/m}^3\text{h}$
$S_0(K)$	Función de normalización para la función $p(k, K)$	Adimensional
$s_0(K)$	Integrando de la integral $S_0(K)$	e.g. h , min , s

ÍNDICE SIMBÓLICO

T	Temperatura	e.g. °C, K
$T(h)$	Temperatura de ebullición del componente más pesado	°C
$T(l)$	Temperatura de ebullición del componente más ligero	°C
$TBP(h)$	Temperaturas verdadera de burbuja para el componente más pesado	e.g. °C, K
$TBP(l)$	Temperaturas verdadera de burbuja para el componente más ligero	e.g. °C, K
t	Tiempo	e.g h, min, s
X_i	Fracción de masa destilada.	Adimensional
\underline{x}	Vector de parámetros para el modelo de Laxminarasimhan $\underline{x} = (k_{\max}, \alpha, \delta, a_0, a_1)$	Vector no es dimensionalmente homogéneo
Superíndices		
E	Denota que las concentraciones son experimental	
M	Denota que las concentraciones son obtenidas por el modelo de Laxminarasimhan	
Símbolos griegos		
α	Parámetro para la transformación de θ a k . Parámetro para el modelo de Laxminarasimhan.	Adimensional
δ	Parámetro para el modelo de Laxminarasimhan	Adimensional
θ	Temperatura adimensional	Adimensional
Capítulo 6		
Símbolo	Termino referido	Unidades
% <i>Conversion</i>	Conversión de productos con temperatura de ebullición mayo a 538°C.	Adimensional
% <i>HDS</i>	Por ciento de hidrodesulfuración	Adimensional
S_M	Masa de azufre total en el aceite crudo Maya	%peso
S_t	Masa de azufre total en los líquidos producidos	%peso
° <i>API</i>	Grados API	Adimensional
$M(> 583^\circ\text{C})_M$	Masa de aceite crudo Maya con temperatura de ebullición mayor a 538°C	g
$M(> 583^\circ\text{C})_t$	Masa del líquido producido en una reacción de hidrodesintegración de crudo Maya con temperatura de ebullición mayor a 538°C	g
$M(< 538^\circ\text{C})_t$	Masa del líquido producido en una reacción de hidrodesintegración de crudo Maya con temperatura de ebullición menor a 538°C	g
$M(\text{Solidos})_t$	Masa de sólidos formados en un tiempo dado.	g
S_T	Selectividad total	Adimensional

ÍNDICE SIMBÓLICO

$S_G \left(\frac{60^\circ F}{60^\circ F} \right)$	Gravedad específica	Adimensional
T_{1atm}	Temperatura a condiciones de presión de una atmosfera	°C
T_{TGA}	Temperatura reportada por el TGA	°C
Capítulo 7		
Símbolo	Término referido	Unidades
a_0	Parámetro para el modelo de Laxminarasimhan	Adimensional
\hat{a}_0	Parámetro para el modelo de Laxminarasimhan, estimado	Adimensional
a_1	Parámetro para el modelo de Laxminarasimhan	Adimensional
\hat{a}_1	Parámetro para el modelo de Laxminarasimhan, estimado	Adimensional
API	Gravedad API	Adimensional
API^E	Gravedad API experimental	Adimensional
API^M	Gravedad API calculada	Adimensional
$api_D(k)$	Distribución de gravedad API	Adimensional
$c_{j,i}^E(t_i)$	Concentración discreta j para la observación i , experimental.	Adimensional (Fracción masa)
$c_{j,i}^M(t_i)$	Concentración discreta j para la observación i , calculada.	Adimensional (Fracción masa)
\underline{c}_i^M	Vector de concentraciones en para una observación i	
$D(k)$	Jacobiano de transformación de coordenadas i -a- k , o función de distribución de tipo de especies.	e.g. h, min, s
F_0	Relación de los cuadrados medios	Adimensional
$F_{\alpha_s / 2, p, \nu}$	Distribución F Distribución t con p y ν grados de libertad y α_s nivel de significancia.	Adimensional
\underline{I}	Matriz identidad	Adimensional
$\underline{\hat{H}}$	Matriz Hessiana del cuadrado de los errores estimados con respecto a los parámetros de ajuste estimados.	Sus elementos no son homogéneos y dependen del parámetro.
k \hat{k} K	Coeficiente cinético o reactividad para una mezcla continua	e.g. h^{-1} , min^{-1} , s^{-1}
k_i	Reactividad discretizada	e.g. h^{-1} , min^{-1} , s^{-1}
k_{max}	Reactividad del componente más pesado en una mezcla. Parámetro para el modelo de Laxminarasimhan.	e.g. h^{-1} , min^{-1} , s^{-1}
k_{RC}	Coeficiente cinético de reacción para una ley para la eliminación de residuos de	e.g. h^{-1} , min^{-1} , s^{-1}

ÍNDICE SIMBÓLICO

	carbono	
$M(0)$	Masa de la muestra inicial	mg
$M(f)$	Masa de la muestra residual	mg
MSE	Cuadrado medio del residual	Adimensional o (Fracción masa) ²
MSR	Cuadrado medio de regresión	Adimensional o (Fracción masa) ²
N	Numero de especies en una mezcla. Numero de pseudocomponentes en una mezcla compleja.	Adimensional
$N(\underline{0}, \underline{\Omega})$	Distribución normal multivariante	Adimensional
n	Numero de observaciones	Adimensional
p	Rango del vector de parámetros de ajuste	Adimensional
r^2	Coefficiente de determinación	Adimensional
$r_{ajustado}^2$	Coefficiente de determinación ajustado	Adimensional
RC	Residuos de carbono	Adimensional (Fracción masa)
$S(\underline{x})$	Suma de los cuadrados de los errores	Adimensional o (Fracción masa) ²
$S(\hat{\underline{x}})$	Suma de los cuadrados de los errores estimada	Adimensional o (Fracción masa) ²
SSE	Suma de los cuadrados de los errores	Adimensional o (Fracción masa) ²
SSR	Suma cuadrática debido a la regresión	Adimensional o (Fracción masa) ²
SST	Suma de cuadrados totales	Adimensional o (Fracción masa) ²
S_Y	Azufre total	Adimensional (%peso)
S_Y^E	Azufre total experimental	Adimensional (%peso)
S_Y^M	Azufre total calculado	Adimensional (%peso)
s_T	Distribución de azufre total	Adimensional (%peso)
$T(h)$	Temperatura de ebullición del componente más pesado	°C
$T(l)$	Temperatura de ebullición del componente más ligero	°C
t	Tiempo	e.g. h
$t_{\alpha_s/2, \nu}$	Distribución t con ν grados de libertad y α_s nivel de significancia.	Adimensional
X	Fracción masa del líquido normalizada	Adimensional (Fracción masa)
X_r	Fracción masa del líquido real	Adimensional (Fracción masa)
$\hat{\underline{x}}$	Vector de parámetros estimados para el	

ÍNDICE SIMBÓLICO

	modelos de Laxminarasimhan $\hat{x} = [\hat{k}_{\max} \quad \hat{\alpha} \quad \hat{\delta} \quad \hat{a}_0 \quad \hat{a}_1]^T$	
\underline{x}	Vector de parámetros reales para el modelo de Laxminarasimhan $\underline{x} = (k_{\max}, \alpha, \delta, a_0, a_1)^T$	Vector no es dimensionalmente homogéneo
Superíndices		
E	Denota que las concentraciones son experimental	
M	Denota que las concentraciones son obtenidas por el modelo de Laxminarasimhan	
Símbolos griegos		
α	Parámetro para la transformación de θ a k . Parámetro para el modelo de Laxminarasimhan.	Adimensional
$\hat{\alpha}$	Parámetro para la transformación de θ a k . Parámetro para el modelo de Laxminarasimhan, estimado.	Adimensional
α_s	Nivel de significancia	Adimensional
β	Orden de reacción para una ley para la eliminación de residuos de carbono	Adimensional
η	Parámetro de ajuste para el calculo de la Gravedad API	Adimensional
δ	Parámetro para el modelo de Laxminarasimhan	Adimensional
$\hat{\delta}$	Parámetro para el modelo de Laxminarasimhan, estimado	Adimensional
$\varepsilon_{j,i}$	Error entre la concentración discreta j experimental y la del modelo, para la observación i	Adimensional (Fracción masa)
θ	Temperatura adimensional	Adimensional
λ_{API}	Parámetro de ajuste para el calculo de la Gravedad API	Adimensional
λ_s	Parámetro de ajuste para el calculo de la cantidad total de azufre	Adimensional (%peso)
ν	Grados de libertad	Adimensional
ξ	Parámetro de ajuste para el calculo de la cantidad total de azufre	
$\underline{\underline{\Omega}}$	Matriz varianza-covarianza	Adimensional
Símbolos Matemáticos		
∇_x	Operador gradiente con respecto a \hat{x}	Vector no es dimensionalmente homogéneo
T	Transpuesta	Adimensional
Apéndice A (No hay unidades en general al menos que se indiquen)		
Símbolo	Termino referido	Unidades
a	Límite superior de un intervalo	
$\underline{\underline{B}}$	Aproximación de la Matriz Hessiana para	

ÍNDICE SIMBÓLICO

	la formula BFGS	
b	Límite inferior de un intervalo	
c	Concentración continua	
\underline{d}	Vector de integrales de polinomios Incremento en la serie de Taylor	
\underline{e}	Vector de componentes unitarios	
F	Función	
$F_{m,v}$	Distribución F	
$f(x)$	Función	
$f(x, \theta)$	Modelo de regresión	
$\underline{g(x)} \leq 0$	Vector de condiciones de Kuhn-Tucker para un problema de optimización	
$g_n(x)$	Polinomio de grado n	
$\underline{\underline{H(x)}}$	Matriz Hessiana	
$\underline{\underline{H}}$	Matriz Hessiana del cuadrado de los errores con respecto a los parámetros de ajuste.	
h	Tamaño de paso	
$\underline{h(x)} = 0$	Vector de condiciones de Lagrange para un problema de optimización	
$\underline{\underline{I}}$	Matriz identidad	
I_f	Integral de la función $f(x)$	
$K(x, t)$	Núcleo de la ecuación integral.	
K_{2n+1}	Regla de cuadratura de Kronrod	
$K_7 []$	Regla de cuadratura de Kronrod de 7 puntos	
k K	Coefficiente cinético o reactividad para una mezcla continua	h^{-1}
k_{\max}	Reactividad del componente más pesado en una mezcla. Parámetro para el modelo de Laxminarasimhan.	h^{-1}
$L(x, u, \lambda)$	Función Lagrangiana	
$L_4 []$	Regla de cuadratura de Gauss-Lobatto de cuatro puntos	
L_n	Regla de cuadratura de Gauss-Lobatto	
$\underline{\underline{M(t)}}$	Matriz masa en un problema rígido	
m	Numero de respuestas	
$N(\underline{\underline{0}}, \underline{\underline{\Sigma}})$	Distribución normal multivariante	
n	Número de observaciones experimentales	
P_n	Polinomio de Legendre	
p	Rango del vector de parámetros de ajuste	
$p_i(x)$	Polinomios ortogonales	
$p(\underline{y})$	Probabilidad de \underline{y}	

ÍNDICE SIMBÓLICO

$p(y \theta \cap \underline{\Sigma})$	Probabilidad que ocurra y dado θ y $\underline{\Sigma}$	
$p(\theta)$	Probabilidad de θ	
$p(\theta \cap \underline{\Sigma})$	Probabilidad que ocurra θ y $\underline{\Sigma}$	
$p(\theta \cap \underline{\Sigma} \cap y)$	Probabilidad que ocurra θ , $\underline{\Sigma}$ y y	
$p(\theta \cap \underline{\Sigma} y)$	Probabilidad que ocurra θ y $\underline{\Sigma}$ dado y	
$p(\underline{\Sigma})$	Probabilidad de $\underline{\Sigma}$	
Q	Regla de cuadratura	
R_m	Aproximación numérica de una integral.	
$S(\theta)$	Suma de los cuadrados de los errores	
$S(\hat{\theta})$	Suma de los cuadrados de los errores estimada	
\underline{T}	Vector de temperaturas de ebullición.	
$T(h)$	Temperatura de ebullición del componente más pesado	°C
$T(l)$	Temperatura de ebullición del componente más ligero	°C
t	Tiempo	s
t_v	Distribución t multivariante con	
\underline{V}	Matriz de Vandermonde	
\underline{w}	Vector de pesos de la regla de cuadraturas	
w_i	Peso de la regla de cuadratura	
x	Variable	
x_i	Nodos en los polinomios ortogonales.	
\underline{x}	Vector de variables	
\underline{x}^*	Vector de puntos óptimos	
$\underline{Y}(t)$	Matriz de vectores propios del Jacobiano	
y	Respuesta	
\underline{y}	Vector de funciones Vector de multirespuestas (Sección A.6)	
\underline{y}_0	Vector de condiciones iniciales	
\underline{y}_i	Vector de respuestas en la observación i	
$\underline{y}^{(h)}(t)$	Solución homogénea de un sistema de ecuaciones	
$\underline{y}_{n+1}^{(i)}$	Vector de solución numérica de un sistema de ecuaciones diferenciales en el punto $n+1$, en la iteración i .	
$\underline{y}_{n+1}^{(p)}$	Vector de solución numérica de un sistema de ecuaciones diferenciales en el punto $n+1$ a partir de un predicho	
Superíndices		
*	Estimación	
(k)	Iteración k -esima	

ÍNDICE SIMBÓLICO

(p)	Predictor	
Símbolos griegos		
Símbolo	Termino referido	Unidades
α	Parámetro para la transformación de θ a k . Parámetro para el modelo de Laxminarasimhan.	
Γ	Función Gamma	
γ_k	Coeficiente del método NDF	
δ	Operador diferencia hacia atrás o central	
ε	Error asociado a la aproximación de una integral con un polinomio finito. Error en un problema de optimización	
ε_i	Error e entre la respuesta observada y el modelo	
$\varepsilon_{i,j}$	Error e entre la respuesta observada y el modelo de multirespuestas	
ε_k	Error local	
ε^L	Error de la regla de cuadratura de Gauss-Lobatto	
ε^{lorel}_k	Error local relativo	
θ	Vector de temperatura adimensional (Sección A.2.1) Vector de parámetros propios del modelo (Sección A.6)	
κ	Coeficiente del método NDF	
$\underline{\underline{\Lambda}}$	Matriz varianza-covarianza	
λ	Parámetro numérico incógnita para una ecuación integral	
λ_i	Valores propios de la matriz Jacobiana	
$\underline{\lambda}$	Vector de multiplicadores de Lagrange	
μ	Valor esperado o promedio	
$\underline{\nu}$	Vector de multiplicadores de Kuhn-Tucker (Sección A.5) Grados de libertad (Sección A.6)	
$\underline{\underline{\Sigma}}$	Matriz varianza-covarianza	
$\sigma_{i,j}$	Elementos de la matriz $\underline{\underline{\Sigma}}$	
$\varphi(x)$	Función incógnita para una ecuación integral	
Ω	Intervalo de definición para $K(x,t)$	
$\underline{\underline{\Omega}}$	Matriz varianza-covarianza	
Símbolos Matemáticos		
\propto	Proporcional	
∇	Operador gradiente	
∇_y	Operador gradiente con respecto a \underline{y}	

∇_{θ}	Operador gradiente con respecto a θ	
τ	Transpuesta	
∇_{dif}^m	Operador de diferencias hacia atrás	

Índice de Abreviaturas

Generales y latinismos	
e.g.	Ejemplo
etc	Etcétera
et al	
Capítulo 1	
API	<i>American Petroleum Institute</i> Instituto Americano del Petróleo Gravedad API
AR	Residuos atmosféricos
ASTM	American Society for the Testing of Materials
BPD	Barriles por día
CCR	Carbon Conradson Residue Residuos de Carbón Conradson
IMP	Instituto Mexicano del Petróleo
MBD	Miles de barriles diarios
MMBD	Millones de barriles por día
OPEC	Organization of the Petroleum Exporting Countries Organización de Países Exportadores de Petróleo
PEMEX	Petróleos Mexicanos
SENER	Secretaria de Energía
SNR	Sistema Nacional de Refinación
USD	Dólares americanos
\$US/b	Dólares americanos por barril
Capítulo 2	
API	Gravedad API
CRR	<i>Carbon residue reduction</i> Reducción de residuos de carbono
FCC	<i>Fluid Catalytic Cracking</i> Desintegración catalítica fluidizada
HDM	Hidrodeshmetalización
HDN	Hidrodeshnitrogenación
HDO	Hidrodeshoxigenación
HDS	Hidrodeshsulfuración
IFP	Instituto Frances del Petróleo
LSHV	Liquid hourly space velocity Espacio velocidad del líquido por hora
PCP	Políciclopropano
SCFB	Pies cúbicos estándar por barril
TBR	<i>Trickle-bed reactor</i> Reactor de cama de goteo

Capítulo 3	
API	Gravedad API
CRR	<i>Carbon residue reduction</i> Reducción de residuos de carbono
FCC	<i>Fluid Catalytic Cracking</i> Desintegración catalítica fluidizada
HDM	Hidrodeshmetalización
HDN	Hidrodeshnitrogenación
HDS	Hidrodeshsulfuración
HMA	Heptamolibdato de amonio
IBP	Temperatura inicial de ebullición
IFP	Instituto Frances del Petróleo
LSHV	Liquid hourly space velocity Espacio velocidad del líquido por hora
MoAA	Acetil acetato de Mo.
PM	Peso molecular o masa molar
PMA	Ácido fosfomolibdenico.
R:F.	Resina fosfórica
RMV12	Resina fosfónica de Mo
SP2:	Complejo de Mo_2S_7 - dietil ditiocarbamato
TBP	<i>True Boiling Point</i> Verdadero Punto de evaporación
VGO	Vacuum gas oil Gasóleo de vacío
VR	Residuos de vacío
Capítulo 4	
FDF	Función de distribución de frecuencia
MCILG	Mezclas de cinéticas de isoterma de Langmuir generalizadas
MCILUG	Mezclas de la cinética de la isoterma Langmuir uniformemente generalizadas
Capítulo 5	
NFD	<i>Numerical differentiation formulation</i> Fórmulas de diferenciación numérica
TBP	<i>True Boiling Point</i> Verdadero Punto de evaporación
TGA	Análisis termo gravimétrico
Capítulo 6	
ACS	<i>American Chemical Society</i>
Ar	Aromáticos
As	Asfaltenos
ASTM	American Society for the Testing of Materials
GO	Gasóleo
GOL	Gasóleo ligero
GOP	Gasóleo pesado
GOV	Gasóleo de vacío
HDS	Hidrodeshsulfuración
IBP	Punto de ebullición inicial
Re	Resinas
RV	Residuos de vacío

ÍNDICE SIMBÓLICO

Sa	Saturados
TBP	<i>True Boiling Point</i> Verdadero Punto de evaporación
TGA	Análisis termo gravimétrico
Capítulo 7	
TGA	Análisis termo gravimétrico
Apéndice A	
BDF	<i>Backward differences formulas</i> Formulas de diferenciación hacia atrás
NFD	<i>Numerical differentiation formulation</i> Fórmulas de diferenciación numérica

Índice de tablas

Capítulo 1		
Tabla 1.1	Clasificación de aceites crudos debido a su densidad API	1
Tabla 1.2	Algunas fracciones de petróleo	6
Tabla 1.3	Propiedades físicas de los crudos Istmo y Olmeca, y sus residuos	8
Tabla 1.4	Propiedades físicas del crudo Maya y su residuo residuos	8
Tabla 1.5	Evaluación ASSAY para el crudo Maya 1995	9
Tabla 1.6	Precios de Algunos Crudos en USD/barril	11
Tabla 1.7	Fracciones del crudo Maya e Istmo	12
Tabla 1.8	Incremento de la capacidad instalada en procesos de refinación, 2008-2017 en miles de barriles diarios	14
Tabla 1.9	Estimación de la capacidad adicional de procesos secundarios a partir de proyectos existentes	16
Tabla 1.10	Reservas mexicana de crudo MMBPD equivalentes	17
Capítulo 2		
Tabla 2.1	Usos y Razones de los procesos de Hidrotratamientos	21
Tabla 2.2	Procesos de hidrotratamiento	21
Tabla 2.3	Localización de la Hidrodesintegración	23
Tabla 2.4	Comparación entre diferentes tipos de reactores de hidropceso	24
Tabla 2.5	Composición de aromáticos polinucleares en residuos de aceite gas de vacío	49
Tabla 2.6	Fuerza relativa en catalizadores bifuncionales	55
Tabla 2.7	Características de la estructura de zeolitas	55
Capítulo 3		
Tabla 3.1	Hidroconversión usando diferentes metales	57
Tabla 3.2	Propiedades del residuo de vacío del crudo Belayium	59
Tabla 3.3	Efecto de la actividad del metal en productos de residuos de vacío del crudo Belayim	60
Tabla 3.4	Propiedades del residuo de vacío del crudo Safaniya	61
Tabla 3.5	Hidroconversión de residuos de vacío del crudo Safaniya, efecto de la naturaleza del metal	61
Tabla 3.6	Hidroconversión de residuos de vacío del crudo Safaniya. Efecto de metales asociados	62
Tabla 3.7	Propiedades del crudo Cold Lake	65
Tabla 3.8	Propiedades del producto de la hidrodesintegración del crudo Cold Lake	65
Tabla 3.9	Peso teórico de productos sólidos para la descomposición del AHM	67
Tabla 3.10	Otras potenciales especies involucradas en la descomposición del HMA	69
Tabla 3.11	Alimentación y productos del proceso VCC de residuos de vacío del crudo Árábigo pesado	82
Tabla 3.12	Alimentación y productos de la hidrodesintegración del residuo de vacío del crudo Cold Lake por la tecnología CANMET	83
Tabla 3.13	Productos de la tecnología CEST para residuos de vacío de distintos crudos	87
Tabla 3.14	Condiciones de operación para algunas tecnologías de hidrodesintegración en lechos dispersos	88
Capítulo 4		
Tabla 4.1	Relaciones termodinámicas para mezclas discretas y continuas	96-97
Tabla 4.2	Ejemplos de cinética irreversible	102
Tabla 4.3	Ecuaciones para reacciones reversibles	106
Capítulo 5		
Tabla 5.1	Funciones de Matlab usadas para resolver la ecuación integro diferencial	117
Tabla 5.2	Programa para resolver la ecuación diferencial del modelo de Laxminarasimhan	122

ÍNDICE INDICE DE TABLAS Y FIGURAS

Capítulo 6		
Tabla 6.1	Características experimentales del crudo Maya	125
Tabla 6.2	Datos para la calibración del TGA	127
Tabla 6.3	Técnicas de destilación de laboratorio	128
Tabla 6.4	Resultados experimentales	131
Tabla 6.5	Errores entre mediciones de productos para tiempos de 7.5, 17 y 24 horas.	141
Capítulo 7		
Tabla 7.1	Fracción de líquido normalizada y temperatura adimensional	150
Tabla 7.2	Parámetros de ajuste para el crudo maya.	159
Tabla 7.3	Matriz Hessiana y Gradiente para la suma de los cuadrados del error	160
Tabla 7.4	Concentraciones discretas experimentales y calculadas	160
Tabla 7.5	Masa inicial y final en la destilación simulada por el TGA	160
Tabla 7.6	Fracciones normalizada y real para algunos cortes de petróleo	165
Tabla 7.7	Intervalos de confianza para la suma de los cuadrados de los errores y parámetros de ajuste.	168
Tabla 7.7	Análisis de varianza	169
Tabla 7.8	Azufre total estimado y experimental	164
Tabla 7.9	Gravedad API estimado y experimental	173
Tabla 7.10	Azufre total estimado y experimental	174
Tabla 7.11	Gravedad API estimado y experimental	174
Tabla 7.12	Cantidad de líquidos sólidos y gases calculado y experimental.	176
Apéndice A		
Tabla A.1	Algunos nodos y pesos para la regla de cuadratura de Lobatto	190
Tabla A.2	Formula de Euler implícita y explícita	194
Tabla A.3	Parámetros para la formulación NDF	195

Índice de figuras

Capítulo 1		
Figura 1.1	Consumo de Energía Mundial en 2008	2
Figura 1.2	Consumo de Energía en el Mundo de 1965 a 2008	3
Figura 1.3	Producción Mundial de Crudo 1965 a 2008	3
Figura 1.4	Esquema de una refinería típica	7
Figura 1.5	Tendencia en la producción mexicana de Crudo	10
Figura 1.6	Producción de Crudo en México de 1938 a 2008	11
Figura 1.7	Comparación de fracciones entre crudo Maya e Istmo	13
Figura 1.8	Molécula hipotética molécula de asfalteno	14
Figura 1.9	Capacidad instalada en el SNR por tipo de proceso, 2008 y 2017 en miles de barriles diarios	15
Figura 1.10	Capacidad adicional de destilación y de los proyectos puestos en marcha para el crudo	16
Figura 1.11	Perspectivas en la calidad global de crudo	17
Capítulo 2		
Figura 2.1	Diagrama de flujo de zona de reacción para el proceso de hidrotratamiento	22
Figura 2.2	Diagrama de flujo de zona de fraccionamiento para el proceso de hidrotratamiento	22
Figura 2.3	Proceso de hidrodeseintegración con dos etapas reactivas	26
Figura 2.4	Proceso de hidrodeseintegración con etapas reactivas en serie	26
Figura 2.5	Proceso hidrodeseintegración con etapa reactiva simple	27
Figura 2.6	Típico reactor de lecho fijo con varias camas catalíticas y sistemas de apagado	28
Figura 2.7	Reactor de combustible ó <i>Bunker reactor</i>	30
Figura 2.8	Reactor para el proceso H-Oil	32
Figura 2.9	Reactor para el proceso LC-Fining	33
Figura 2.10	Reacciones típicas en los hidroprocesos	34-35
Figura 2.11	Distribución de productos para la hidrodeseintegración del	37-38

ÍNDICE INDICE DE TABLAS Y FIGURAS

	hexadecano con catalizador de Pt con alta actividad hidrogenante	
Figura 2.12	Comparación entre productos de la hidrodeseintegración de hexadecano y la desintegración catalítica de hexadeceno	38
Figura 2.13	Esquema de reacción típico en la hidrodeseintegración de n-parafinas	40
Figura 2.14	Mecanismos de Isomerización	41
Figura 2.15	Mecanismos para el rompimiento β	41
Figura 2.16	Mecanismo de abertura directa del anillo del metilciclopentano vía no clásico mecanismo de carbocación	42
Figura 2.17	Mecanismo de partición de grupos alquilo para el tetrametilciclohexano	43
Figura 2.18	Distribución de productos obtenidos a partir da la hidrodeseintegración del n-decilbenceno a 288°C y 82 atm	44
Figura 2.19	Distribución de productos obtenidos a partir de la hidrodeseintegración del hexametilbenceno a 349°C y 14 atm	44
Figura 2.20	Mecanismo de crecimiento de filamentos de carbono	46
Figura 2.21	Crecimiento de capas de carbono	47
Figura 2.22	Pasos elementales en las reacciones vía radical que participan en el crecimiento de coque	48
Figura 2.23	Esquema de reacción para la formación de aromáticos polinucleares pesados	50
Figura 2.24	Reacciones de hidrodeseulfuración	51
Figura. 2.25	Reacciones de hidrodese nitrogenación	53
Figura 2.26	Reacciones de desoxigenación, desmetalización y deshalogenación	54
Figura 2.27	Tipos de catalizadores bifuncionales	55
Capítulo 3		
Figura 3.1	Efecto de la actividad del metal en el comportamiento de la hidrodeseintegración para el residuos de vacío del crudo Belayim	59
Figura 3.2	Actividad en la hidrodeseulfuración con diferentes precursores de Mo. Efecto del segundo metal para el residuo de vacío del crudo Belayim	63
Figura 3.3	Efecto de la actividad a distintos grupos unidos al Mo sobre la hidrodeseintegración para el residuo de vacío del crudo Belayim	64
Figura 3.4	Análisis TGA del AHM en atmosfera inerte	68
Figura 3.5	Estabilidad del MoO _x en una atmosfera de hidrogeno y agua a 598K	68
Figura 3.6	Diagrama isotérmico de predominaría de especies de Mo para una atmosfera de C-O-H-NS variando el vapor de agua, la presión parcial del sulfuro de hidrogeno a partir de las condiciones: C _(s) actividad =1, p(H ₂)=34 atm (500psi), p(N ₂)=1atm y T=573K	69
Figura 3.7	Efecto de la concentración de molibdeno en la producción de destilado a distintas condiciones, a) 8 MPa de hidrogeno, b) 16 MPa hidrogeno	70
Figura 3.8	Efecto de la concentración de molibdeno en la formación de coque a distintas condiciones, a) 8 MPa de hidrogeno, b) 16 MPa hidrogeno	70
Figura 3.9	. Efecto de la concentración de Mo y presión de hidrogeno en la desmetalización de residuo de vacío del crudo Belayim	72
Figura 3.10	Efecto de la concentración de Mo y presión de hidrogeno en la desulfuración de residuo de vacío del crudo Belayim	72
Figura 3.11	Reacción en procesos de lecho disperso para el mejoramiento de crudo pesado	74
Figura 3.12	Mecanismo del proceso <i>M-coke</i>	74
Figura 3.13	Formulación de Horiuti-Polanyi para el mecanismo del estado semi-hidrogenado, migración de doble enlace, isomerización cis-trans e intercambio de deuterio	77
Figura 3.14	Mecanismo de hidrogenólisis de enlaces C-C	78
Figura 3.15	Posible mecanismo de desulfuración para el benzotiofeno	79
Figura 3.16	Proceso Bergius Pier	80
Figura 3.17	Esquema general para procesos de hidrodeintegración con reactores de lecho disperso	80

ÍNDICE INDICE DE TABLAS Y FIGURAS

Figura 3.18	Proceso de VCC	81
Figura 3.19	Proceso CANMET	82
Figura 3.20	Asociación entre partículas de catalizador y largas moléculas de asfáltenos	85
Figura 3.21	Proceso <i>EniTechnologie</i>	86
Capítulo 4		
Figura 4.1	Diagrama de coordenadas i , k_i y c_i	97
Figura 4.2	Mapeo uno a uno entre mezcla discreta y mezcla continua	99
Capítulo 5		
Figura 5.1	Función de distribución de interacción entre especies para distintas especies generadoras	114
Figura 5.2	Esquema básico de solución	116
Figura 5.3	Curva de destilación simulada para el crudo Maya	120
Capítulo 6		
Figura 6.1	Arreglo para la hidrodeseintegración	126
Figura 6.2	Curva de calibración del TGA	127
Figura 6.3	Curvas de destilación para crudo, carga y productos, con temperatura no corregida	132
Figura 6.4	Curvas de destilación para crudo, carga y productos, con temperatura corregida	133
Figura 6.5	Cantidad de gas, líquido y sólido formado durante la reacción	134
Figura 6.6	Productos de la hidrodeseintegración	135
Figura 6.7	Conversión de residuos de vacío	136
Figura 6.8	Gravedad API de productos de hidrodeseintegración	137
Figura 6.9	Hidrodeseulfuración	138
Figura 6.10	Variaciones en la medición de productos a tiempos largos	140
Figura 6.11	Modelo estructural de una micela de un petróleo crudo	142
Figura 6.12	Selectividad total de productos ligeros	143
Figura 6.13	Rendimiento de productos líquidos ligeros	144
Capítulo 7		
Figura 7.1	Fracción líquida normalizada contra temperatura adimensional	151
Figura 7.2	Variación de k con respecto α con $k_{max}=0.5h^{-1}$	152
Figura 7.3	Variación de k con respecto k_{max} con $\alpha=0.5$	152
Figura 7.4	Variación de $c(k,0)$ con respecto α con $k_{max}=0.5h^{-1}$	153
Figura 7.5	Variación de $c(k,0)$ con respecto k_{max} con $\alpha=0.5$	153
Figura 7.6	Variación de la curva de destilación normalizada con respecto a k_{max}	154
Figura 7.7	Variación de la curva de destilación normalizada con respecto a α	155
Figura 7.8	Variación de la curva de destilación normalizada con respecto a δ	156
Figura 7.9	Variación de la curva de destilación normalizada con respecto a a_0	157
Figura 7.10	Variación de la curva de destilación normalizada con respecto a a_1	158
Figura 7.11	Resultados obtenidos a partir del modelo y datos experimentales, para la fracción de líquido normalizada	161
Figura 7.12	Resultados obtenidos a partir del modelo y datos experimentales, para la fracción de líquido	162
Figura 7.13	Residuos de carbón	163
Figura 7.14	Fracción líquida calculada a partir de la estimación de los residuos de carbón	164
Figura 7.15	Residuales contra número de datos	166
Figura 7.16	Fracción acumulada normalizada experimental contra calculada	167
Figura 7.17	Azufre total estimado y experimental	174
Figura 7.18	Gravedad API estimado y experimental	175
Figura 7.19	Cantidad de líquido, sólido y gas calculada y experimental	176
Apéndice A		
Figura A.1	. Diferentes tipos de interpolaciones	186

Objetivo principal

Desarrollar un modelo cinético basado en el método de mezclas continuas capaz de describir las reacciones de hidrodeseintegración de crudo Maya en sistemas de lecho disperso.

Objetivos particulares

1. Desarrollar un modelo matemático basado en el método de mezclas continuas para predecir el cambio en las curvas de destilación debido a la hidrodeseintegración de crudo Maya
2. Desarrollar un modelo capaz de estimar la cantidad de sólidos, gases y líquidos producidos en la reacción de hidrodeseintegración.
3. Desarrollar un modelo para predecir propiedades tales como la gravedad API y la cantidad de azufre total, en los productos de la hidrodeseintegración.

Resumen

En la actualidad la mayoría de crudo que México produce es de tipo pesado (Maya) y muchas de sus refinerías no tienen la capacidad para procesarlo por lo que éste es exportado y posteriormente los productos derivados son importados, esto implica una pérdida debido al valor agregado de los productos. Debido a que un crudo pesado tiene compuestos de gran tamaño y un índice alto de azufre; son necesarios procesos de mejoramiento que disminuyan la cantidad de azufre presente y aumenten el número de compuestos ligeros dentro del crudo. La necesidad de eliminar el azufre es debido a las nuevas políticas ambientales que reducen el índice de azufre liberado a la atmósfera, mientras que el aumento de fracciones ligeras en el crudo es necesario para obtener mayor cantidad de gasolinas y otros energéticos. Existen diversas tecnologías que pueden ser usadas para el mejoramiento del crudo, recientemente se ha propuesto el uso de lechos catalíticos en fase dispersa capaz de procesar crudos pesados. Es este nuevo sistema el que se propone modelar en el presente trabajo a partir de datos obtenidos en el laboratorio. La importancia de un estudio cinético y de un modelo radica en la capacidad de predecir el comportamiento de sistemas particulares, en este caso la hidrodeseintegración de crudo Maya, y de esta manera establecer las condiciones más factibles para el mejoramiento de crudos pesados.

El presente trabajo está enfocado en el modelado matemático de la cinética para la hidrodeseintegración de crudo Maya. En un reactor por lotes se realizó la reacción de hidrodeseintegración de crudo Maya a condiciones de 400°C y 800 psi de H₂ a distintos tiempos de reacción. Se utilizó heptamolibdato de amonio penta-hidratado como precursor del catalizador a concentraciones de 1000 ppm, el catalizador fue activado *in-situ*. El modelo utilizado es el propuesto por Laxminarasimhan et al. (1996), el cual se basa en la teoría de mezclas continuas. Adicionalmente, se proponen métodos basados en el método de mezclas continuas, para predecir la gravedad API y la cantidad de azufre total. Estas propiedades tienen un enorme interés a nivel industrial ya que son indicativos de la calidad de los crudos.

Estructura de tesis

El presente trabajo esta dividido principalmente en dos partes. La primera parte constituye los conceptos teóricos en los que se basa este trabajo. La primera parte abarca del capítulo 1 al 4 mientras que la segunda parte del 5 al 8. En la segunda parte se describe el desarrollo experimental y los modelos usados para predecir el comportamiento del sistema.

El capítulo 1 tiene como objetivo es presentar el problema que existe en México en el mudo debido a que existe una mayor tendencia a producción de crudo presado, así como presentan algunos conceptos fundamentales referentes al petróleo y a su refinación. En el capítulo 2 se habla sobre la química de la hidrodesintegración así como las principales características y tipos de procesos. El capítulo 3 está dedicado a la tecnología de lecho catalítico disperso, en donde se estudia con mayor detenimiento este tipo de tecnología. En el capítulo 4 se introduce a la teoría de mezclas continuas la cual es fundamental para entender los conceptos teóricos en que se basa el modelo presentado en este trabajo. En el capítulo 5 se presenta el modelo usado para el ajuste de resultados experimentales y las bases de los algoritmos para la solución del modelo. El capítulo 6 esta dedicado al desarrollo y discusión experimental. En el capítulos 7 se reportan los resultados obtenidos a partir del ajuste del modelo presentado en el capítulo 5, así su como el análisis de regresión y modelos propuestos para la estimación de gravedad API y cantidad de azufre total. En los capítulos 6 y 7 se proporcionan conclusiones en cada capítulo, las cuales son conjuntadas en el capítulo 8. En el apéndice A se da un resumen de los métodos numéricos usados y en el apéndice B se proporciona los algoritmos codificados para la solución del modelo.

CAPITULO 1

Introducción

En este capítulo se mencionan algunos aspectos generales sobre los crudos pesados y se habla de la importancia de los Procesos de mejoramiento de crudos pesados. Entre estos Procesos podemos mencionar la hidrodesintegración catalítica, la desintegración catalítica, la reducción de viscosidad y el hidrotreatamientos. Estos procesos son primordiales para los países que producen crudo pesado, el cual tiene que ser mejorado para obtener un mayor valor económico.

1.1 Generalidades

La palabra petróleo proviene del latín *petra* y *oleum*, y significa aceite de roca. El petróleo es una compleja mezcla de compuestos orgánicos que se produce en rocas sedimentarias, en forma de gases (gas natural), líquidos (aceite crudo), semisólidos y sólidos (asfaltenos). Los hidrocarburos presentes en el petróleo pueden variar desde compuestos pequeños como metano con un átomo de carbono, hasta compuestos con 300 o más átomos de carbono. Además, los compuestos presentes pueden contener cantidades importantes de nitrógeno, oxígeno, azufre y metales como vanadio, níquel y cobre.

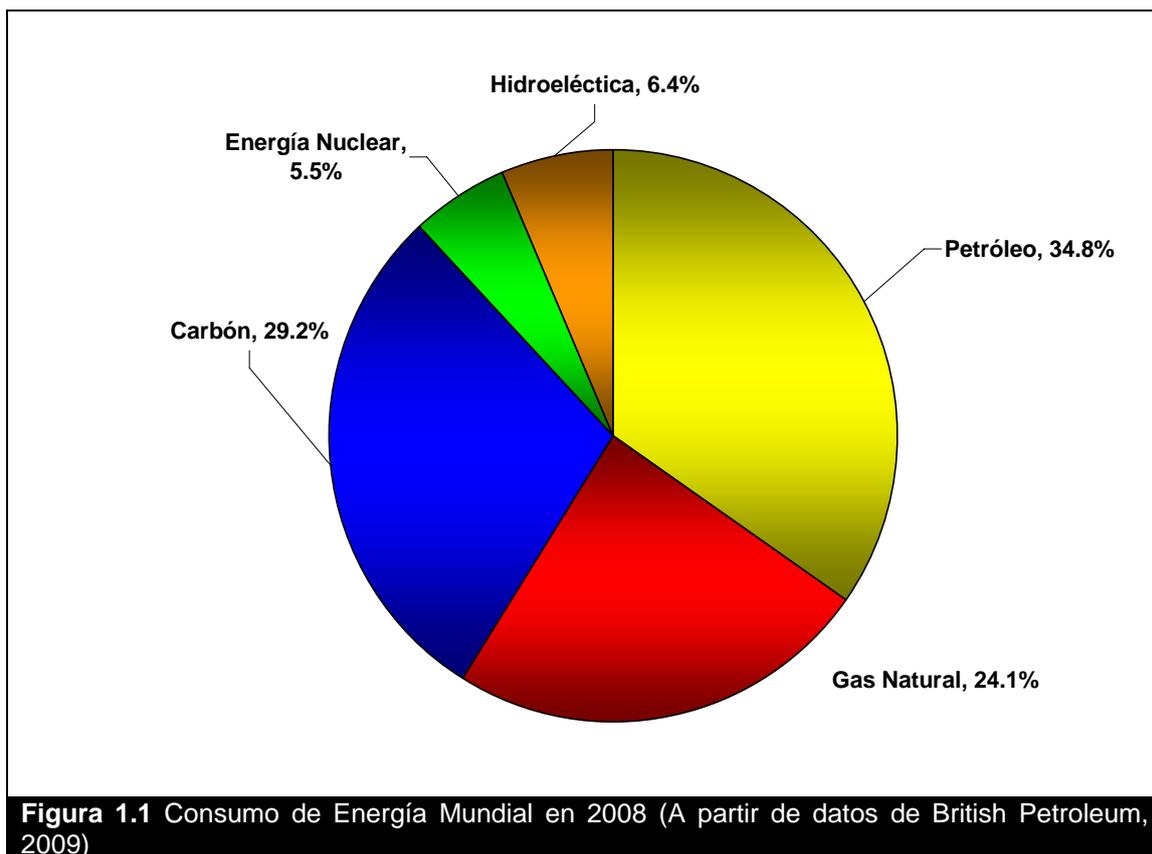
Se puede clasificar al aceite crudo en ligero, medio, pesado o extrapesado, de acuerdo con su densidad medida en la escala de *American Petroleum Institute* (API), en la tabla 1.1 se presenta esta la clasificación y los valores de densidad API correspondiente.

Tabla 1.1 Clasificación de aceites crudos debido a su densidad API (Speight y Heinemann, 2007)

Clasificación	API
Ligero	>31.1°
Mediano	31.1° a 22.3°
Pesado	22.3° a 10°
Extrapesado	<10°

CAPITULO 1. INTRODUCCIÓN

Los combustibles derivados del petróleo aportan más de la mitad del suministro total de energía en el mundo. En el año de 2008 la British Petroleum (2009) reportó que la energía total consumida en el mundo fue 11,295 toneladas equivalentes de petróleo, de las cuales 3,928 toneladas fueron de petróleo y 2,726 toneladas de gas natural, lo cual equivale a un 34.8% y 24.1% del consumo total. En el estudio de la British Petroleum (2009) se considera al carbón, la energía hidroeléctrica y la energía nuclear como las fuentes de energía alternativas. En la figura 1.1 se muestra gráficamente los porcentajes reportados por la British Petroleum (2009).



En las figuras 1.2 y 1.3 se aprecia que el consumo de energía se está incrementado en todos los países y con ella la producción mundial de crudo. La gasolina, querosina y diesel proporcionan el combustible para los automóviles, tractores, camiones y aviones. Por otro lado, se usan aceites combustibles (o combustóleo) y gas natural para calentar casas y edificios comerciales, así como para generar electricidad. Además, a partir del petróleo se obtienen materias primas usadas para la fabricación de fibras sintéticas, plásticos, pinturas, fertilizantes, insecticidas, jabones, y el caucho sintético, por mencionar sólo algunos usos. Está claro que el petróleo como una fuente de materia prima es imprescindible para el funcionamiento de las industrias modernas y es uno de los pilares de la estructura económica que nos rige.

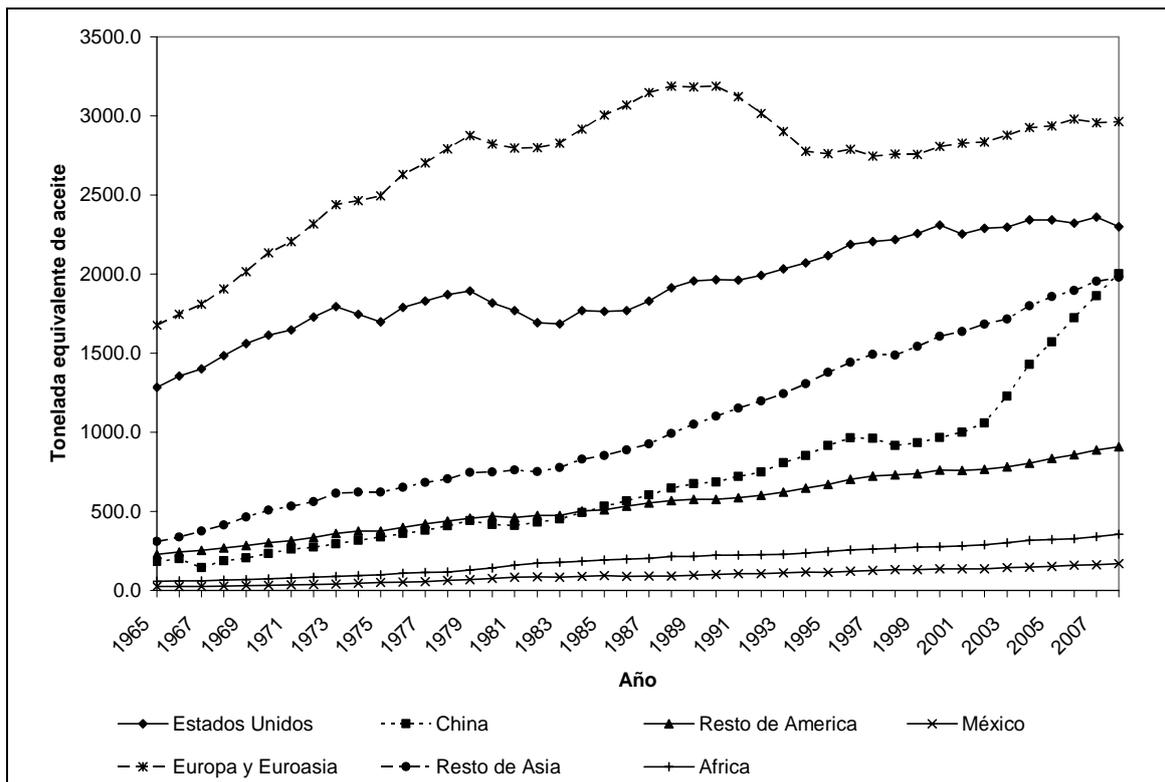


Figura 1.2 Consumo de Energía en el Mundo de 1965 a 2008 (Datos de British Petroleum, 2009)

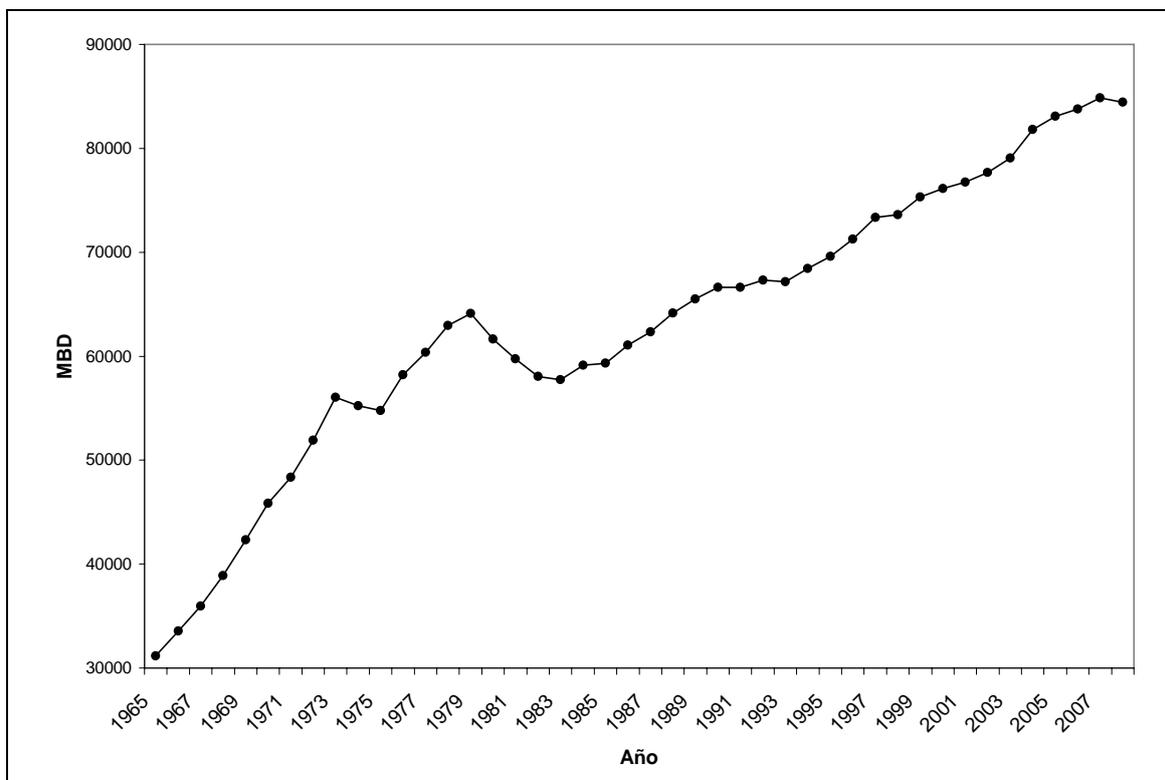


Figura 1.3 Producción Mundial de Crudo 1965 a 2008 (Datos de British Petroleum, 2009)

Los principales usos de los productos que se obtienen en la industria de la refinación son:

1. Combustibles específicos para transportes, industria, generación eléctrica y uso doméstico.
 - La gasolina utilizada en los motores de combustión interna de automóviles principalmente.
 - El combustóleo se utiliza en las grandes plantas termoeléctricas y en las calderas de los buques
 - El diesel se utiliza, fundamentalmente, como combustible en el parque vehicular equipado con motores diseñados para combustible diesel. Por ejemplo camiones de carga de servicio ligero y pesado, autobuses de servicio urbano y de transporte foráneo, locomotoras, embarcaciones, maquinaria agrícola, industrial y de la construcción.
 - El gasavión se utiliza en aviones con motores del ciclo Otto, esto es, motores con ignición por chispa eléctrica (*spark-ignition engine*) y especificaciones más estrictas.
 - La turbosina se utiliza como combustible para motores de avión de turbina.
2. Productos especiales.
 - Lubricantes: Se utilizan ampliamente en automóviles y camiones, ferrocarriles, barcos, aviones, maquinaria de construcción, agrícola, en plantas de cemento, cal, ingenios azucareros, minería, perforación de pozos petroleros, industria alimenticia, del vidrio, textil, de máquinas herramientas, papel, hule, etcétera.
 - Parafinas: Tienen una gran variedad de usos, según su calidad. En México se usan en la fabricación de velas y veladoras, papel encerado y empaques, tasas de papel, grasas para calzado, tableros de madera, industria alimenticia, crayones, apresto textil, adhesivos, emulsiones, leños, tintas, etcétera.
 - Asfaltos: Se utilizan en la pavimentación de carreteras, calles, aeropuertos, estacionamientos, etcétera. Se utilizan principalmente en impermeabilizaciones y aplicaciones industriales como recubrimiento de canales de riego, tubería, base de pinturas, tintas, selladores, antioxidantes, cementos plásticos, etc.
 - Productos de uso industrial: El gas nafta originalmente se desarrolló para utilizarse en el lavado en seco en tintorerías. Además se usa en la limpieza y desengrasado de metales y como solvente industrial. El gasolvente se usa como adelgazador de pinturas (“thinner”), barnices y extendedor de lacas. Se utiliza también en la fabricación de adhesivos, cementos para hule, pesticidas, productos farmacéuticos, tintas para imprenta y textiles, ceras, desengrasador y limpiador de metales. La citrolina se utiliza básicamente, en aspersiones agrícolas, como insecticida y fungicida (control de la mosca prieta de los cítricos, árboles frutales y ornamentales, chamusco del plátano, etcétera).
3. Materias primas para la industria petroquímica básica.
 - a) Naftas:

- Tolueno. Se utiliza en la fabricación de explosivos (dinamita), colorantes, preservativos para alimentos, en desinfectantes, como disolvente de múltiples compuestos y diversas aplicaciones en los procesos químicos.
 - Benceno. Se utiliza en la fabricación de pinturas, barnices, caucho, tintes, impermeabilizantes, insecticidas, detergentes sintéticos, medicinas y productos químicos.
 - Xilenos. Se usan como disolventes, en síntesis orgánicas (vitaminas, compuestos ftálicos, colorantes, etc.), en insecticidas y en algunos combustibles.
- b) Propano
- Se licua con cierta facilidad comprimiéndolo por lo cual se utiliza solo o mezclado con el butano para formar el gas licuado del petróleo, ampliamente usado como combustible, principalmente doméstico; también se utiliza en el proceso de desasfaltado de lubricantes básicos y aceites residuales, como materia prima petroquímica en la obtención del etileno y propileno, como refrigerante industrial, propulsor para aerosoles, etcétera.

1.2 Refinación del Petróleo

El petróleo que se extrae del subsuelo es enviado a las refinerías para ser procesado y convertido en productos de mayor utilidad. En la figura 1.4 se muestra el esquema general de una refinería típica. Los procesos de refinación generalmente pueden ser divididos en tres grupos: (1) los de separación, (2) los de conversión y (3) los de terminado. La separación es un proceso físico donde los compuestos son separados por diferentes técnicas. El proceso de separación más importante es la destilación. En la destilación los compuestos son separados debido a la diferencia en sus puntos de ebullición. El proceso de conversión consiste en cambios químicos que ocurren con los hidrocarburos dentro de reactores químicos. El propósito de las reacciones que se llevan a cabo es convertir los hidrocarburos de un tipo a otro. En el terminado se lleva a cabo la purificación de varios productos que son llevados por procesos como los hidrotratamientos en donde a las fracciones del petróleo se les son removidas impurezas, estos procesos son discutidos en el siguiente capítulo.

Después de pasar por los desaladores en una refinería, el aceite crudo entra en una columna de destilación atmosférica. Los compuestos presentes en un crudo tiene puntos de ebullición que van de -160°C (el punto de ebullición del metano) a más de 600°C (1100°F que es el punto de ebullición de compuestos pesados en el aceite crudo). Sin embargo, los enlaces carbono-carbono de los hidrocarburos se fragmentan a temperaturas cercanas a los 350°C (660°F). Este proceso es llamado desintegración y no es deseable durante la destilación ya que cambia la estructura de los hidrocarburos. Por esta razón, la columna de destilación atmosférica no se opera por encima de esta temperatura y los compuestos que tienen puntos de ebullición superiores a los 350°C constituyen en su conjunto el residuo atmosférico y son enviados a una columna de destilación a vacío. La presión en una columna de destilación a vacío va de los 50 a los 100 mm Hg, con lo cual se consigue que los hidrocarburos se evaporen a menores temperaturas. El producto más ligero de una columna atmosférica es una mezcla de metano y etano (principalmente etano), la cual

CAPITULO 1. INTRODUCCIÓN

tiene un rango de temperaturas de ebullición de -180°C a -80°C (-260°F a -40°F) que corresponde a los puntos de ebullición del metano y etano. Esta mezcla es conocida como gas combustible. Durante la destilación un crudo es separado en una serie de fracciones de petróleo donde cada fracción es una mezcla de un número limitado de compuestos con un rango específico de puntos de ebullición. Las fracciones con puntos de ebullición más elevados contienen números mayores de compuestos

Todas las fracciones de una columna de destilación tienen un intervalo de puntos de ebullición conocido, exceptuando al residuo ya que el punto superior de ebullición normalmente no se conoce. El residuo atmosférico tiene compuestos con número de carbonos mayor a 25, mientras el residuo del vacío tiene compuestos con números de carbono mayor a 50 ($\text{PM} > 800$). En la tabla 1.2 se listan algunas fracciones de petróleo y se muestran los intervalos de puntos de ebullición y los números de carbonos correspondientes. Estos valores son aproximados y pueden variar de una refinería a otra.

Por lo que respecta a los procesos de conversión y de terminado, baste decir a modo de ejemplo que uno de los procesos más importantes en las refinerías modernas es la desintegración catalítica, proceso en el cual se convierten los hidrocarburos pesados en hidrocarburos más ligeros con mayor valor económico. Otros tipos de reacciones como isomerización o alquilación son usadas para generar gasolinas con alto número de octanaje constituyen también transformaciones de gran relevancia.

Tabla 1.2 Algunas fracciones de petróleo (Riazi, 2005)

Fracción	Aproximado numero de carbonos	Aproximado rango de punto de ebullición ($^{\circ}\text{C}$)
Gases Ligeros	$\text{C}_2\text{-C}_4$	-90 a 1
Gasolinas (Ligeras y pesadas)	$\text{C}_4\text{-C}_{10}$	-1 a 200
Naftas (ligeras y pesadas)	$\text{C}_4\text{-C}_{11}$	-1 a 205
Turbosina	$\text{C}_9\text{-C}_{14}$	150 a 255
Querosina	$\text{C}_{11}\text{-C}_{14}$	205 a 255
Diesel	$\text{C}_{11}\text{-C}_{16}$	205 a 290
Gasóleo ligero	$\text{C}_{14}\text{-C}_{18}$	255 a 315
Gasóleo pesado	$\text{C}_{18}\text{-C}_{28}$	315 a 425
Cera	$\text{C}_{18}\text{-C}_{36}$	315 a 500
Aceites Lubricantes	$>\text{C}_{25}$	>400
Gasóleo de vacío	$\text{C}_{28}\text{-C}_{55}$	425 a 600
Residuos	$>\text{C}_{55}$	>600

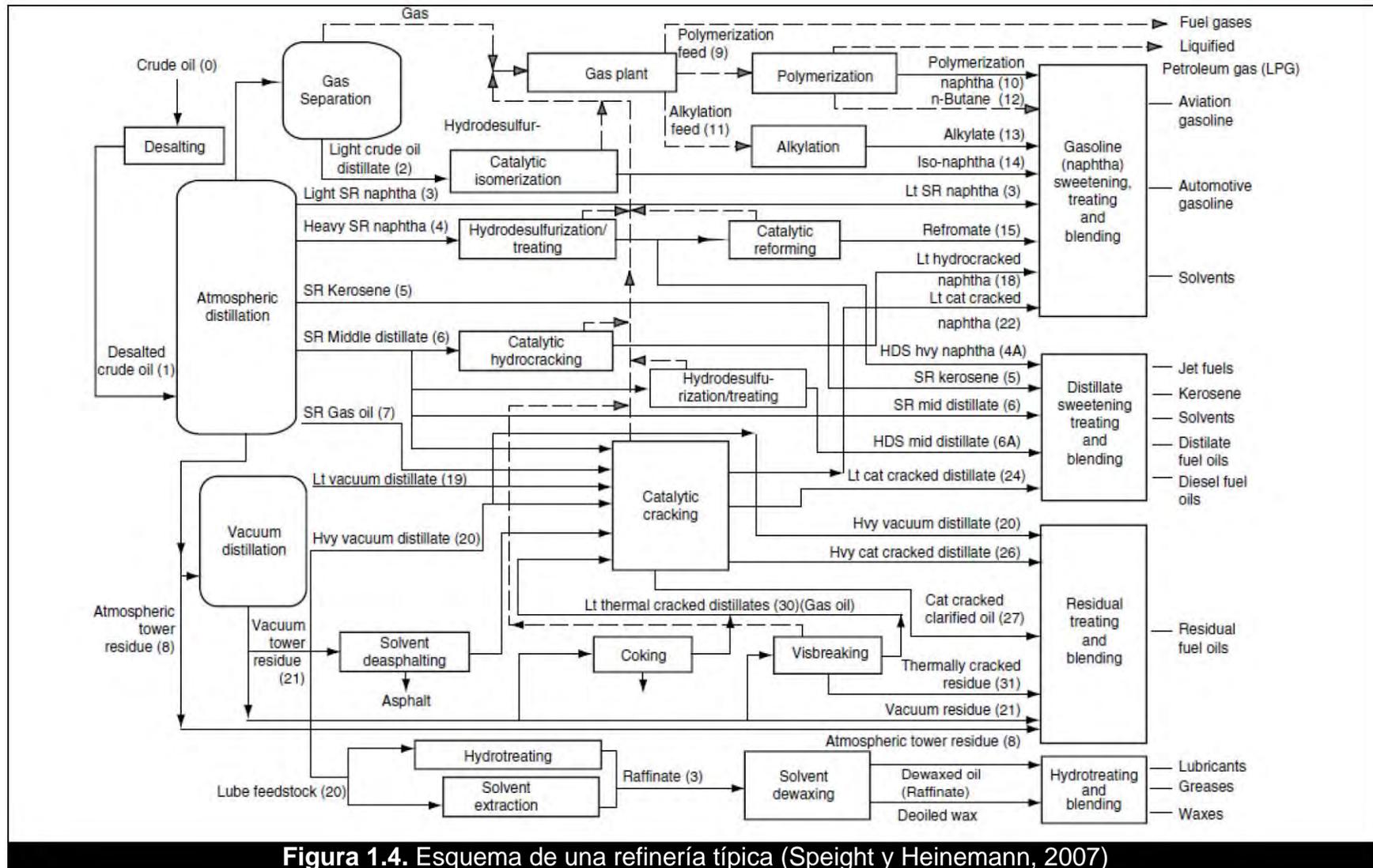


Figura 1.4. Esquema de una refinería típica (Speight y Heinemann, 2007)

CAPITULO 1. INTRODUCCIÓN

1.3 Características del petróleo mexicano

México produce tres diferentes crudos: Olmeca (superligero), Istmo (ligero) y Maya (pesado), Sus principales propiedades son mostradas en las tablas 1.3, 1.4 y 1.5.

Tabla 1.3 Propiedades físicas de los crudos Istmo y Olmeca, y sus residuos (Ancheyta y Speight, 2007)

Propiedad	Istmo			Olmeca		
	Base	AR 343°C+	VR 538°C+	Base	AR 343°C+	VR 538°C
API	33.3	15.64	8.36	39.4	17.18	10.45
S, %peso	1.8	2.38	3.14	0.93	2	2.78
N, %peso	0.14	0.26	0.48	0.51	0.18	0.36
Ni+V ppm en peso	99.7	121.89	299.68	10.44	27.8	84.54
Asfaltenos %peso (ins. nC ₇)	3.06	5.91	14.2	0.41	1.11	3.33
CCR, %peso	4.13	8	19.5	2.22	5.9	17.9

Tabla 1.4 Propiedades físicas del crudo Maya y su residuo residuos (Ancheyta y Speight, 2007)

Propiedad	Base	AR 345°C+	VR 543°C+
API	21.31	7.14	1.43
Densidad, 20°/4°C	0.9232	1.0177	1.0615
S, %peso	3.52	4.60	5.7
N, %peso	0.32	5086	6591
Ni, %peso	49.5	86.61	127
V, %peso	273.0	488.96	684
Asfaltenos %peso (ins. nC ₇)	12.7	17.74	26.3
Carbón Ramsbottom, %peso	10.87	17.66	26.21
Destilación por la norma ASTM D-1160			
Destilados (vol%)	Temperatura (°C)		
IBP/5	19	340	-
10	131	410	-
20	201	454	-
30	273	497	-
40	352	-	-
50	430	-	-
60	509	-	-
70	586	-	-

CAPITULO 1. INTRODUCCIÓN

Tabla 1.5 Evaluación ASSAY para el crudo Maya 1995 (Instituto Mexicano del Petróleo, 1995)		
Propiedades	Método	Resultados
Peso específico @60/60°F	ASTM-D-1298	0.9214
Gravedad API	ASTM-D-287	22.07
Azufre total %Peso	ASTM-D-4294	3.6
Presión de vapor Reid. lb/pulg ²	ASTM-D-323	5.58
Viscosidad, cSt/SSU@		
15.6°C	ASTM-D-445	644.62/1444
21.1°C	ASTM-D-445	203.19/940
25.0°C	ASTM-D-445	155/718
Factor de caracterización KUOP	UOP-375	11.70
Temperatura de Ecurrimiento °C	ASTM-D-97	-36
Nitrógeno Total, ppm	ASTM-D-4629	3,410
Nitrógeno Básico, ppm	UOP-313	1,125
Carbón Conradson, %Peso	ASTM-D-189	10.64
Carbón Ramsbottom, %Peso	ASTM-D-524	10.64
Agua por destilación, %Vol	ASTM-D-4006	<0.05
Agua y sedimentos, %Vol	ASTM-D-4007	0.05
Sedimentos por extracción, %Vol	ASTM-D-473	0.16
Acidez, mg KOH/g	ASTM-D-474	0.19
Metales ppm		
Fe/Cu	IMP-SA-AA-018	0.92/0.50
Ni/V	IMP-SA-AA-018	56.7/271.4
Ca/Mg	IMP-SA-AA-018	7.17/0.54
Contenido De sal, lb/1000 Bls	ASTM-D-3230	16.75
Contenido de H ₂ S, ppm	UOP-163	103
Insolubles en nC ₅ , %Peso	ASTM-D-2007	16.20
Insolubles en nC ₇ %Peso	ASTM-D-2007	13.46
Poder calorífico		
Neto BTU/lb	ASTM-D-240	16,842
Bruto BTU/lb	ASTM-D-240	17,754
Azufre mercaptanico, ppm	UOP-163	197

Como se aprecia en la figura 1.5, y de acuerdo a los datos reportados por PEMEX (2009) al inicio del 2009, la producción del crudo Olmeca es ahora casi despreciable. En el año de 2002 la producción de crudo superligero cayó un 66.7% con respecto al año de 2001, mientras la producción del Istmo se incremento 28.53% en ese año para satisfacer la demanda de crudo, y la producción de crudo maya se incremento en 8.85%. La disminución en este año de producción de crudo Olmeca trajo consigo el incremento en la producción de crudo pesado. En el periodo 2002-2008 la producción de crudo pesado, ligero y superligero presentó variaciones con un promedio de producción de 69.0%, 25.7% y 5.3% respectivamente. En el cuarto trimestre del 2009 la producción de crudo Maya fue de 57% la cual disminuyo con respecto al mismo periodo del año 2008 (62%) (PEMEX, 2009, PEMEX, 2010). Como se aprecia en la figura 1.5 la producción de crudo pesado se incrementó de 1994 a 2004. A partir de ese año su producción ha estado decreciendo debido a que las reservas mexicanas han estado disminuyendo.

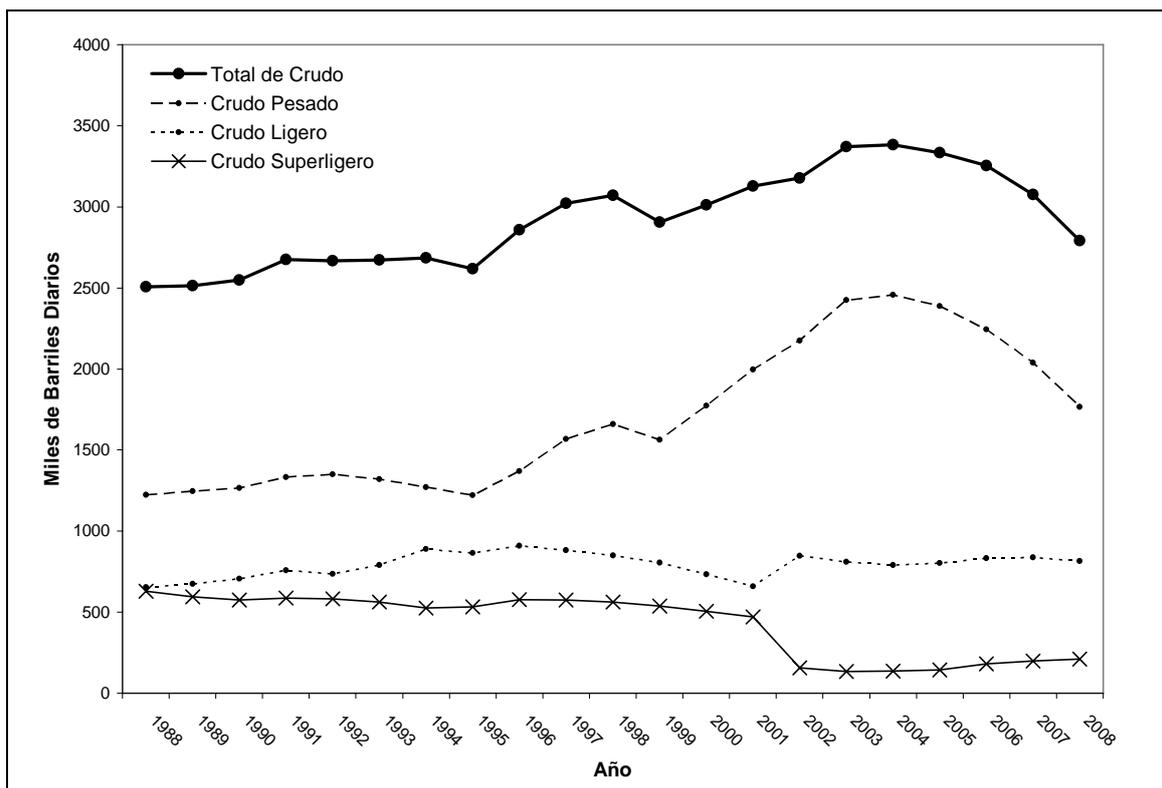


Figura 1.5 Tendencia en la producción mexicana de Crudo (Datos de PEMEX, 2009)

En la actualidad, el crudo Maya es el que más se produce en México, por lo que la mayoría de los trabajos de investigación se orientan a los problemas presentados en la refinación de este crudo. En promedio, PEMEX exporta el 87% del crudo pesado extraído, el resto es ligero y extra-ligero. De acuerdo a los resultados financieros del cuarto trimestre del 2009 (PEMEX, 2010a, PEMEX, 2010b), se exportó a los Estados Unidos el 84% del aceite crudo total exportado, mientras que 16% restante se exportó a Europa (9%), al lejano oriente (5%), y el resto de America (2%). Del total exportado (1,249MBD) el 83% fue crudo pesado.

Aunque PEMEX ha producido una gran cantidad de crudo en los últimos años con referencia a toda su vida como empresa, la tendencia de producir crudos mas pesados indica que PEMEX tiene que desarrollar tecnologías de mejoramiento de crudo para incrementar el valor económico de su petróleo obtenido en nuestro país. En la figura 1.6 se muestra la producción total de crudo a lo largo de la vida de PEMEX hasta el 2008.

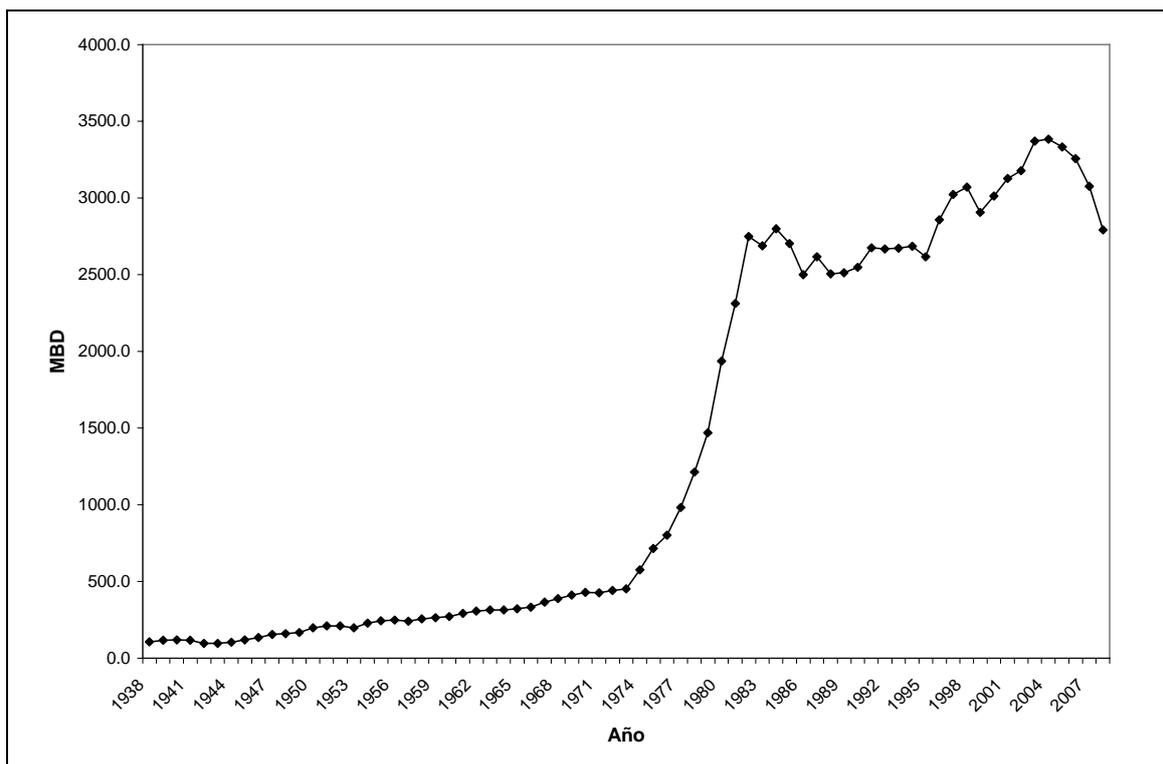


Figura 1.6 Producción de Crudo en México de 1938 a 2008 (Basado en los datos de PEMEX 2009, PEMEX 1998, PEMEX 1988)

En la tabla 1.6 se muestra una lista de precios para crudos de diferente composición y origen. Como se aprecia en esta tabla, un crudo pesado (con baja densidad API), implica un menor precio de crudo por barril. En el 2008 el precio promedio del crudo Maya fue de 84.39 dólares americanos por barril, en comparación con un crudo de mayor API, por ejemplo el Istmo tuvo un precio promedio por barril en el mismo año de 95.22 dólares americanos, el cual difiere 10.73 dólares por barril con respecto al crudo Maya; la diferencia puede no ser muy grande, sin embargo considerando los volúmenes producidos y exportados, las diferencia en ganancias puede llegar a ser enorme.

Tabla 1.6 Precios de Algunos Crudos en USD/barril (OPEC, 2008)								
País	México	Arabia Saudita	Kuwait	México	Arabia Saudita	Irán	Noruega	Libia
Crudo	Maya	Pesado	Kuwait	Istmo	Ligero	Ligero	Ekofisk	Brega
API ^a	22.07	27.9	31.2	33.3	33.4	33.5	36.3	40.4
Azufre, %peso ^a	3.52	2.85	2.5	1.8	1.79	1.4	0.21	0.21
1999	14.52	16.44	16.75	17.29	17.45	17.25	17.93	18.08
2000	22.87	25.25	25.78	27.8	26.81	26.75	28.42	28.65
2001	17.31	21.9	21.37	22.22	23.06	22.9	24.39	24.7
2002	20.93	23.38	23.61	24.12	24.32	23.52	24.88	24.96
2003	24.23	26.43	26.89	28.25	27.69	26.89	28.89	28.89
2004	30	31.14	34.08	37.01	34.53	34.6	38.18	38.35
2005	40.94	45.28	48.66	50.35	50.21	50.66	54.48	54.22
2006	51.25	56.82	58.88	59.87	61.1	61.07	65.3	65.04
2007	59.83	64.18	66.35	67.58	68.75	69.3	73.2	72.93
2008	84.39	88.12	91.16	95.22	95.16	94.66	99.4	98.12

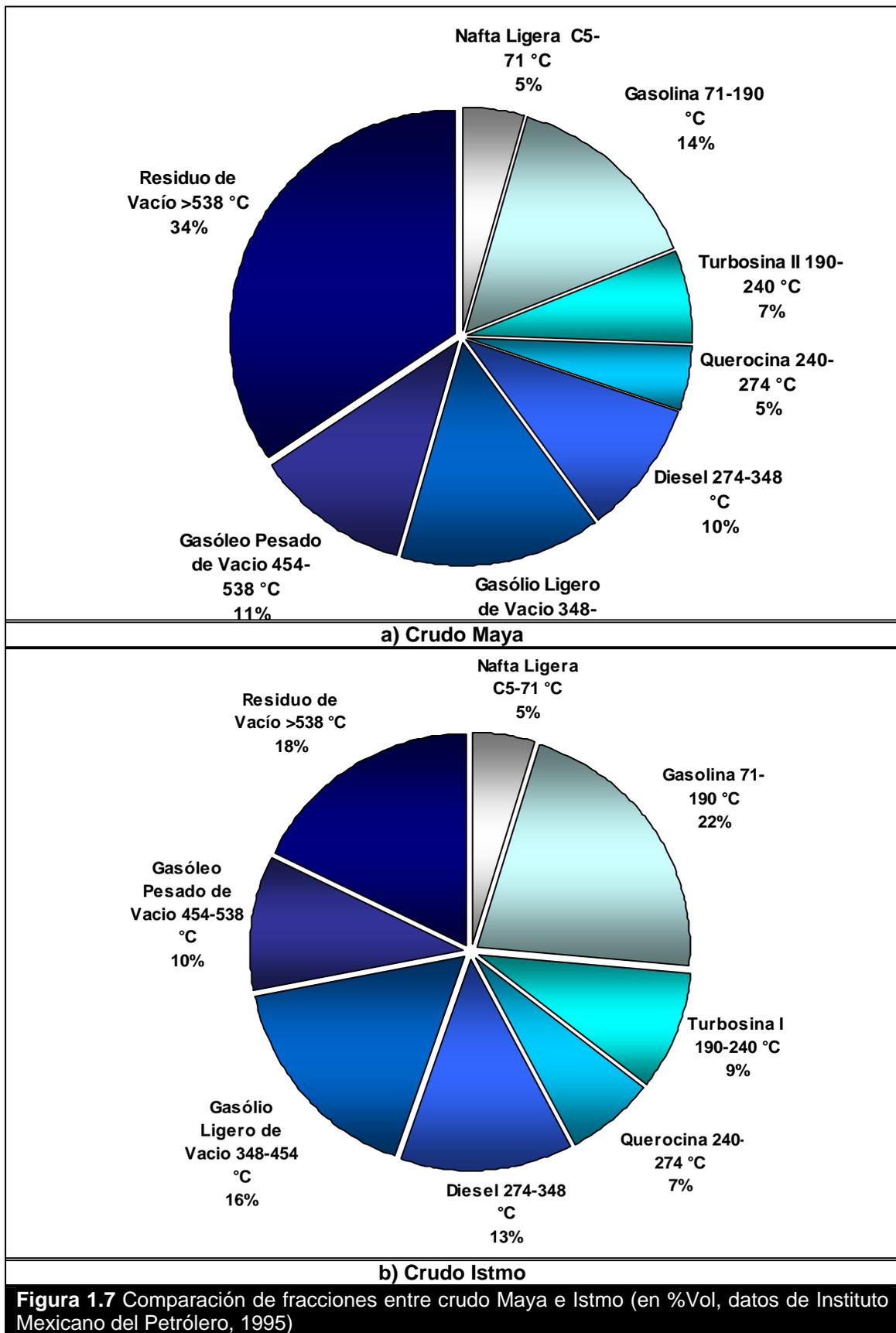
a (British Petroleum 2009, OPEC 2008,SENER 2008)

CAPITULO 1. INTRODUCCIÓN

En la tabla 1.7 se presenta las distintas fracciones en las cuales pueden separarse los crudos Maya e Istmo de acuerdo con el instituto Mexicano del Petróleo (1995). Nótese que existen dos formas de agrupar las fracciones para ambos crudos. Por otro lado, en la figura 1.7 se muestra una comparación entre las fracciones para los crudos Maya e Istmo.

Tabla 1.7 Fracciones del crudo Maya e Istmo (Instituto Mexicano del Petróleo, 1995)					
Fracción	Rango de Temperatura (°C)	Maya		Istmo	
		%Peso	%Vol	%Peso	%Vol
Nafta Ligera	C5-71	3.182	4.46	3.538	4.72
Gasolina	71-177	10.1	12.4	16.24	18.7
Gasolina	71-190	11.64	14.2	18.89	21.6
Nafta Pesada	177-204	3.19	3.7	5.06	5.5
Nafta Pesada	190-204	1.65	1.9	2.41	2.6
Turbosina	177-240	7.32	8.4	11.16	2.6
Turbosina II	190-240	5.78	6.6	8.5	9.1
Querosina	204-274	8.23	9.22	12.4	13
Querosina Pesada	240-274	4.1	4.45	6.31	6.5
Gasóleo Ligero	274-316	5.32	5.7	7.41	7.5
Diesel	274-348	9.25	9.8	13.11	13.1
Gasóleo Primario	316-343	3.39	3.5	5.1	5
Residuos Atmosféricos	>343	66.25	60.5	49.86	45
Gasóleo Ligero de Vacío	343-454	14.62	14.7	17.82	17
Gasóleo Ligero de Vacío	348-454	14.08	14.1	17.22	16.4
Gasóleo Pesado de Vacío	454-538	11.27	11	11.01	10.2
Residuo	>454	51.63	45.8	32.04	28
Residuo de Vacío	>538	40.36	34.8	21.03	17.8

El problema principal para mejorar las propiedades del crudo Maya es la presencia de cantidad importante de asfaltenos, compuestos complejos de elevado peso molecular. En la figura 1.8 se muestra la estructura hipotética de una molécula de asfalteno. En general, las moléculas del asfaltenos son difíciles de procesar porque son muy grandes, polares, no cristalizan, y contienen cantidades altas de hetero-átomos que pueden desactivar a los catalizadores durante su hidroprocesamiento. Además, la química de asfaltenos no es totalmente entendida y sus moléculas son precursoras de depósitos orgánicos y sedimentos



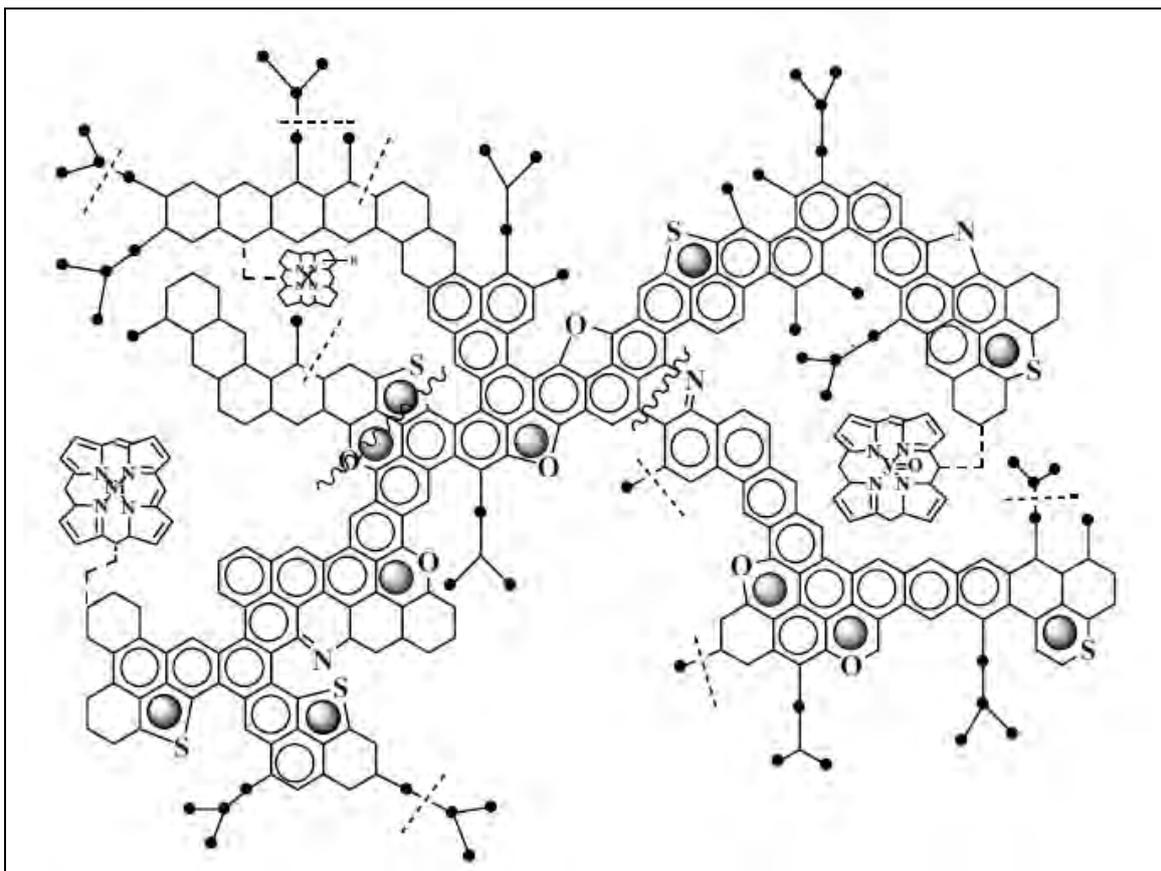


Figura 1.8 Molécula hipotética molécula de asfalteno (Ancheyta y Speight, 2007)

Como se ha mencionado, México exporta en promedio un 87% de su crudo y el resto es procesado en el país. Debido a que México tiene una limitada capacidad de destilación, no puede satisfacer la demanda de gasolinas por lo que importa gran parte de sus gasolinas. La SENER (Secretaría de Energía) tiene contemplado incrementar la capacidad de diversos procesos en el periodo 2008-2017 (SENER, 2008). En la tabla 1.8 se muestran las proyecciones en este sentido.

Tabla 1.8 Incremento de la capacidad instalada en procesos de refinación, 2008-2017 en miles de barriles diarios (SENER 2008)

Planta de Proceso	Cadereyta	Madero	Tula	Salamanca	Minatitlán	Trenes nuevos	Salina Cruz	Total
Destilación atmosférica	-	-	-	-	150	600.0	-	750.0
Desintegración catalítica	-	-	25.0	20.0	42.0	220.0	25.0	332.0
Reformación catalítica	-	-	35.0	5.0	-	130.0	11.0	181.0
Alquilación e Isomerización*	-	-	10.3	8.0	27.0	78.0	35.0	158.3
Hidrodesulfuración	77.5	90.0	158.5	218.0	151.4	554.0	245.0	1,494.4

*Capacidad de producción

El incremento de capacidad en la destilación atmosférica y el aumento del desempeño operativo permitirán que se registre un aumento de 842.4 miles

de barriles diarios (MBD) en el procesamiento de crudo pesado durante el período 2008-2017. Por otro lado, los cambios en la regulación ambiental requerirán de la elaboración de combustibles de ultra bajo contenido de azufre, lo que hace necesario la realización de importantes inversiones para una mayor capacidad en plantas de hidrodesulfuración. En este contexto, la nueva capacidad representará 22.9% de la capacidad total instalada que se proyecta para este proceso en el Sistema Nacional de Refinación (SNR) para el año 2017. La evolución esperada de la capacidad instalada por tipo de proceso se muestra en la figura 1.9. Alcanzar estas capacidades junto con la infraestructura requerida, permitirá lograr un incremento en la oferta interna de gasolinas de 452.4 MBD y un aumento de 359.5 MBD en destilados intermedios durante el período 2008-2017. Aunado a esto, la calidad de los combustibles se verá sustancialmente mejorada al ofrecer gasolinas y diesel de ultra bajo contenido de azufre (SENER, 2008).

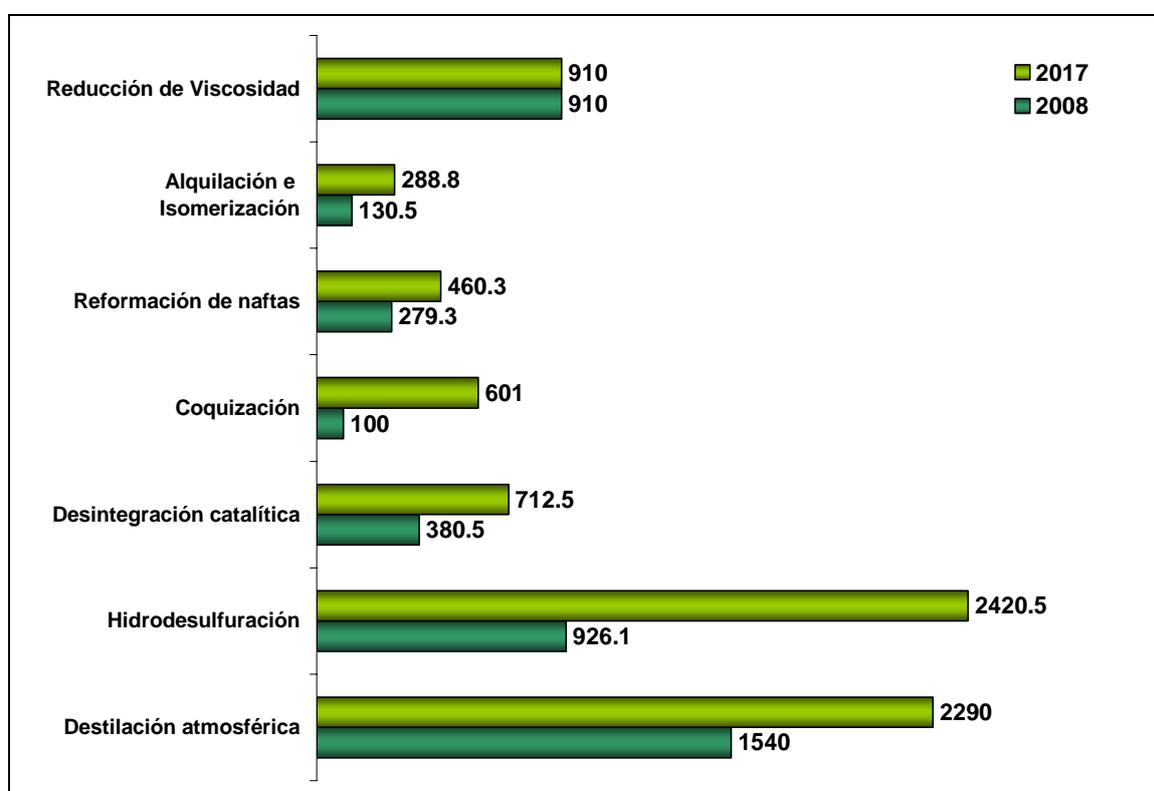


Figura 1.9 Capacidad instalada en el SNR por tipo de proceso, 2008 y 2017 en miles de barriles diarios (SENER 2008)

De acuerdo con los planes descritos, el procesamiento total de crudo en el SNR durante el período 2007-2017 mostrará un crecimiento medio anual de 4.9%. Las tendencias esperadas en el presente escenario muestran que habrá un cambio importante en la composición de la mezcla suministrada ya que el proceso de crudo pesado en el SNR se incrementará en 842.4 MBD, mientras que el ligero se reducirá en 62.9 MBD. Las tasas medias de crecimiento esperadas son de 10.6% y -0.9% respectivamente (SENER, 2008). En el caso del crudo ligero, los pronósticos muestran una tendencia hacia la baja, manteniéndose como el crudo de mayor demanda hasta 2013, con una participación del 55.7%, y de 32.3% en 2017, lo que significa una mayor proporción de crudo pesado en la mezcla.

La Organización de Países Exportadores de Petróleo u OPEC (por sus siglas en ingles, *Organization of the Petroleum Exporting Countries*) proporciona las perspectivas mundiales de la capacidad de destilación, las cuales se muestran en la figura 1.10, así como la estimación de la capacidad adicional de procesos secundarios a partir de los proyectos existentes, estos datos se presentan en la tabla 1.9 (OPEC, 2009). A partir de los datos reportados (OPEC, 2009) se espera un incremento en la capacidad global de los procesos de mejoramiento del crudo, tales como la desulfuración y el mejoramiento de la gravedad API. La calidad de crudo a nivel mundial esperada por la OPEC se presenta en la figura 1.11

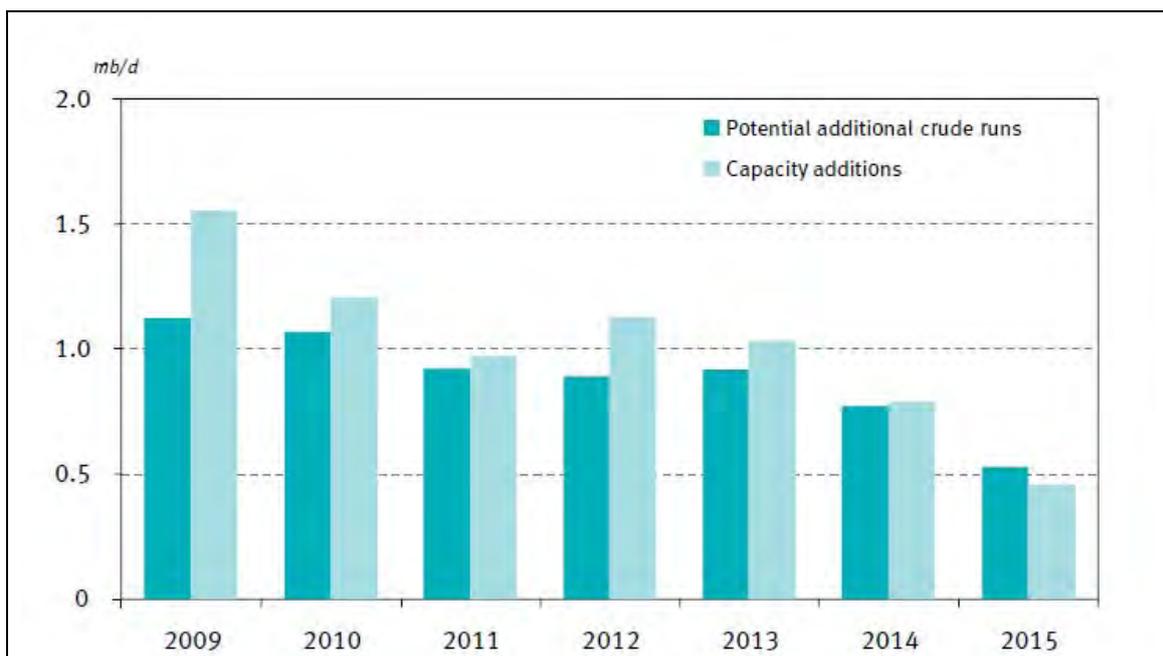


Figura 1.10 Capacidad adicional de destilación y de los proyectos puestos en marcha para el crudo (OPEC, 2009).

Tabla 1.9 Estimación de la capacidad adicional de procesos secundarios a partir de proyectos existentes (en miles de barriles diarios, OPEC 2009)

Año	Mejoramiento en la densidad	Desulfuración	Unidades de aumento de octanaje
2009	1.0	1.5	0.3
2010	0.6	1.0	0.3
2011	0.9	1.0	0.3
2012	1.0	1.1	0.4
2013	0.8	0.8	0.2
2014	0.5	0.7	0.2
2015	0.3	0.3	0.1

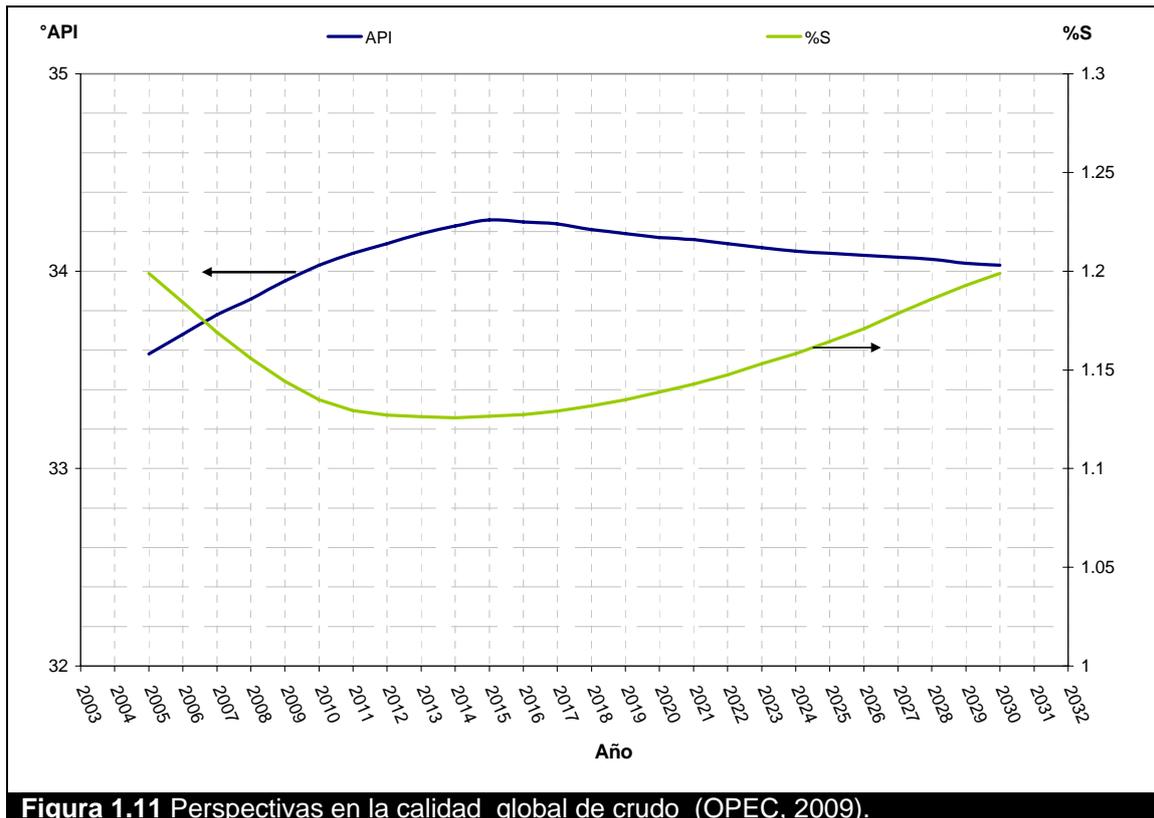


Figura 1.11 Perspectivas en la calidad global de crudo (OPEC, 2009).

Otro problema que se presenta, como ya se ha mencionado es que las reservas mexicanas han estado disminuyendo en los últimos años. En la tabla 1.10 se presentan los datos reportados por PEMEX.

Tabla 1.10 Reservas mexicana de crudo MMBPD equivalentes (PEMEX, 2009)				
Año	Total	Probadas	Probables	Posibles
1999	57741.2	24916.6	21367.4	11457.2
2000	58204.1	25070.4	21174.2	11959.5
2001	56154.0	23525.4	21285.2	11343.4
2002	52951.0	21892.7	20807.3	10251.0
2003	50032.2	20077.3	16965.0	12990.0
2004	48041.0	18895.2	16005.1	13140.7
2005	46914.1	17649.8	15836.1	13428.2
2006	46417.5	16469.6	15788.5	14159.4
2007	45376.3	15514.2	15257.4	14604.7
2008	44482.7	14717.2	15144.4	14621.2
2009	43562.6	14307.7	14516.9	14737.9

A partir de lo anterior debe quedar claro que existe la necesidad de incrementar la capacidad para tratar crudos pesados, de esta manera incrementar la capacidad de producción de derivados de petróleo tales como la gasolina. En los últimos años PEMEX ha arrancado un proyecto para cumplir con la normatividad ambiental, desarrollando el proyecto de gasolinas limpias el cual consiste en la construcción de plantas de ultra bajo azufre. Sin embargo la idea de construir plantas que incrementen la gravedad API no se han tomado en cuenta, las plantas hidrodesintegradoras son una de las opciones para este

CAPITULO 1. INTRODUCCIÓN

cometido. En los últimos años se ha descubierto un nuevo tipo de crudo llamado Ku-Mallo-Zaap, el cual tiene una gravedad API de entre 8°API y 13°API. Puesto que el incremento de la producción de crudos pesados va en aumento, una posibilidad para el mejoramiento de estos, es la construcción de plantas hidrodesintegradoras, en las cuales se destaca la tecnología de lecho disperso. Esta tecnología la cual es explicada en el capítulo 3, brinda la capacidad de tratar crudos con alta susceptibilidad a formar coque el cual desactiva el catalizador en otro tipo de tecnologías. La tecnología de lecho disperso puede ser una solución para tratar el crudo pesado y obtener un producto de mejor calidad que pueda ser competitivo y de mayor valor económico. Este trabajo está dedicado al estudio cinético de sistemas de este tipo, por lo que solo se limita al modelado de las reacciones involucradas.

CAPITULO 2

Hidrodesintegración

En este capítulo se discutirán algunos principios sobre los procesos industriales y las reacciones que se llevan a cabo durante el proceso de hidrodesintegración. En la primera parte del capítulo se mencionan las distintas tecnologías usadas para el hidroprocesamiento de fracciones del petróleo, se omite la tecnología de lecho disperso ya que esta se discute en el próximo capítulo. Posteriormente se presentan la química de los hidroprocesos, se da un resumen de las reacciones de hidrodesintegración para catalizadores bifuncionales y la formación de coque. Finalmente se presenta una descripción de los catalizadores usados en los hidroprocesos.

2.1 Procesos de Mejoramiento de crudos pesados y residuos

En los últimos años, la calidad del crudo que puede extraerse, ha disminuido significativamente (baja densidad API y alta concertación de azufre). Por esta razón el crudo pesado tiene que ser refinado para satisfacer el suministro de energía en el mundo. Es bien conocido que los crudos pesados pueden contener altas concentraciones de azufre, nitrógeno, metales y promotores de coque, por lo que es necesario desarrollar procesos para el mejoramiento de los mismos.

Los crudos pesados y los aceites residuales requieren que sus propiedades sean mejoradas, entre estas propiedades las más significativas son:

- Su alta viscosidad
- Su alta concentración de metales, azufre, nitrógeno y asfaltenos.
- Su baja relación H/C
- Su alta cantidad de componentes con altas temperaturas de ebullición (>538)

Los procesos de refinación del petróleo pueden ser clasificados en cuatro grupos (Schuetze y Hofmann, 1984):

- 1 Hidroprocesos catalíticos (hidrotratamiento e hidrodeseintegración)
- 2 Hidroprocesos no catalíticos (Hidroreducción de viscosidad, procesos que usan solventes donadores de hidrogeno, hidropirolisis)
- 3 Desintegración catalítica (FCC)
- 4 Procesos térmicos (reducción de la viscosidad, coquización)

Todos estos procesos mejoran las características de los crudos pesados. La desintegración catalítica es el rompimiento de cadenas grandes de carbono a partir de un alto calentamiento. La reducción de viscosidad (*visbreaking*) es un proceso térmico, el cual es usado para cumplir con algunas normas de calidad. Alternativamente, los residuos a los que se les reduce la viscosidad pueden ser mezclados con cortes ligeros para producir aceite combustible de baja viscosidad. En el típico proceso de reducción de viscosidad, los residuos de un crudo pasan a través de un horno el cual calienta al residuo hasta una temperatura de 480 °C, bajo una presión de 100 psi (Riazi, 2005).

2.2 Procesos Industriales de Hidrotratamiento

El hidrotratamiento es una serie de procesos (hidrodeseulfuración HDS, hidrodese nitrogenación HDN, hidrodese metalización, HDM, etc) en los que son eliminados compuestos indeseados de azufre, nitrógeno, metales, olefinas y aromáticos, entre otros.

Las condiciones industriales del hidrotratamiento pueden variar dependiendo del tipo carga, generalmente las condiciones de operación de un reactor de hidrotratamientos son: LHSV 0.2 a 8, un flujo de hidrogeno de 300 a 4000 SCFB, presión parcial de hidrogeno de 200 a 2000 psia y temperaturas de 290 a 370 °C (Stand y Pujadó, 2008).

La hidrodeseulfuración es usada frecuentemente en las refinerías para evitar la desactivación de catalizadores. La hidrodese nitrogenación comúnmente se usa antes de la hidrodeseintegración, para la protección del catalizador. Otros procesos como la saturación de olefinas y de aromáticos, y la remoción de metales son frecuentemente realizados debido a la especificación de productos. Otros usos para el hidrotratamiento son presentadas en la tabla 2.1.

CAPITULO 2. HIDRODESINTEGRACIÓN

Tabla 2.1 Usos y Razones de los procesos de Hidrotratamientos (Speight, 2000)		
Reacción	Uso	Razón
HDS	Alimentación de la reformación catalítica	Reducción del envenenamiento del catalizador.
	Diesel y combustóleo destilado	Especificaciones Ambientales
	Alimentación de la hidrodesintegración	Reducción del envenenamiento del catalizador.
	Alimentación de la coquizadota	Disminución de la cantidad de azufre en el coque.
HDN	Aceites lubricantes, alimentación de la desintegración catalítica, alimentación de la hidrodesintegración.	Reducción del envenenamiento del catalizador.
HDM	Alimentación de la desintegración catalítica y de la hidrodesintegración.	Evitar la deposición de metales, formación de coque y destrucción del catalizador.
CRR	Alimentación de la desintegración catalítica.	Reducción en la formación de coque sobre el catalizador
	Residuos y Crudos pesados.	Reducción de la formación de coque.
HDS: Hidrodesulfuración HDN: Hidrodesnitrogenación HDM: Hidrodesmetalización CRR: Reducción de residuos de carbono		

Aunque el proceso de hidrotratamiento tiene diferentes aplicaciones (e.g. desulfuración, saturación de olefinas, desnitrogenación, etc) y es usado en distintas fracciones de petróleo desde naftas hasta residuos atmosféricos; prácticamente todas las unidades tienen el mismo esquema de proceso, el cual consisten principalmente en dos zonas, la zona de reacción y la zona de fraccionamiento. Los esquemas correspondientes a estas zonas se presentan en las figuras 2.1 y 2.2. Existen diversas tecnologías para el hidrotratamiento, las cuales se enlistan en la tabla 2.2.

Tabla 2.2 Procesos de hidrotratamiento (Schuetze y Hofmann, 1984)			
Licencia	Nombre	Condiciones	Comentario
Chevron Exxon Gulf Shell	VRDS o RDS RESIDfining HDS Bunker flow	50-250bar 400-440°C 100-300 Nm ³ H ₂ / Alimentación	Especial para HDM
Union Oil UOP	Unicracking RDS RCD Unibon BOC Unibon		
Desulfuración	85-85%		Disminución de viscosidad integrado
Desmetalización Desasfaltado Tiempo de Residencia Catalizadores	60-90% 50% 10-30min Óxidos de Co Óxidos de Mo Sopote	3-5 %peso 10-15 %peso Al-Si	

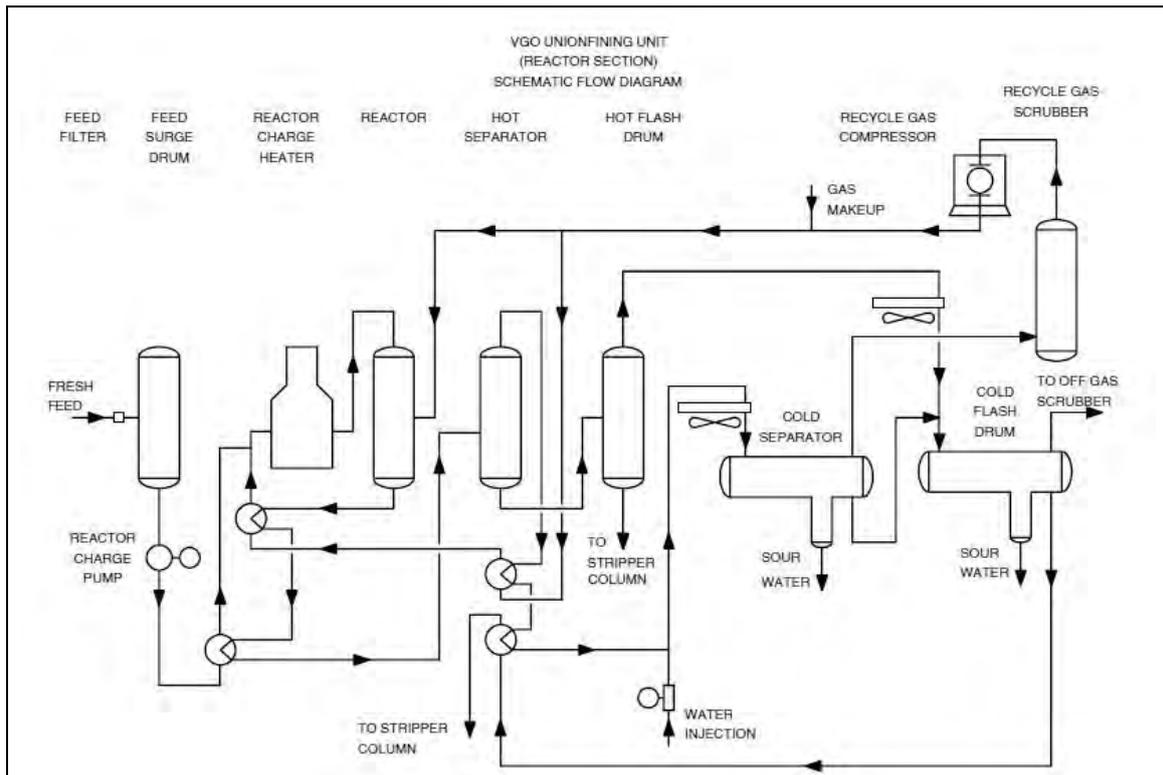


Figura 2.1 Diagrama de flujo de zona de reacción para el proceso de hidrotratamiento, (Stand y Pujadó, 2008)

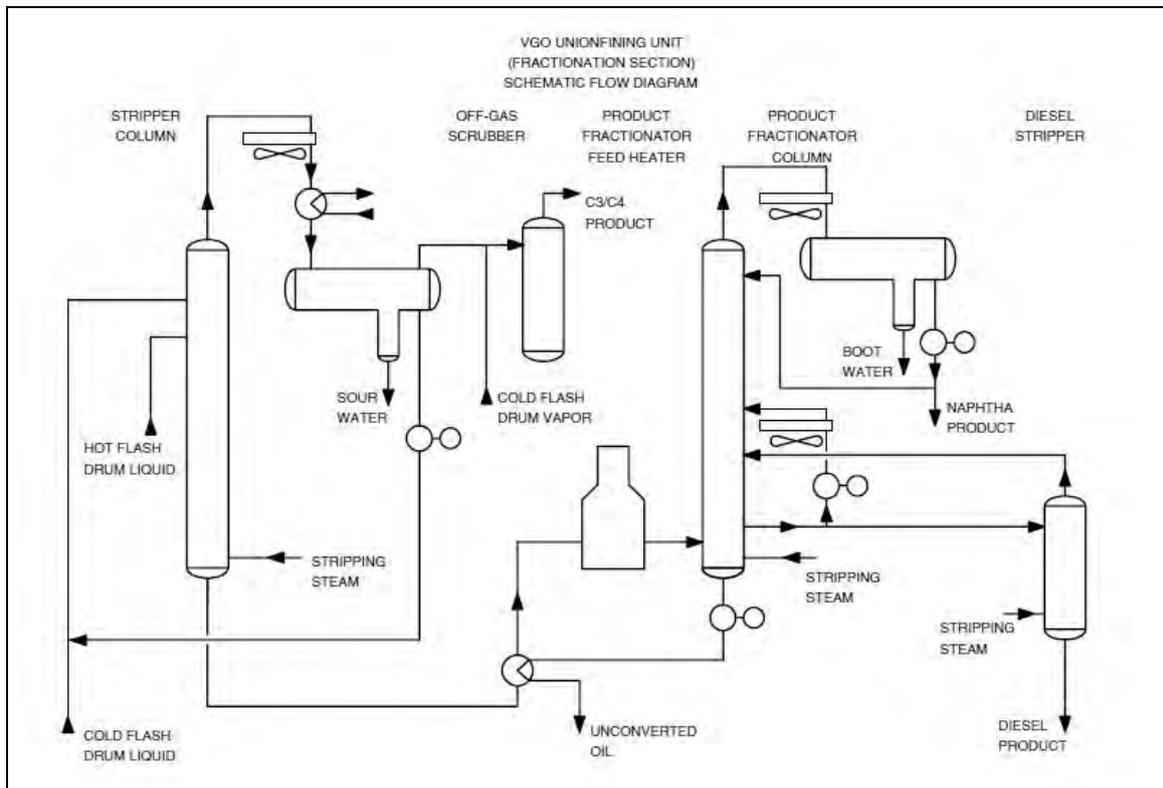


Figura 2.2 Diagrama de flujo de zona de fraccionamiento para el proceso de hidrotratamiento (Stand y Pujadó, 2008)

2.3 Procesos industriales de Hidrodesintegración

La hidrodesintegración es un proceso catalítico de refinación del petróleo en el que se convierte crudos pesados con altos puntos de ebullición a crudos más ligeros con un menor punto de ebullición. Esto se consigue mediante reacciones de rompimiento de enlaces de C-C, así como de reacciones de hidrogenación. La hidrodesintegración se lleva a cabo a temperaturas mayores a 350°C y a presiones relativamente altas, entre 100 y 2000 psi (Scherzer y Gruia, 1996).

La amplia gama de productos que pueden obtenerse a partir de la hidrodesintegración es el resultado de la combinación de reacciones de desintegración catalítica con la hidrogenación de los compuestos presentes. En el proceso más común son usados catalizadores bifuncionales, la función de rompimiento de moléculas pesadas de carbono es provisto por la parte ácida de los catalizadores como silica-alumina o zeolitas, mientras que el componente metálico de los catalizadores, constituidos por platino, óxido de tungsteno, o de níquel son necesarios para la hidrogenación.

La ubicación más común del proceso de hidrodesintegración en las refinerías se muestra en la tabla 2.4. Comúnmente la hidrodesintegración es usada para el mejoramiento de fracciones pesadas obtenidas a partir de la destilación del crudo. También es usado para el mejoramiento de productos de otros procesos como el gasóleo proveniente de la planta de coquización, el aceite desasfaltado, aceites cíclicos de la planta desintegración catalítica fluidizada (FCC) y para tratar los fondos de la torre de destilación.

Tabla 2.3 Localización de la Hidrodesintegración (Scherzer y Gruia, 1996)

Alimentación	Productos
Gasóleo lineal izado	Gas LP
Gasóleo de vacío	Gasolina de Motores
Aceites cíclicos de la FCC y aceites decantados.	Alimentación a la Reformadora Combustible para aviones
Gasóleo de coquización	Combustible diesel
Aceites desintegrados térmicamente	Aceites calientes
Aceites desasfaltados	Alimentación a la planta de olefinas
Naftas desintegradas y lineal izadas	Aceite lubricante Alimentación al FCC

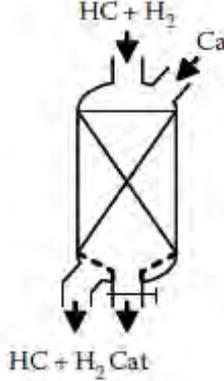
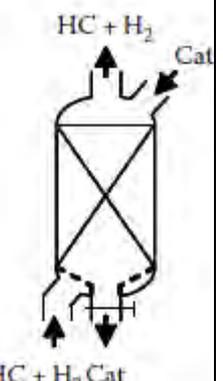
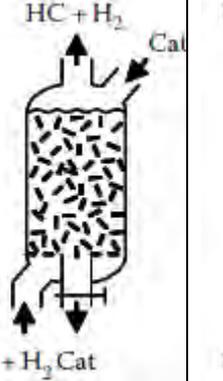
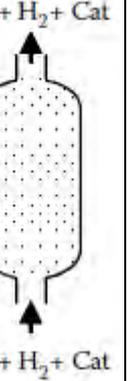
Los productos obtenidos en el proceso de hidrodesintegración son comúnmente de alta calidad. Las gasolinas ligeras adquieren un número de octano entre 78 y 85, y pueden ser usadas para mezclarlas con otros productos y formar gasolinas pool. La nafta pesada incrementa su calidad y es usada para producir aromáticos para procesos petroquímicos, o gasolinas de alto octanaje. La hidrodesintegración puede producir combustible para avión que es bajo en aromáticos y tiene un alto punto de humo (Scherzer y Gruia, 1996).

2.4 Tipos de Reactores para el Hidroprocesamiento de fracciones de Petróleo

Existen básicamente cuatro tecnologías para el reactor de hidroproceso: reactor de lecho fijo, reactor de lecho móvil, reactor de lecho ebullente y reactor

CAPITULO 2. HIDRODESINTEGRACIÓN

de lecho disperso, en la tabla 2.4 se muestra un resumen de las condiciones típicas de operación. La elección del tipo de reactor depende principalmente de la cantidad de metal y de asfaltenos contenidos en la alimentación y de los niveles de conversión requeridos (Liu et al., 2009)

	Tipo de Reactor				
	Lecho fijo	Lecho móvil (Flujo concurrente)	Lecho móvil (Flujo contracorriente)	Lecho ebullente	Lecho disperso
-					
Características					
Presión, MPa	100-200	100-200	100-200	100-200	100-300
Temperatura, °C	380-420	380-420	380-420	400-440	420-480
LVHSV de la unidad, h ⁻¹	0.1-0.5	0.1-0.5	0.1-0.5	0.2-1.0	0.2-1.0
Duración de ciclo por unidad meses	6-12	Operación continua.	12	Operación continua	Operación continua
Máxima concentración de Ni+V en la alimentación, ppm	50-250		50-400	100-600	>300
Tolerancia a impurezas	Baja		Baja	Mediana	Alta
Máxima conversión de compuestos con TBP >550°C, %peso	50-70	60-70	60-70	70-80	80-95
Operabilidad	Buena		Difícil	Difícil	Difícil
%Vol. De catalizador	60			40	1
Sitios catalíticos en mm	1.5x3			0.8x3	0.002
Partículas/cm ³	120			250	2.4x10 ⁹
Distancia entre partículas mm				1.6	0.008

Liu y et al. (2009) reportan que en marzo del 2003, existían 73 unidades de hidroprocesamiento para residuos de vacío, operando en el mundo, de las cuales 60 tienen reactores de lecho fijo, 12 con lecho móvil (incluyendo lechos ebullentes) y 1 con reactor de lecho disperso. La configuración de los procesos puede variar, pero en general existen tres estructuras básicas que se describen a continuación (Maxwell et al., 1997).

Hidrodesintegración con dos etapas: La principal característica de este esquema es la presencia de dos etapas (reactores) con un sistema entre etapas de separación. En la primer etapa se le es removido el azufre, nitrógeno y compuestos de oxígeno de la alimentación. Posteriormente se lleva a cabo la hidrogenación de aromáticos en forma apreciable. La reacción de desintegración generalmente ocurre a conversiones que van de 10 a 50%. Posteriormente el producto de la primer etapa es separado en una corriente líquida y una gaseosa. La corriente gaseosa contiene H_2S y NH_3 , la cual es enviada a limpieza (para la eliminación de H_2S en la corriente. Generalmente se realiza en una planta regeneradora de aminas). La corriente líquida es enviada a destilación. La fracción proveniente de los fondos, la cual consiste de aceite no hidrotratado de la primera etapa, es enviada a la segunda etapa. En la figura 2.3 se muestra este esquema de proceso.

La segunda etapa se lleva a cabo normalmente a conversiones de 50 a 90%. Este modo de operación necesita una recirculación de aceite no reaccionante sobre la segunda etapa para alcanzar la conversión deseada. El efluente de la segunda etapa es separada en dos fases, una líquida y una gaseosa, posteriormente la fase líquida es fraccionada.

Los catalizadores usados en la primera etapa son generalmente níquel-molibdeno y níquel-tungsteno como base y soportados sobre óxidos amorfos como alumina, silica. Originalmente, los catalizadores para la segunda etapa son exclusivamente el soporte amorfo de silica-alumina, debido a que la alta alcalinidad por compuestos como NH_3 reduce la actividad del componente metálico del catalizador bifuncional. Esta es la principal razón por la que existe un separador de las fases líquida y gas entre etapas. No obstante, la operación de la segunda etapa con baja presión parcial de H_2S , implica convenientemente la posibilidad de emplear catalizadores bifuncionales que estén en base de metales nobles (Maxwell et al., 1997).

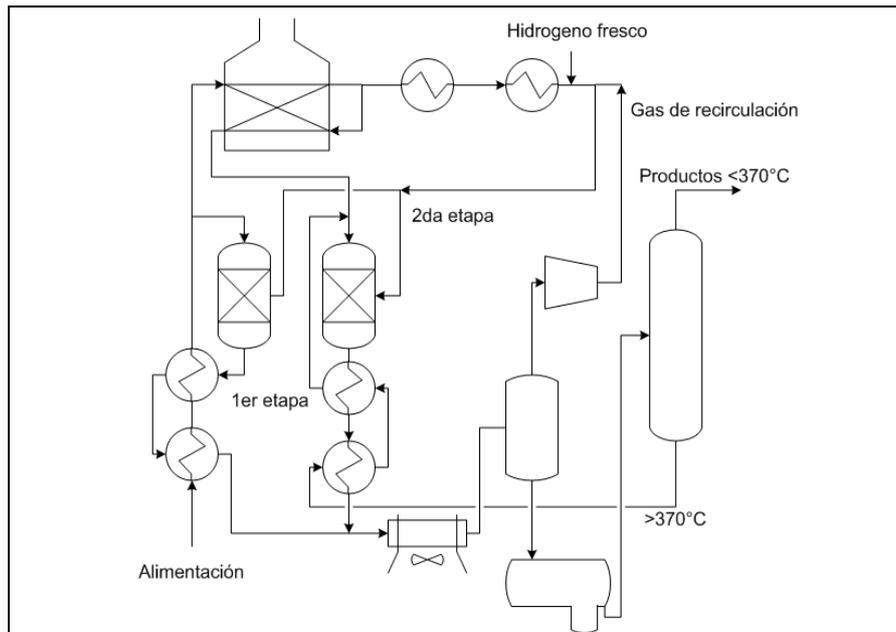


Figura 2.3 Proceso de hidrodeseintegración con dos etapas reactivas (Maxwell et al., 1997)

Hidrodeseintegración con flujo en serie: Se lleva a cabo empleando catalizadores basados en zeolitas, los cuales disminuyen la necesidad de usar sistemas de separación de productos entre etapas. La actividad catalítica de las zeolitas es reducida por el NH_3 . Por lo que se utiliza un sistema de dos etapas consecutivas (reactores) en serie. La recirculación puede ser a cualquier etapa, pero la más común es en la última. Además la fase líquida y la fase gas no son separadas entre los reactores, a diferencia del sistema de dos etapas descrito en el párrafo anterior. La figura 2.4 se representa la configuración para procesos de hidrodeseintegración con etapas en serie (Maxwell et al., 1997).

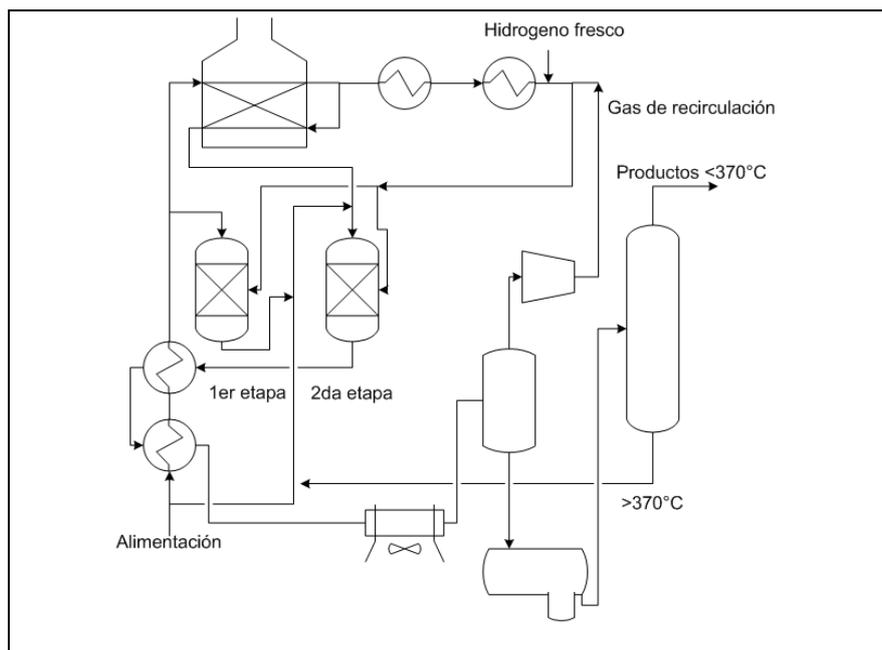


Figura 2.4 Proceso de hidrodeseintegración con etapas reactivas en serie (Maxwell et al., 1997)

Hidrodesintegración con etapa simple: Es el más simple esquema de proceso de hidrodesintegración, consiste en un solo reactor que contiene uno o más catalizadores. Originalmente no hay recirculación de aceite no reaccionante debido a la insuficiente actividad catalítica. Actualmente, con el mejoramiento de la actividad catalítica, la recirculación es posible. El modo de operación de una etapa es usado cuando el aceite que no reaccionó puede ser usado tanto como alimentación para producir aceite lubricante y como alimentación para etileno y desintegración catalítica (Maxwell et al., 1997). Una representación de este tipo de esquema de proceso está dada en la figura 2.5

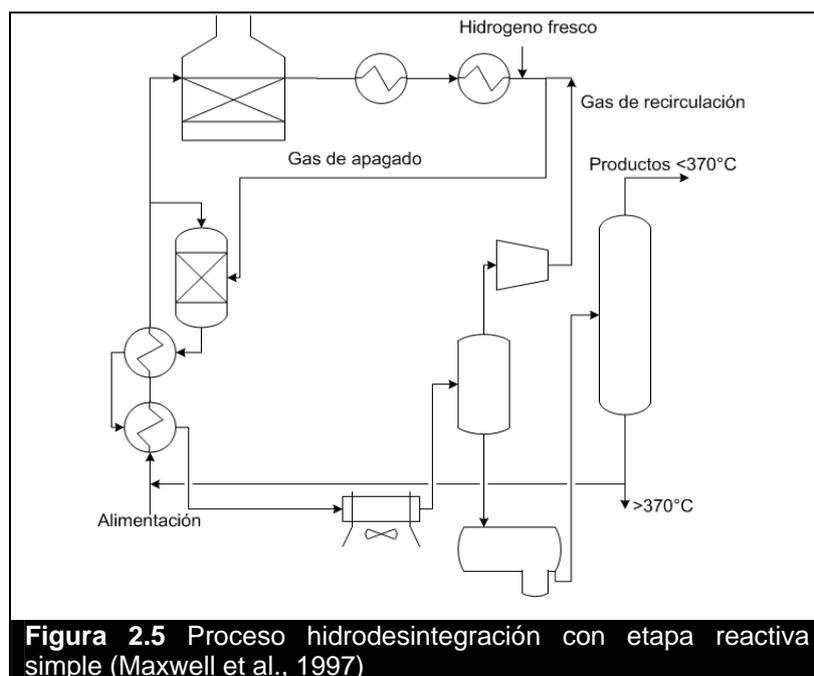


Figura 2.5 Proceso hidrodesintegración con etapa reactiva simple (Maxwell et al., 1997)

2.4.1 Procesos con reactores de lecho fijo

El proceso de lecho fijo es la tecnología más usada a nivel industrial. Mediante este proceso pueden tratar altas cantidades de azufre en el crudo. Sin embargo la presencia de metales (en concentraciones <250 ppm de Ni+V) dentro de la corriente de alimentación desactiva al catalizador. Los aceites pesados usualmente contienen metales y precursores de coque. Estas impurezas pueden depositarse en la superficie del catalizador durante la reacción.

Algunas tecnologías de hidrodesintegración con reactores de lecho fijo son RCD Unicracking (UOP), HDM/HYCON (Sell), ARDS y VRDS (Chevron), Exxon, Idemitsu HYC, IFP y ABC (Chiyoda Chemical Engineering). La operación típica de estas tecnologías es de 50-200 bar, 300-450 °C (Maxwell et al., 1997).

Para crudos ligeros la reacción se lleva a cabo en dos fases sólida y gaseosa. Cuando la carga es crudo pesado en el reactor se encuentran tres fases gaseosa, líquida y sólida; ya que el crudo no es totalmente evaporado. La fase sólida en los dos casos es el catalizador. En el caso de tres fases el reactor es conocido como reactor de cama de goteo o en inglés *trickle-bed reactor* (TBR), el cual es un reactor en el que una fase líquida y una fase

gaseosa fluyen concurrentemente en forma descendente a través de una cama fija de partículas catalíticas. Es común asumir que la resistencia a la transferencia de masa del gas es despreciable y que ninguna reacción se lleva a cabo en esta fase. El hidrogeno se transfiere de la fase gas a la liquida donde la concentración de hidrogeno está en equilibrio con la presión parcial del hidrogeno en la fase gas. Posteriormente el hidrogeno es adsorbido hacia el catalizador donde reaccionara con otros reactantes.

En la figure 2.6 se muestra un ejemplo del reactor de lecho fijo ampliamente usado, el cual cuenta con tres camas catalíticas y sistemas de apagado. Las reacciones en el hidropceso (debido a la hidrogenación) siempre son exotérmicas, Por consiguiente es muy importante controlar la temperatura de la reacción para prevenir la deposición de carbón en el catalizador y conservar la calidad de productos en los niveles deseados. El método más común de controlar la temperatura de la reacción es combinando los fluidos del proceso calientes de la cama precedente con gas rico en hidrógeno frío, entre las camas catalíticas, lo anterior es conocido como apagado (*quench*). Es necesario conservar la relación hidrógeno/aceite a lo largo del reactor. El hidrogeno de apagado tiene dos funciones principales: (1) la disminución de la temperatura de reacción y (2) mejora la distribución de flujo en la cama del reactor. La zona de apagado normalmente es una cámara de mezclando dónde el efluente de la cama es mezclado con el hidrógeno.

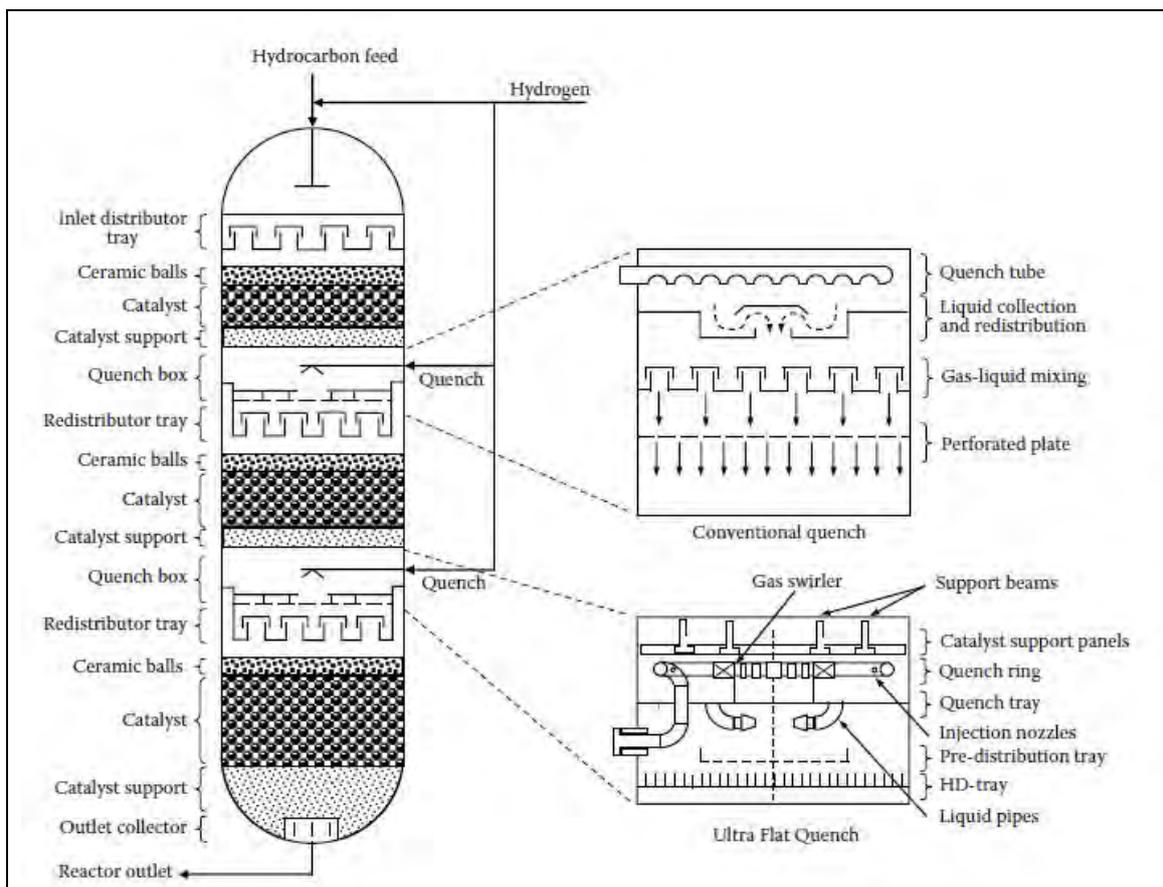


Figura 2.6 Típico reactor de lecho fijo con varias camas catalíticas y sistemas de apagado. (Ancheyta y Speight, 2007)

2.4.2 Procesos con reactores de lecho móvil

En los Procesos con reactores de lecho móvil, el catalizador fresco entra por la parte superior del reactor y el catalizador desactivado deja el reactor por el fondo, mientras el hidrocarburo fluye a través del reactor. Con este sistema de cama móvil, el catalizador puede reemplazarse continuamente o discontinuamente (Gosselink, 1998). Las diferencias principales y ventajas del lecho móvil sobre el lecho fijo son:

1. En el reactor de lecho móvil los catalizadores están homogéneamente cargados, mientras que en el reactor de lecho fijo existe un perfil en la cama del catalizador.
2. La cantidad de catalizador usado es más alto en el reactor de lecho móvil.
3. Al usar más de un reactor, por ejemplo, móvil combinado con fijo, esta configuración permite la capacidad de sustitución de un sistema por otro, aumentando así la flexibilidad de la unidad.
4. Aunque los catalizadores utilizados en los reactores de lecho móvil son químicamente muy similares a los de los reactores de lecho fijo, sus resistencias mecánicas y formas (es decir, la resistente al desgaste del catalizador) deben satisfacer los más exigentes situaciones.
5. En los reactores de lecho móvil, la capa superior del lecho móvil se compone de catalizador nuevo, y los metales depositados son removidos con el catalizador viejo el cual se liberan en la parte inferior.
6. La tolerancia a metales y otro contaminantes es mayor en los lechos móviles que en los fijos.

Un ejemplo de aplicación del lecho móvil para el hidrotreatmento de hidrocarburos pesados y residuos es el reactor de combustible (*bunker reactor*) utilizado en el proceso HYCON desarrollada por Shell (Van Gineken et al. 1975, Scheffer, 1988). Este proceso permite el reemplazo fácil del catalizador (para eliminar o añadir catalizador) sin interrumpir la operación por medio de válvulas de bloqueo de tolvas (*lock-hoppers*). El catalizador y el petróleo pesado se alimentan en forma directa; el catalizador fresco entra en la parte superior del reactor, mientras el catalizador desactivado sale por la parte inferior, como se muestra en la figura 2.7. Un diseño especial de los componentes internos de reactor asegura que el catalizador se puede mover en forma de flujo pistón. Pantallas especiales separan a las partículas de catalizadores de los fluidos antes de salir del reactor. La frecuencia con la que se reemplaza el catalizador depende de la tasa de desactivación y se realiza a un ritmo que garantice un tiempo de ejecución total de la planta de al menos un año, lo que depende principalmente de la contaminación por metales en la alimentación. Durante el reemplazo del catalizador, en el que se realizan la adición y el retiro de catalizador a través del sistema de compuerta en la parte superior e inferior del reactor, el catalizador se mueve lentamente en comparación con la velocidad lineal de la alimentación. De esta manera, la

tecnología de los reactores de combustible combina las ventajas de operación del flujo pistón del lecho fijo con el reemplazo del catalizador fácil. Las condiciones de operación y la tasa de adición/retiro del catalizador puede ser ajustado para asegurar que el catalizador gastado sea retirado completamente, al tiempo que conserva una actividad promedio aceptable en el reactor (Sie, 2001). Otras tecnologías que utilizan reactores de lecho móvil son Chevron's OCR (On-Stream Catalyst Replacement) y Axens/IFP's Hyvahl.

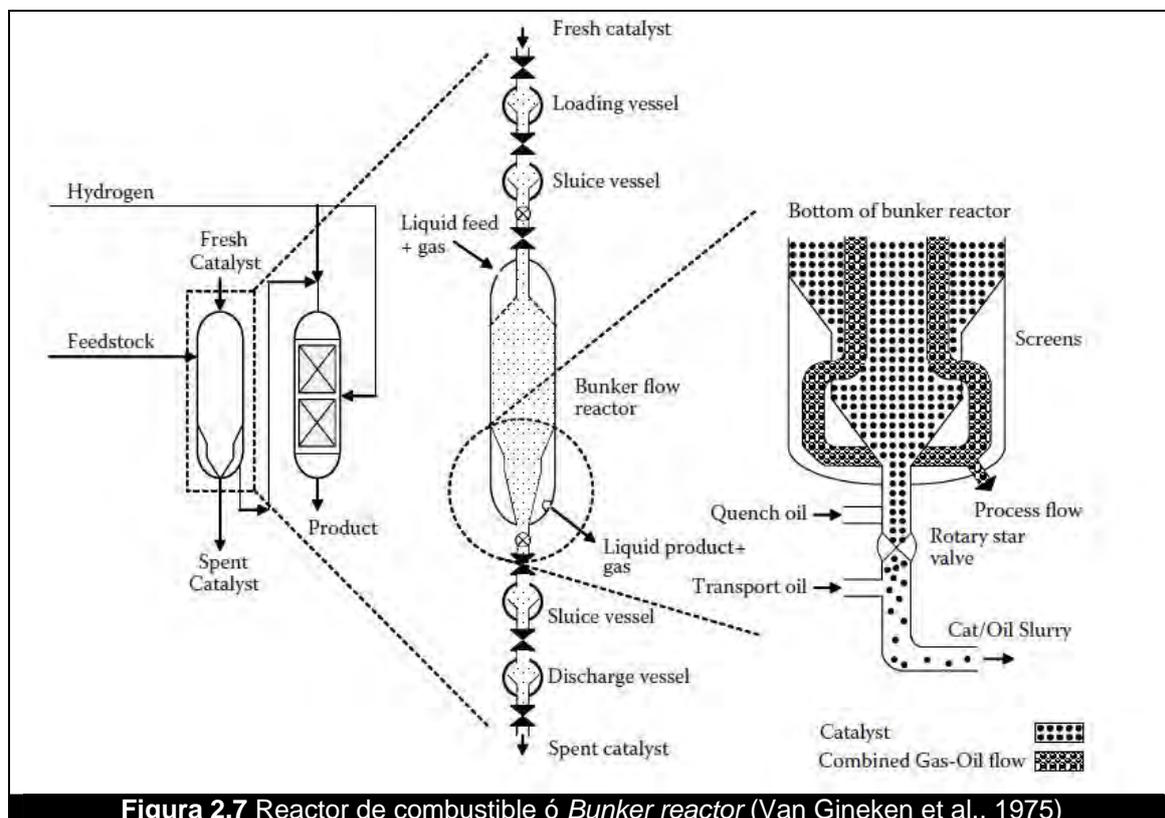


Figura 2.7 Reactor de combustible ó *Bunker reactor* (Van Gineken et al., 1975)

2.4.3 Procesos con reactores de lecho ebullente

Al igual que el reactor de lecho móvil, para manejar alimentaciones con una alta cantidad de metales y asfaltenos, Los reactores de lecho o cama ebullente son utilizados para tratar crudos y residuos con alto contenido en metales y precursores de coque. Las tecnologías que utilizan este tipo de reactor son H-Oil, T-Star (una extensión de la H-Oil), y los procesos de clarificación LC-Fining. Básicamente los reactores de estas tecnologías difieren en detalles mecánicos, esto puede verse en las figuras 2.8 y 2.9.

En el proceso, la mezcla de la alimentación y el H_2 , entra en el fondo del reactor y fluye hacia arriba a través de un lecho catalítico. Los catalizadores no están fijos y se mantienen en condiciones de ebullición o en forma de lecho fluidizado con alimentación de flujo ascendente. La reacción consiste en un sistema de tres fases: gas, líquido y sólido (catalizador) con buena transferencia de masa y de calor. El proceso de lecho ebullente es capaz de convertir la mayor parte de la materia prima (petróleo pesado) a destilados ligeros con bajo contenido de azufre (Morel et al., 1997)

La característica más importante del proceso del lecho ebullente es su capacidad de retirar periódicamente y adicionar el catalizador para el reactor sin interrumpir la operación. Esto es importante para el hidrotreatmento de aceites con alta cantidad de asfaltenos y metales. El diseño de la cama asegura un amplio espacio libre entre las partículas que permite pasar a los sólidos arrastrados a través del lecho sin su acumulación. Esto permite la utilización de partículas de catalizador de un diámetro inferior a 1 mm, y resulta en un aumento considerable de velocidad de reacción. El proceso es flexible y puede funcionar en modo de conversión alta o baja.

Los catalizadores de lecho ebullente son químicamente similares a los de lecho fijo y ambos son catalizadores soportados. Estos catalizadores soportados pueden ser granos o extruidos que contienen pequeñas cantidades de uno o más metales activos como el cobalto, molibdeno y níquel, soportados sobre un material inerte como la alúmina-sílice. Hay algunas diferencias en las propiedades físicas: tamaño de las partículas, resistencia mecánica y la forma de los catalizadores. Las camas ebullentes están hechas de esferas o granos que tienen un tamaño de 1-1.5 mm para facilitar la suspensión en la fase líquida en el reactor. La resistencia mecánica del catalizador es incluso mayor que el catalizador de lecho fijo para mantener su operatividad (Colyar y Wisdom, 1997; Reynolds, 2002; Wisdom, 1995; Sherwood, 2000). A continuación se da un breve descripción sobre los dos procesos más importantes que utilizan reactores de lecho ebullente

Proceso de H-Oil: Fue desarrollado inicialmente por *Hydrocarbon Research Corp and Cities Service R&D* y fue el primero en ser comercializado en 1963. Ahora es desarrollada por el IFP (Instituto Frances del Petróleo) y con licencia de Axens. La figura. 2.8 presenta un esquema del reactor de lecho ebullente del proceso H-Oil. En el proceso, la mezcla de aceite alimentado, H₂ y residuos recirculados se introducen en el fondo del reactor y ésta fluye hacia arriba a través del lecho del catalizador. El pequeño tamaño de partícula extruida de catalizador utilizado en la reacción proporciona el contacto eficiente entre las fases gas, líquida y sólida. Debido al movimiento de los catalizadores, los depósitos de alquitrán y coque se reducen al mínimo. Las condiciones típicas de operación del proceso H-Oil son las siguientes: Temperatura 415-427 °C, presión de 17-18 MPa, 0.1 h⁻¹ hasta 0,8 h⁻¹ de LHSV (Kressmann et al., 1998).

La conversión para un sistema de una simple etapa puede alcanzar el 60-65%, mientras que en dos etapas se tiene la posibilidad de obtener conversiones aún mayores. Con una alta hidrodmetalización y una alta actividad desintegradora de asfaltenos, el proceso de H-Oil puede procesar residuos pesados con residuos de carbón Conradson de 40 % de peso y 800 ppm de contenido de metales. La conversión del proceso se puede llegar hasta un 80% y se puede producir combustóleo con bajo contenido de azufre (Kressmann et al., 1998).

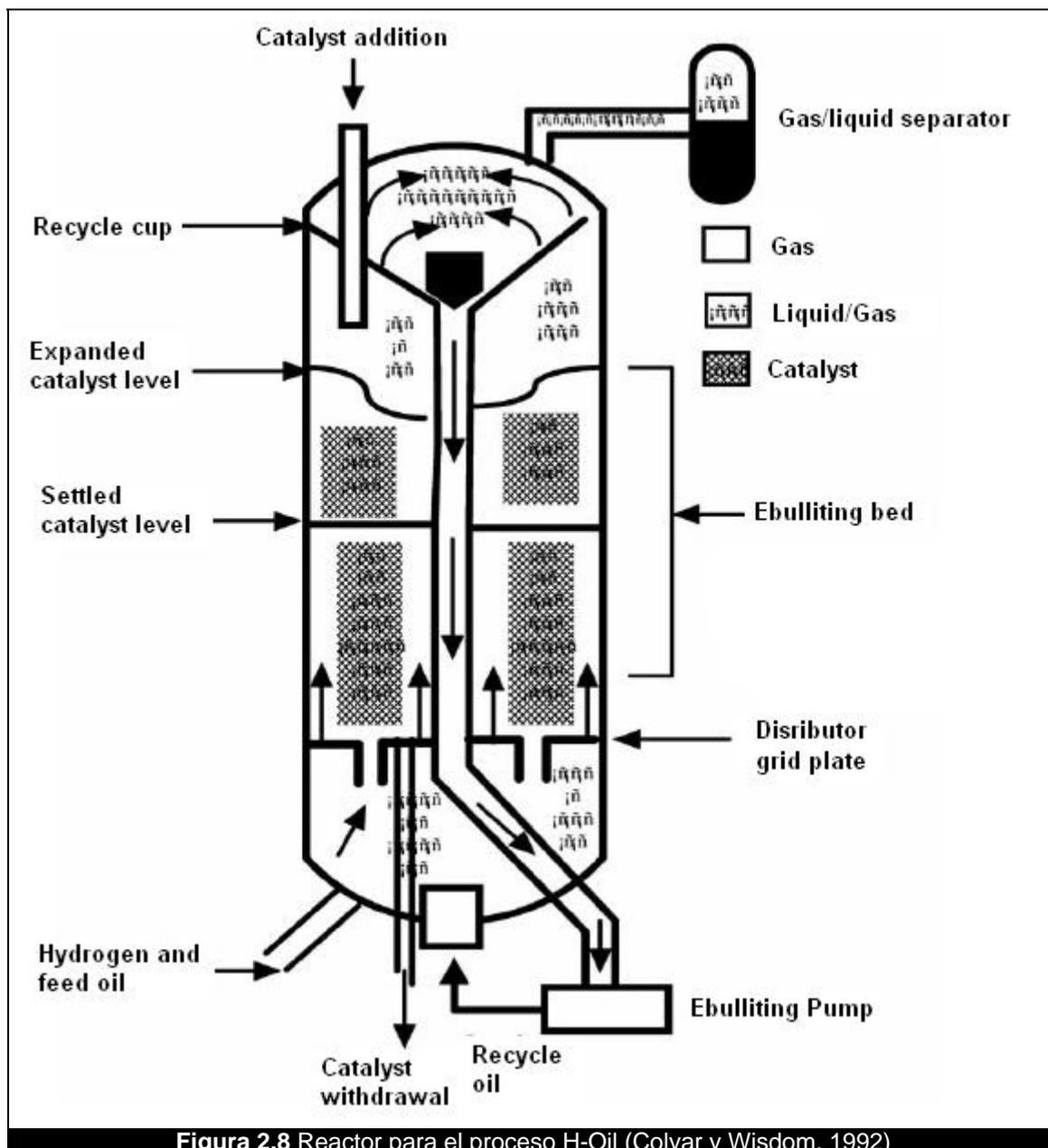


Figura 2.8 Reactor para el proceso H-Oil (Colyar y Wisdom, 1992)

Proceso LC-Fining: La primera unidad del proceso LC-Fining se creó en 1984 con una capacidad de procesamiento de 3 mil toneladas anuales. El proceso LC-Fining es muy adecuado para tratar residuos de extra pesados, *bitumen* y residuos de vacío. La figura 2.9 es un esquema del reactor LC-Fining. El catalizador es de $\text{CoMo}/\text{Al}_2\text{O}_3$ extruido con diámetro de 0,8 mm. Esta tecnología ofrece excelentes rendimientos en las reacciones de hidrodesulfuración, hidrodesmetalización e hidrodesintegración (Daniel et al., 1988).

En el proceso el aceite alimentado y H_2 entran en la parte inferior del reactor en forma ascendente. Los catalizadores en el reactor se pueden adicionar o retirar durante el período de operación, el calor de reacción es absorbido por la alimentación fresca por lo que todo el proceso se mantiene isotérmico. El proceso LC-Fining puede lograr la conversión de: 80% de

hidrodesulfuración, 88% de desmetalización, y 62% de reducción de residuos de carbón Conradson (Daniel et al., 1988).

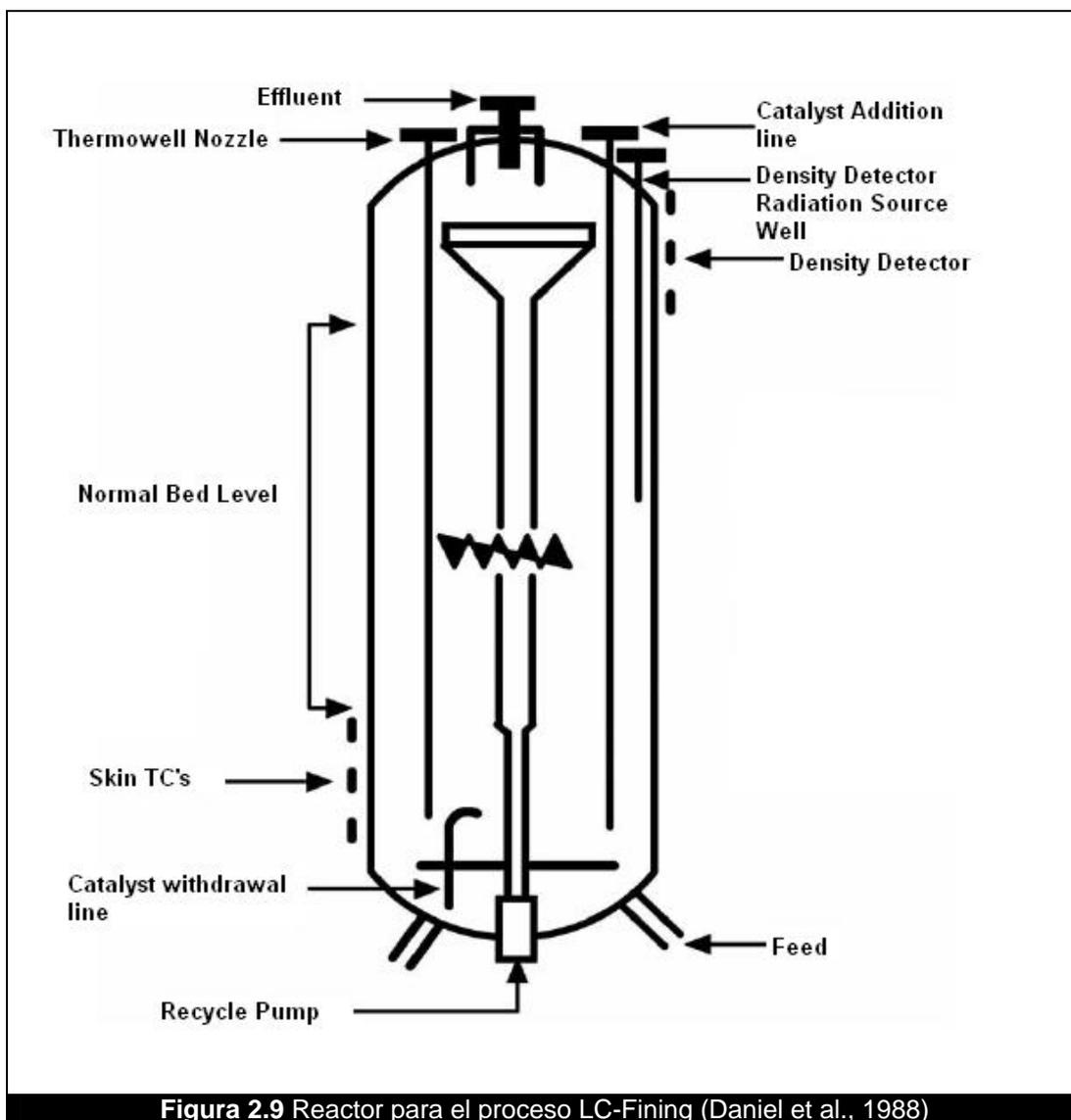


Figura 2.9 Reactor para el proceso LC-Fining (Daniel et al., 1988)

2.5 Reacciones que se llevan a cabo en la Hidrodesintegración

Diversos estudios muestran que la hidrodesintegración se lleva a cabo por tres principales rutas (Weikkamp y Erns, 1990)

1. Desintegración térmica vía radical libre, con adición de hidrogeno (hidropirolisis).
2. Desintegración con adición de hidrogeno, a partir catalizadores monofuncionales que sirven para hidrogenar, en general los catalizadores consisten en compuestos de metales como Pt, Pd y Ni, así como algunos óxidos o sulfuros (hidrogenólisis).
3. Desintegración con adición de hidrogeno, a partir de catalizadores bifuncionales, los cuales consisten en un componente hidrogenante disperso en los poros, y un soporte acido.

CAPITULO 2. HIDRODESINTEGRACIÓN

En muchos procesos de hidrodesintegración, la carga es sometida a hidrotratamiento a priori, en el mismo o en diferente reactor. El hidrotratamiento es un pretratamiento para la hidrogenación de hidrocarburos insaturados y la remoción de heteroátomos, esto se debe a que los compuestos con heteroátomos como el azufre o nitrógeno, tienen efectos inhibidores sobre el catalizador de hidrodesintegración.

Las reacciones principales que se llevan en el hidrotratamiento son la hidrodesulfuración (HDS), hidrodesnitrógenación (HDN), hidrodesoxigenación (HDO), hidrogenación de olefinas y la hidrogenación parcial de aromáticos. En la figura 2.10 puede verse un esquema general de las reacciones que se llevan a cabo durante la hidrodesintegración y el hidrotratamiento.

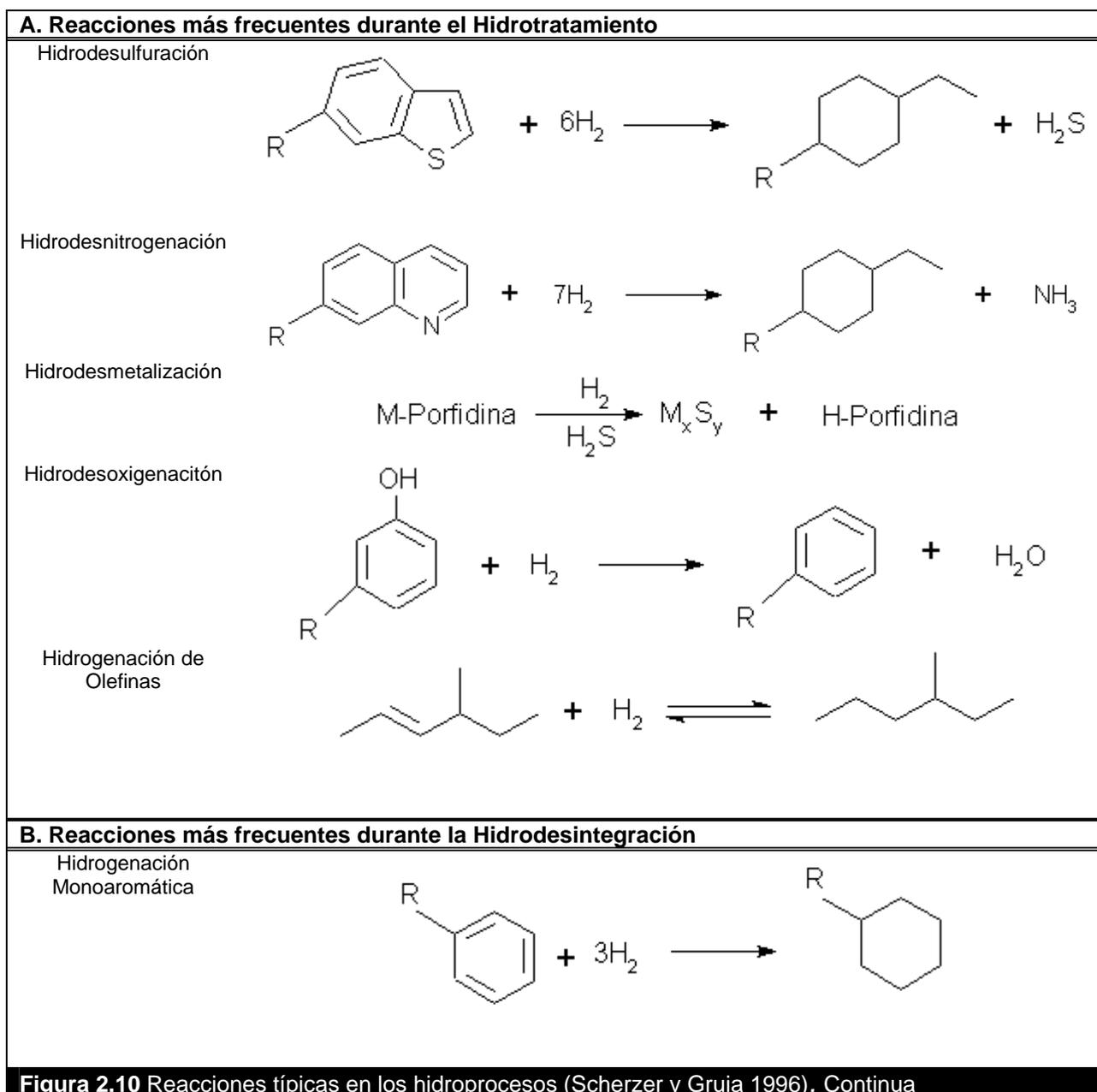


Figura 2.10 Reacciones típicas en los hidroprocesos (Scherzer y Gruia 1996), Continua

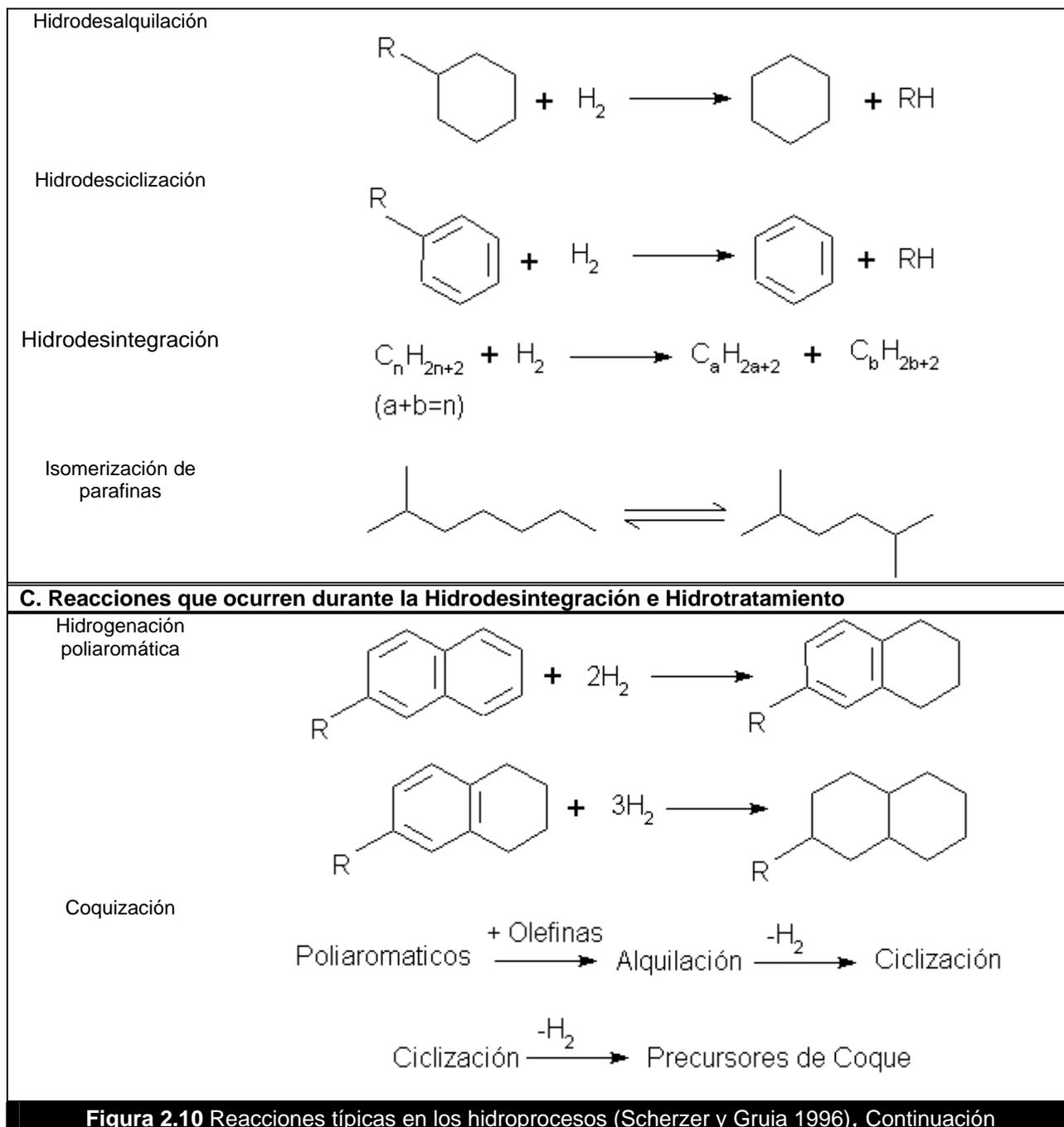


Figura 2.10 Reacciones típicas en los hidroprocesos (Scherzer y Gruia 1996), Continuación

Dentro de las reacciones más comunes que se llevan a cabo en el proceso de hidrodeseintegración se encuentran la hidrogenación de aromáticos, la hidrodeseiclización, la hidrodesalquilación, la isomerización de parafinas y la formación gradual de coque. En este proceso tanto los hidrocarburos alifáticos como aromáticos pueden ser hidrodeseintegrados. En el caso de compuestos aromáticos, sus ramificaciones lineales son más fáciles de remover (desalquilación). La desintegración de anillos aromáticos es mucho más difícil y requiere la hidrogenación previa a la desintegración (Coondradt y Garwood, 1964).

El mecanismo de reacción de la hidrodeseintegración con catalizadores bifuncionales es esencialmente vía ion carbocatión (o carbenión) para la

desintegración, la anterior reacción está acompañada de la hidrogenación y de la isomerización. La presencia de exceso de hidrogeno y de los catalizadores hidrogenantes resulta en productos hidrogenados y en la inhibición de reacciones secundarias, tales como la formación de coque.

A continuación se da una descripción de algunas reacciones involucradas en la hidroduesintegración, las reacciones discutidas en los puntos 2.5.1 al 2.5.4 son para procesos con catalizadores bifuncionales, las demás reacciones pueden ser para cualquier caso. Las reacciones de hidrogenólisis e hidropirólisis se llevan a cabo vía radical libre. Las reacciones correspondientes a la hidrogenólisis e hidropirólisis se discuten en el próximo capítulo, las reacciones para la hidropirólisis son similares a las reacciones de hidrogenólisis, pero a diferencia de la hidrogenólisis, la hidropirólisis no se lleva a cabo la hidrogenación en el catalizadores, en este caso la hidrogenación es vía radical libre.

2.5.1 Hidroconversión de Parafinas con catalizadores bifuncionales

Las reacciones de hidroduesintegración de parafinas han sido estudiadas por gran cantidad de autores (Coonradt y Garwood, 1964; Weikamp, 1975; Langlois y Sullivan, 1970; entre otros). Los principales productos observados, son aquellas parafinas de peso molecular bajo en las cuales predomina las especies entre C_3 y C_6 (Coonradt y Garwood, 1964).

Coonradt y Garwood (1964) propusieron un esquema de reacción para la hidroduesintegración de parafinas, el cual es una adaptación del modelo de Mills et al. (1953) para la reformación catalítica de hidrocarburos puros con catalizadores bifuncionales. Coonradt y Garwood (1964) compararon las distribuciones de productos de la reacción de hidroduesintegración para el hexadecano a distintas conversiones. En la figura 2.11 se presentan los resultados proporcionados por estos autores. Como puede observarse, es prácticamente despreciable la producción de C_1 y C_2 para todas las conversiones presentadas.

De la figura 2.11 también se puede concluir que inicialmente se generan especies entre C_{12} y C_7 , con mayor predominio la especie C_8 , gradualmente se generan especies de menor número de carbonos (C_3 a C_6) debido al rompimiento secundarios, pero con una pequeña (o prácticamente despreciable) contribución para la generación de especies C_1 y C_2 . Algunos catalizadores promueven el rompimiento primario para producir especies C_3 a C_6 .

En el mismo trabajo de Coonradt y Garwood (1964) se compara la distribución de productos entre la hidroduesintegración de hexadecano y la desintegración catalítica del hexadeceno encontrando una gran similitud entre ambas distribuciones. Esto puede apreciarse en la figura 2.12. A partir de esta observación Coonradt y Garwood (1964) concluyeron que existe un intermediario olefínico en alguna etapa de la reacción.

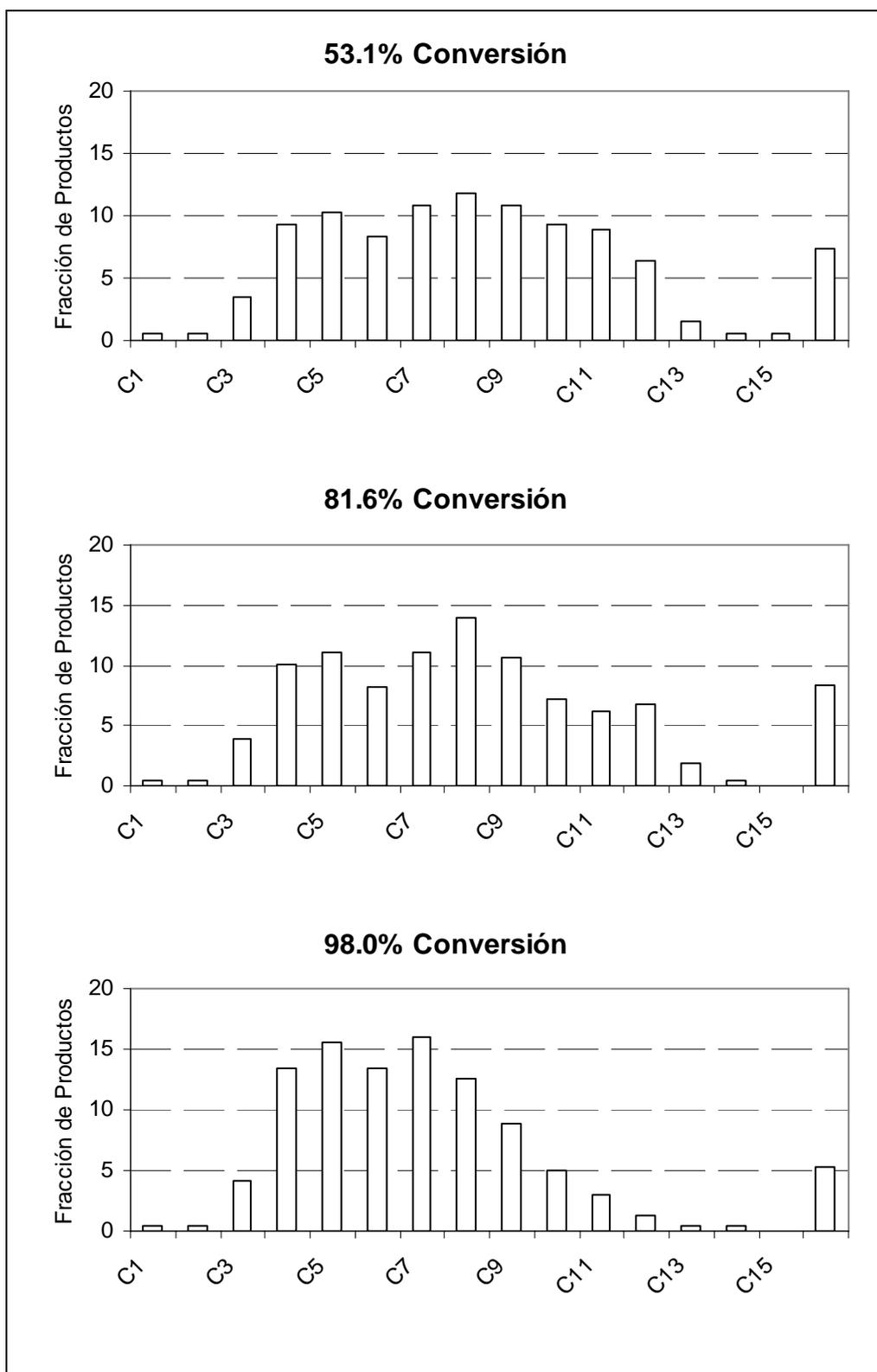
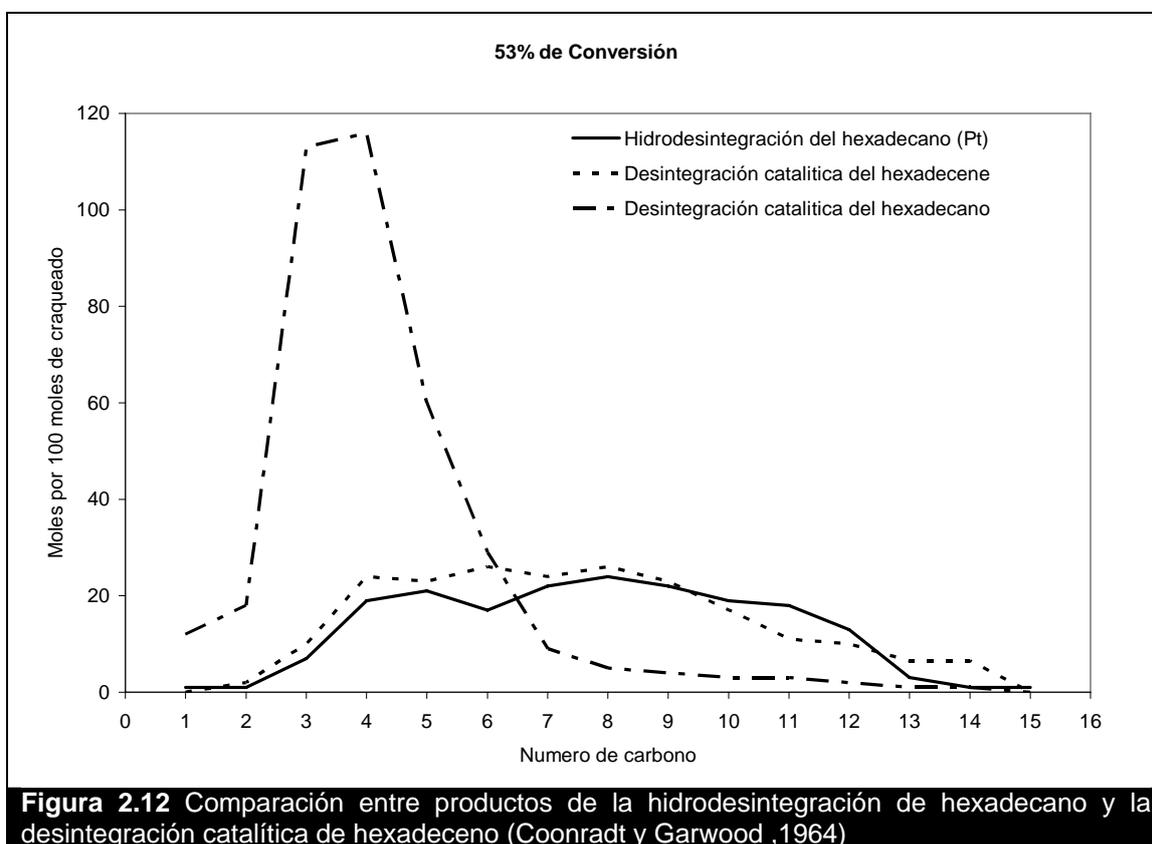
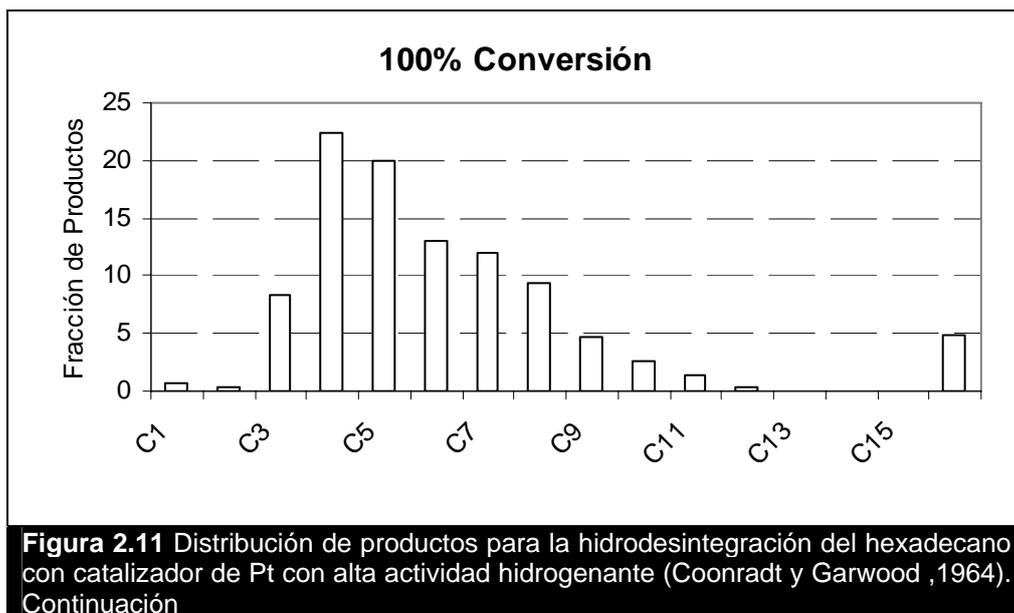


Figura 2.11 Distribución de productos para la hidrodeseintegración del hexadecano con catalizador de Pt con alta actividad hidrogenante (Coonradt y Garwood ,1964)



La figura 2.12 muestra una comparación entre la desintegración del hexadeceno, la desintegración catalítica del hexadecano y la hidrodeseintegración del hexadecano. Como puede observarse la distribución de productos entre la desintegración catalítica del hexadeceno es muy parecida a la distribución de productos para la hidrodeseintegración del hexadecano. Mientras que la desintegración catalítica del hexadecano presenta una distribución de productos muy diferente.

De acuerdo al trabajo de Coonradt y Garwood (1964), el mecanismo de hidrogenación e isomerización de parafinas se lleva a cabo vía ion carbocatión con hidrogenación e isomerización. La hidrogenación e isomerización de una n-parafina con catalizador bifuncional se lleva a través de los siguientes pasos.

1. Adsorción de la n-parafina sobre un sitio metálico.
2. Deshidrogenación con formación de una n-olefina
3. Desorción del sitio metálico y difusión al sitio ácido.
4. Isomerización y/o desintegración de olefinas en el sitio ácido a partir del intermediario carbocatión.
5. Desorción del sitio ácido y difusión
6. Hidrogenación de la olefina (n- e iso-) sobre el sitio metálico.
7. Desorción de parafinas producidas.

El mecanismo de reacción mostrado en la figura 2.13 predice que una alta isomerización puede ser producida si la actividad hidrogenante es relativamente mayor a la actividad ácida, y en contra posición si la actividad hidrogenante es relativamente baja a la actividad ácida puede producir una alta desintegración.

El reordenamiento para generar un alquil-carbocatión secundario es debido al movimiento del grupo alquilo de otro alquil-carbocatión secundario esta isomerización es conocida como tipo A o puede ser a partir de un alquil-carbocatión terciario vía protonación de un intermediario ciclopropano o PCP la cual es nombrada isomerización tipo B,. La isomerización tipo A es por lo usual mucho mayor que la isomerización tipo B. Este tipo de isomerizaciones son representadas en la figura 2.14

El rompimiento β puede darse a partir de la formación de un carbocatión terciario o secundario, pero no primario. Algunos mecanismos del rompimiento β son propuestos por Martens et al. (1986) los cuales son representados en la figura 2.15. La velocidad de reacción decrece en orden: $A > B_1 > B_2 > C$.

La desintegración de isómeros ocurre preferentemente cerca del centro de las cadenas de hidrocarburos y no se observa formación de metano y etano en gran proporción. La desintegración por rompimiento β ocurre con mayor frecuencia a partir de isómeros bi-ramificados y tri-ramificados que a partir de isómeros mono-ramificados (debido a la estabilidad de los diferentes carbocationes). La desintegración de parafinas de peso molecular bajo vía rompimiento β es poco probable Martens et al. (1986).

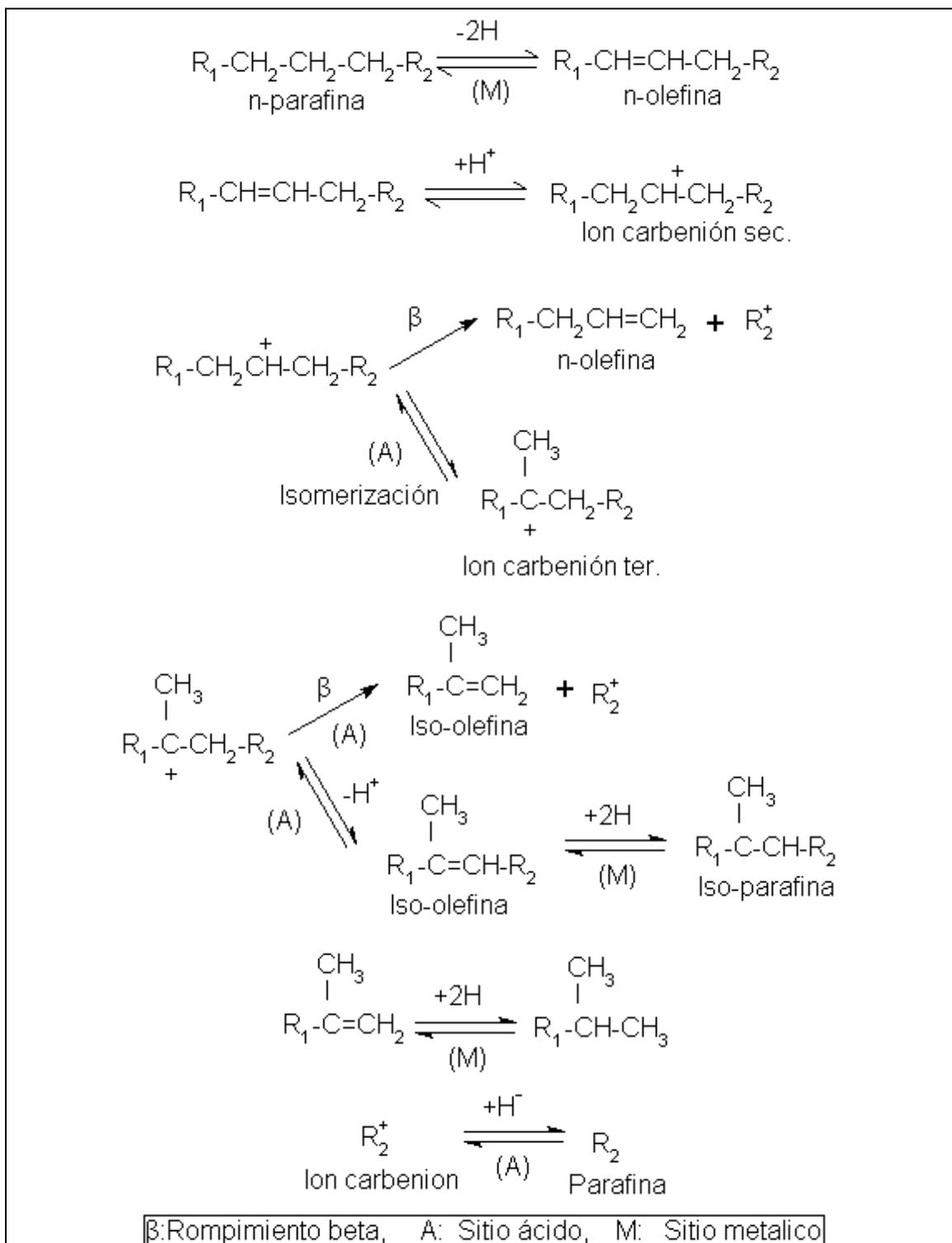


Figura 2.13 Esquema de reacción típico en la hidrodesintegración de n-parafinas (Coonradt y Garwood ,1964; Scherzer y Gruia 1996)

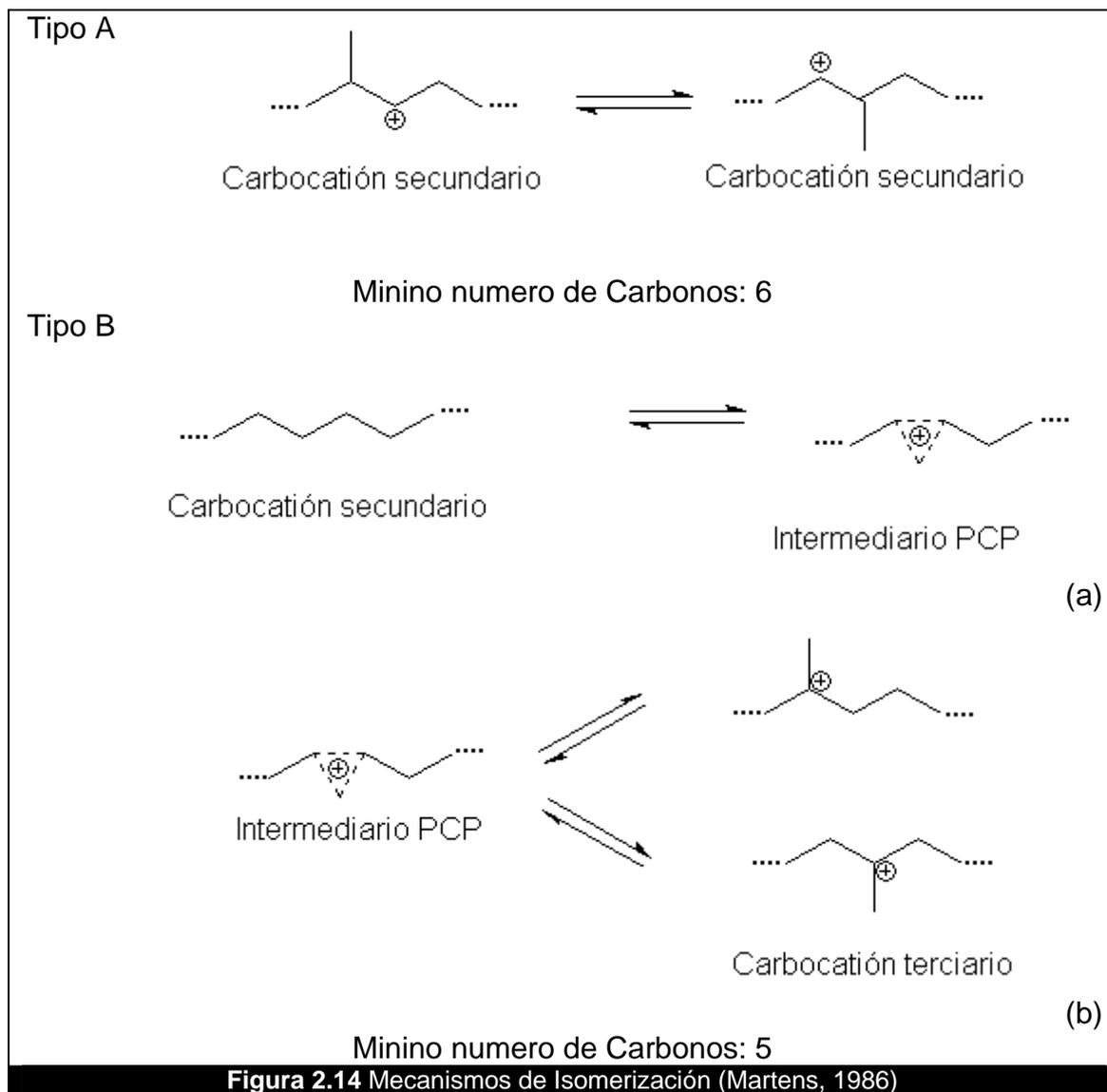


Figura 2.14 Mecanismos de Isomerización (Martens, 1986)

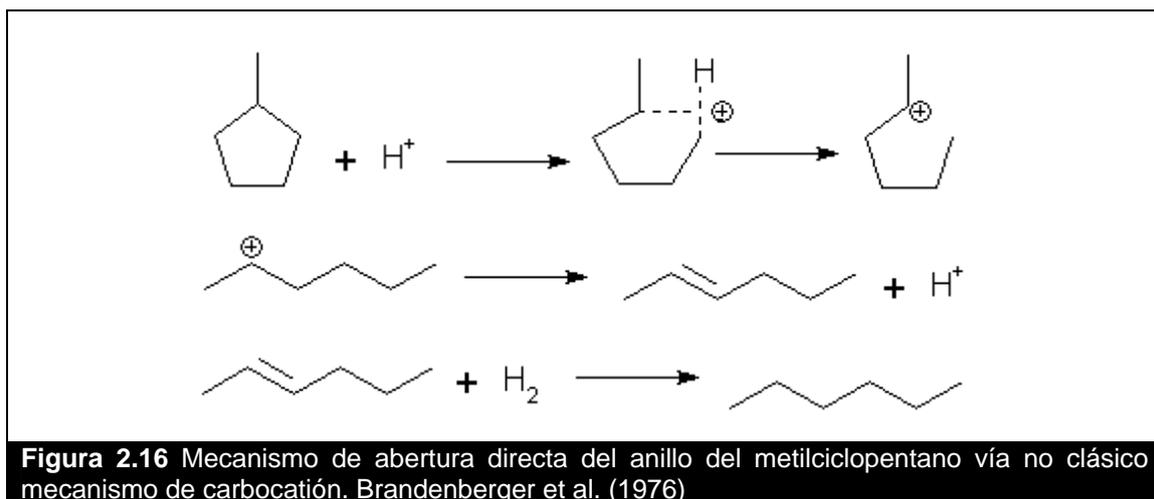
Tipo	Mínimo número de Carbonos	Iones involucrados	Reordenamiento
A	8	Ter. → ter.	
B ₁	7	Sec. → ter.	
B ₂	7	Ter. → sec.	
C	6	Sec. → sec.	

Figura 2.15 Mecanismos para el rompimiento β (Martens, 1986)

2.5.2 Hidroconversión de Naftenos con catalizadores bifuncionales

Diversos estudios han mostrado que las principales reacciones para naftenos de cinco o seis átomos de carbono, son las reacciones de isomerización y de hidrodeseintegración. La diferencia más significativa entre las reacciones de parafinas y naftenos es que el carbocatión tiene mayor dificultad de romper el anillo en los naftenos. Solo bajo condiciones altas de temperatura y presión parcial de hidrogeno ocurre el rompimiento β del ion carbocatión en los naftenos. Una primera explicación de lo anterior es presentada por Egan et al. (1964) quienes explican que el ion carbocatión no cíclico formado a partir de un ion carbocatión naftenico tiene una alta tendencia a regresar a su forma cíclica. Brouwer y Hogeveen (1970) dan otra explicación basada en la teoría de enlace. De acuerdo a estos autores la baja rapidez del rompimiento β es debido a la orientación desfavorable entre un orbital p en el carbono cargado positivamente y el enlace β que se va a romper. La orientación coplanal entre el orbital p libre y el enlace β que se presenta en el carbocatión de parafinas, permite un fácil rompimiento β . Una orientación casi perpendicular entre el orbital p libre y el enlace β que se presenta en los carbocationes de naftenos es energéticamente desfavorable para el rompimiento entre el orbital p libre y el enlace β . La tercera explicación es propuesta por Brandenberger et al. (1976) quienes a partir de experimentos con metilciclopentano concluyeron que el mecanismo involucra un ataque directo de un protón acido a un enlace σ carbón-carbón, lo cual origina un átomo de carbono pentacoordinado, estas reacciones son mostradas en la figura 2.16. Se abre el anillo y posteriormente se sigue un mecanismo similar al descrito para una parafina.

Chevron encontró que los ciclohexanos alquilados con 10 a 12 átomos de carbono al ser hidrodeseintegrados tienen una alta selectividad. Los grupos alquilo son rotos del ciclo y los principales productos son isobutano y un producto cíclico con cuatro átomos de carbono menos que el nafteno original.



Los productos tienen un bajo contenido de metano y una alta relación de iso a n parafinas. Un ejemplo de este mecanismo para la hidrodeseintegración del tetrametilciclohexano se muestra en la figura 2.17.

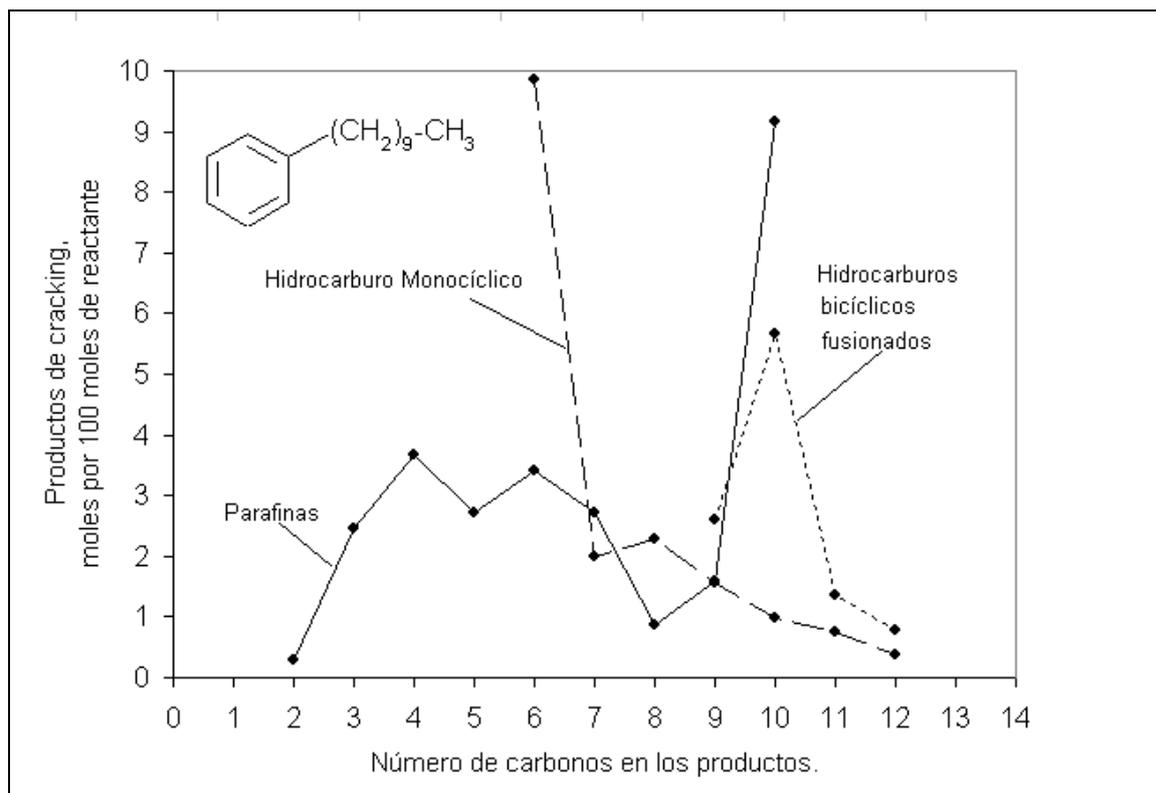


Figura 2.18 Distribución de productos obtenidos a partir de la hidrogenación del n-decilbenceno a 288°C y 82 atm (Langlois y Sullivan 1970).

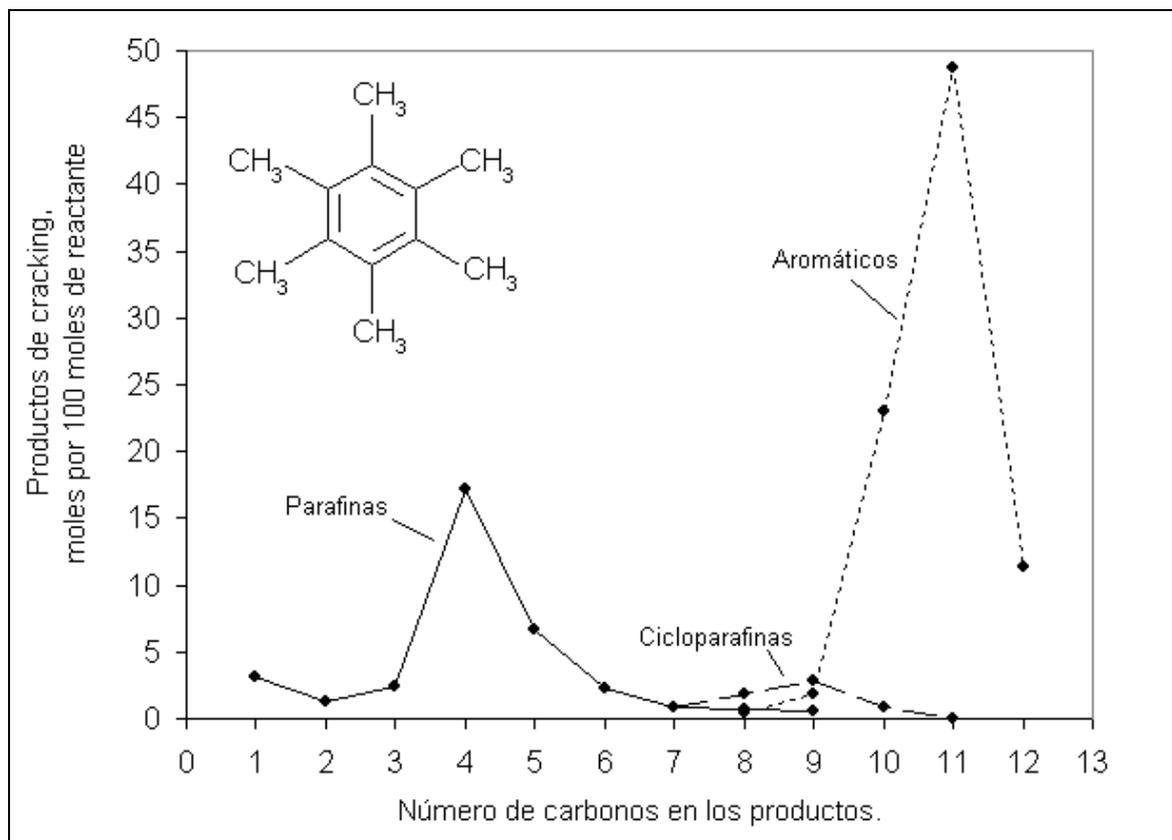


Figura 2.19 Distribución de productos obtenidos a partir de la hidrogenación del hexametilbenceno a 349°C y 14 atm (Sullivan y Scott, 1983)

2.5.4 Hidroconversión de Policiclos-Aromaticos con catalizadores bifuncionales

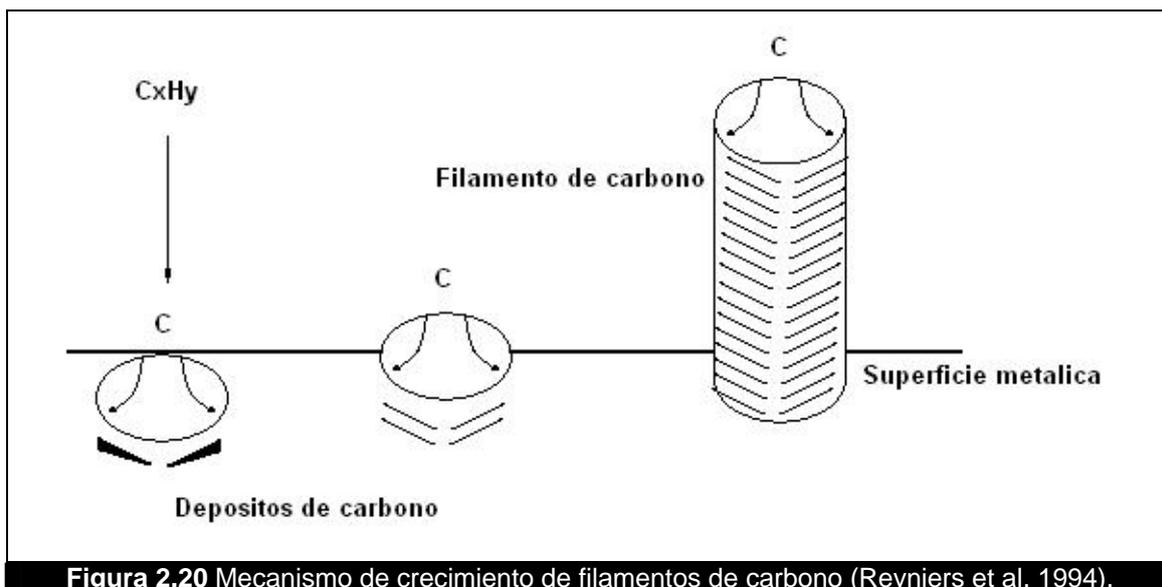
El mecanismo de reacción para este tipo de reacciones es complejo e involucra reacciones como hidrogenación, isomerización, alquilación y desintegración. La hidrodésintegración del fenatreno fue estudiada por Langlois y Sullivan (1970) bajo un catalizador ácido amorfo de sílica-alúmina el cual produce tetralina y metilciclohexano como principales productos. Langlois y Sullivan proponen un mecanismo que involucra la hidrogenación parcial, la abertura del anillo, la transferencia del grupo alquilo, el cierre del anillo y el rompimiento de la molécula. Otro mecanismo es propuesto por Lemberon y Guisnet (1984) el cual involucra reacciones de hidrogenación, isomerización y desintegración.

Qader (1973) estudió la hidrodésintegración de policíclicos aromáticos con un catalizador bifuncional soportado en sílica-alúmina. Este autor observó que se presentan reacciones de hidrogenación, isomerización y desintegración. El mecanismo de reacción usando zeolita como soporte de un catalizador para la hidrodésintegración, es similar al que se observa al usar catalizadores amorfos, aunque los productos de la reacción pueden diferir. Existe un gran número de bibliografía referente al tema, pero ya no se abundara más en éste.

2.5.5 Formación de coque

La formación de coque es indeseable debido a que se disminuye la cantidad de producto con mayor valor económico, así como la formación de depósitos en las camas catalíticas que no permiten el acceso a sitios activos. Principalmente la formación de coque está relacionada con el contenido de compuestos complejos de carbono tales como los asfaltenos. Hay tres mecanismos que contribuyen a la deposición coque (Reyniers et al, 1994).

Mecanismo Catalítico heterogéneo. La mezcla de gas reaccionante está en contacto con las paredes del reactor, las cuales pueden contener níquel que cataliza la formación de coque. Las especies son quimiadsorbidas en la superficie interna del reactor, por lo que se forma un complejo metal-hidrocarburo sobre los cristales de níquel que están en la pared interna del reactor. Este complejo se descompone y forma material carbonoso en la superficie del metal. El carbono emigra a través de la partícula de metal por difusión y precipita en los límites del granulo metálico. La fuerte tendencia a la difusión es debido a una diferencia en la actividad termodinámica entre el carbono en la superficie del metal y el carbono en los límites de granulo metálico Bianchini y Lund (1989). El carbono precipitado causa una tensión en la estructura de metal. Eventualmente, la tensión es tan grande que el níquel cristalino se aleja de la superficie metálica. Cuanto más carbono se deposita se forman filamentos de carbono que llevan una partícula de metal encima. Esto se representa en la figura 2.20. Las capas de coque formadas en un reactor industrial de desintegración térmica de nafta, tienen redes densas de filamentos, las cuales se ha observado con filamentos que tienen un diámetro entre 2 y 5 μm y una longitud de entre 20 μm y 1 mm.



La red de filamentos adquiere una estructura porosa. Las irregularidades superficiales en la estructura del grafito actúan como sitios activos en las paredes exteriores de los filamentos. En los sitios activa, la reacción se llevan a cabo vía mecanismo no catalítico heterogéneo. La influencia de las partículas de metal en la formación de coque disminuye cuando la superficie de metal se cubre por una capa del carbono. Sin embargo, un remanente de actividad catalítica siempre está presente (Reyniers et al, 1994).

Mecanismo no catalítico heterogéneo. Este mecanismo es el más importante en la formación de coque. La estructura del coque son los filamentos de grafito. Esto implica la degradación de los hidrocarburos a una estructura aromática a través de la condensación y deshidrogenación.

En la interfase del gas-coque la capa de poliaromáticos no está completamente deshidrogenada. A esta superficie se le es removido el hidrógeno por las reacciones de radicales libres con la superficie de los poliaromáticos, los compuestos en la fase de gas reaccionan con los poliaromáticos adheridos a la superficie del reactor. Los radicales hidrógeno, metilo, y etilo son las especies más activas. Como una consecuencia, la concentración de los sitios activos de la superficie de coque es una función de la composición de fase de gas. Esto explica la observación experimental de que una carga de hidrocarburos que generen radicales muy activos produce más coque.

El radical libre se coloca sobre la superficie del coque, ciertas moléculas en la fase gaseosa (los precursores de coque) se adicionan al coque. Todas las moléculas insaturadas en la fase gaseosa son las precursoras potenciales. En la figura 2.21 se da un ejemplo reacciones con 1-hexene como precursor.

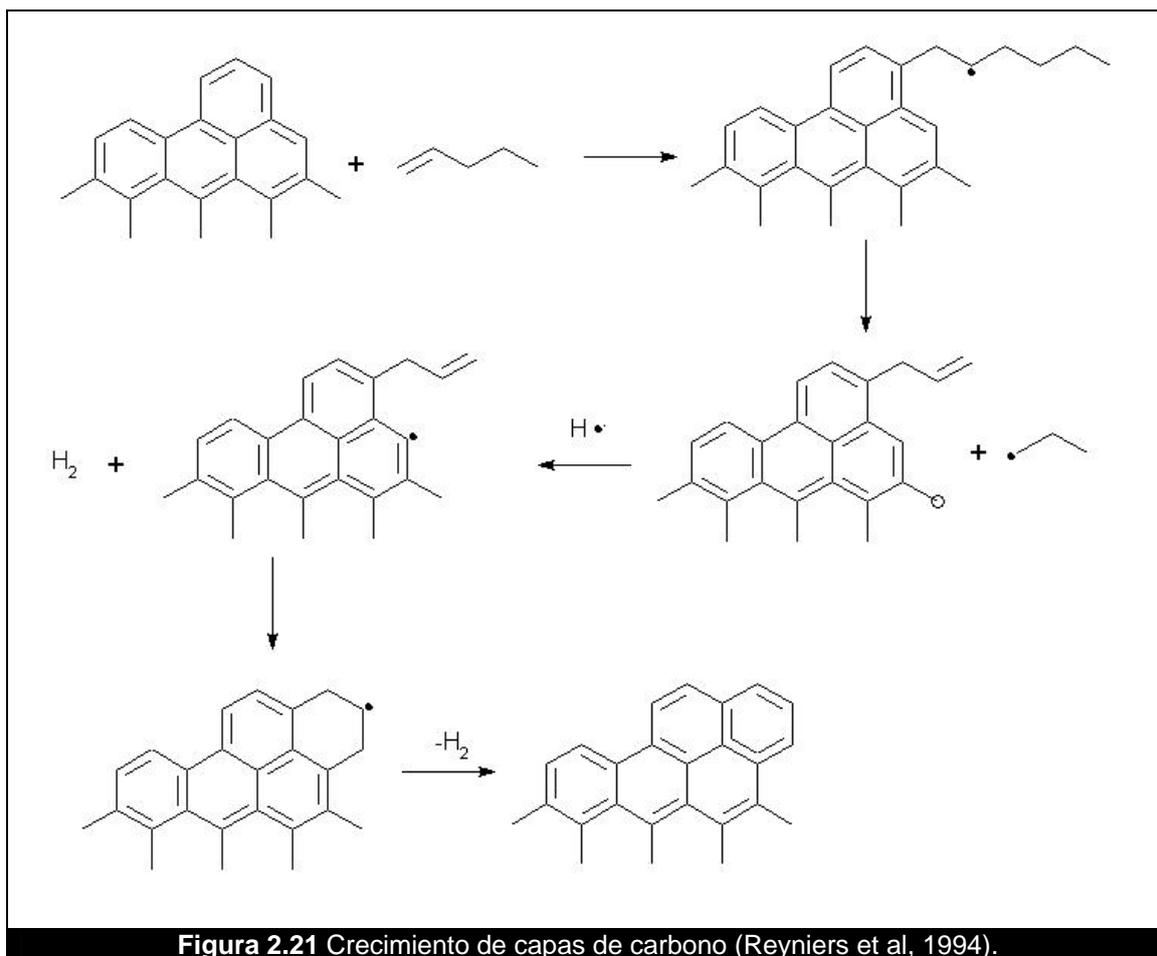


Figura 2.21 Crecimiento de capas de carbono (Reyniers et al, 1994).

Las moléculas con cadenas alifáticas largas están sujetas a la desintegración. La parte remanente de la molécula reacciona con los anillos del coque, en la cual la deshidrogenación ocurre rápidamente. De esta manera la estructura aromática continúa creciendo y los sitios con radicales libres en la superficie del coque son regenerados por remoción de hidrógeno de la superficie del coque.

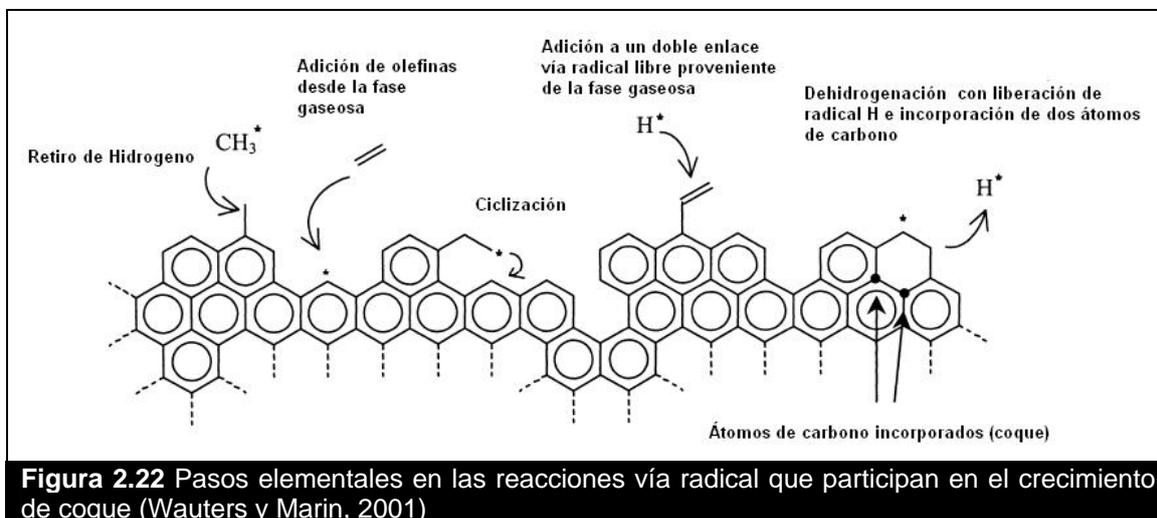
Este mecanismo explica la formación de carbón depositado en capas de grafito que contienen átomos del carbono con hibridación sp^2 . El contenido de hidrógeno presente en tales depósitos es muy bajo, de acuerdo con las observaciones industriales.

Varias otras reacciones ocurren en la superficie del coque formado, algunas de reacciones son mostradas en la figura 2.22. Las reacciones elementales en la estructura del coque formado pueden ser divididas en cinco clases de reacciones reversibles (Wauters y Marin, 2001):

1. Sustitución de hidrógeno por radicales libres en la fase gaseosa y sus reacciones inversas.
2. Substitución vía radical libre en la superficie del coque y sus reacciones inversas.
3. Adición en un radical superficial de una olefina de la fase gaseosa y los rompimientos β inversos de una olefina en la superficie del coque.

4. Adición de un radical libre de la fase gaseosa a un enlace de una olefina superficial y la descomposición inversa de un radical superficial a un radical en la fase de gaseosa y una olefina superficial.

5. Ciclización de una especie con radical libre en la superficie y su des ciclización inversa.



El Mecanismo de no catalítico homogéneo. Este tercer mecanismo implica la formación de aromáticos polinucleares en la fase gaseosa vía radicales libres. Estas grandes moléculas crecen en la fase gaseosa hasta formar gotas de alquitranar que pueden ser líquidas o incluso sólidas. Las gotas chocan con la pared del reactor en donde se adhieren a la superficie y se incorporan en la capa de coque. La superficie exterior de las gotas no está completamente deshidrogenada por lo que las reacciones de transferencia de hidrógeno vía radical de la fase gaseosa, con la capa de coque ocurren e incrementan el tamaño del coque. Este mecanismo sólo es considerado importante en la desintegración de petróleo pesado o cuando la temperatura excede 900 °C (Reyniers et al, 1994).

Sullivan et al. (1989) estudiaron la hidrodesintegración de gasóleo de vacío de residuos atmosféricos de crudo del medio oriente. A partir de una planta piloto la cual consta de tres secciones, en donde se realiza la hidrodesintegración. En la primera sección los residuos del crudo de medio oriente son hidrotratados y posteriormente fraccionados en donde se obtiene gasóleo de vacío (VGO del ingles *vacuum gas oil*). En la segunda sección se realiza la hidrodesintegración del gasóleo de vacío y posteriormente es fraccionada en dos cortes en el cual los fondos tienen temperaturas mayores a 285°C. En la tercera sección se realiza una hidrodesintegración con recirculación, simulando un proceso de dos etapas. Los productos de la última sección son fraccionados de la misma manera que en la segunda sección.

Los compuestos aromáticos polinucleares o hidrocarburos poliaromáticos son policiclos e hidrocarburos condensados que contienen dos o más anillos aromáticos unidos. Sullivan et al. (1989) reportan que los compuestos aromáticos polinucleares ligeros (de dos a seis anillos) se encuentran en el gasóleo de vacío antes de ser tratado, pero su concentración

se incrementa durante la hidrodésintegración, los resultados obtenidos en (Sullivan et al., 1989) se muestran en la tabla 2.5.

Tabla 2.5 Composición de aromáticos polinucleares en residuos de aceite gas de vacío (Sullivan et al., 1989)

Fracción en HPLC*	Concentración en aceite gas de vacío, %peso		
	Entrada al primer reactor de hidrodésintegración	Efluente del segundo reactor de hidrodésintegración	Relación Entrada ^{1er} reactor / Efluente 2 ^{do} reactor
Saturados	57.8	53.0	0.92
Monoaromáticos	27.50	28.46	1.03
Diaromáticos	13.04	14.35	1.10
Triaromáticos	1.198	2.862	2.39
Tetraaromáticos	0.187	0.729	3.90
Pentaaromáticos	0.134	0.380	2.84
Total de aromáticos	42.05	46.78	1.11

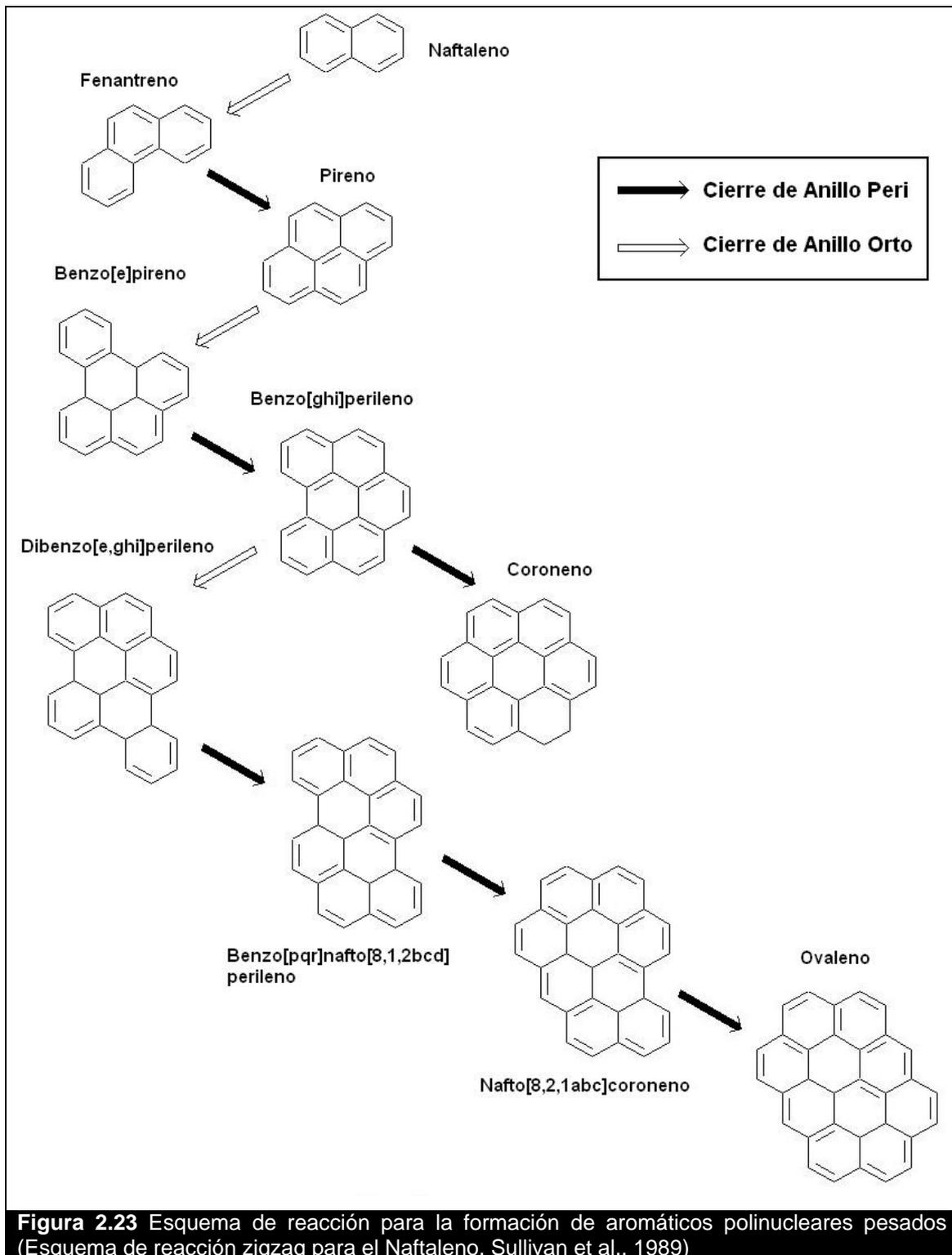
El mecanismo propuesto por Sullivan et al. (1989) es conocido como zigzag de naftaleno, un ejemplo del mecanismo puede verse en la figura 2.23. El esquema de reacción involucra dos tipos de reacciones de cierre de anillos:

- Cierre de anillos orto. Es cinéticamente favorecido e involucra la adición de cuatro átomos de carbono.
- Cierre de anillos peri. Es favorecidos termodinámicamente e involucran la adición de dos átomos de carbono

2.5.6 Eliminación de heteroátomos

Existen una gran cantidad de compuestos con heteroátomos en los crudos pesados y fracciones con alto rango de ebullición, entre los más importantes se encuentran: el azufre (e.g. tiofenos), el nitrógeno (e.g. piridinas), algunos metales como vanadio, molibdeno, níquel, etc. Estas impurezas repercuten en el tratamiento de las fracciones pesadas, así como en la calidad de los productos. A continuación se describe las reacciones de remoción de algunos heteroátomos presentes en los crudos pesados.

Remoción de azufre: La eliminación del azufre se produce a través de la formación de H₂S a partir de los compuestos orgánicos de azufre presentes en el crudo. El azufre se encuentra en todas las fracciones del petróleo en forma de cientos de diferentes compuestos organosulfurados (Stand y Pujadó, 2008). En la figura 2.24 se observan algunos de los compuestos organosulfurados de interés, los mercaptanos, sulfuros, disulfuros, tiofenos y benzotiofenos, y sus derivados alquilados son mostrados con un mecanismo propuesto en la literatura para la eliminación de azufre.



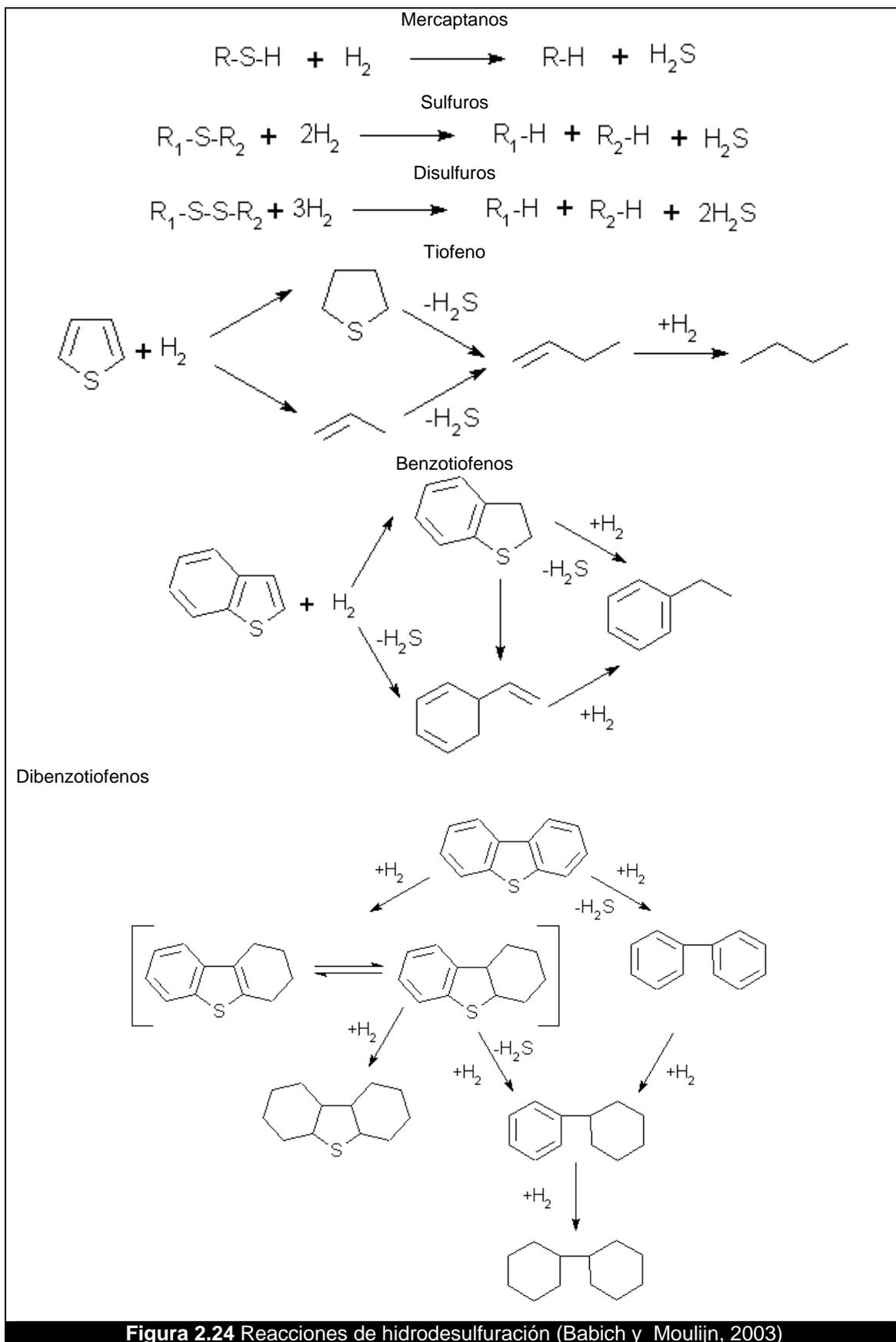


Figura 2.24 Reacciones de hidrodesulfuración (Babich y Moulijn, 2003)

La reactividad de los compuestos con azufre en HDS sigue el siguiente orden (de más reactivo a menos reactivo): sulfuro, disulfuro, tiofeno, tiofenos alquilados, benzotiofeno, benzotiofenos alquilados, dibenzotiofeno y dibenzotiofenos alquilados sin sustituyentes en las posiciones 4 y 6, dibenzotiofenos alquilados con un sustituyente en la posición ya sea 4 o 6, dibenzotiofenos alquilados con sustituyente alquilo en la posición 4 y 6 (Shafi y Hutchings, 2000; Gates y Topsøe, 1997).

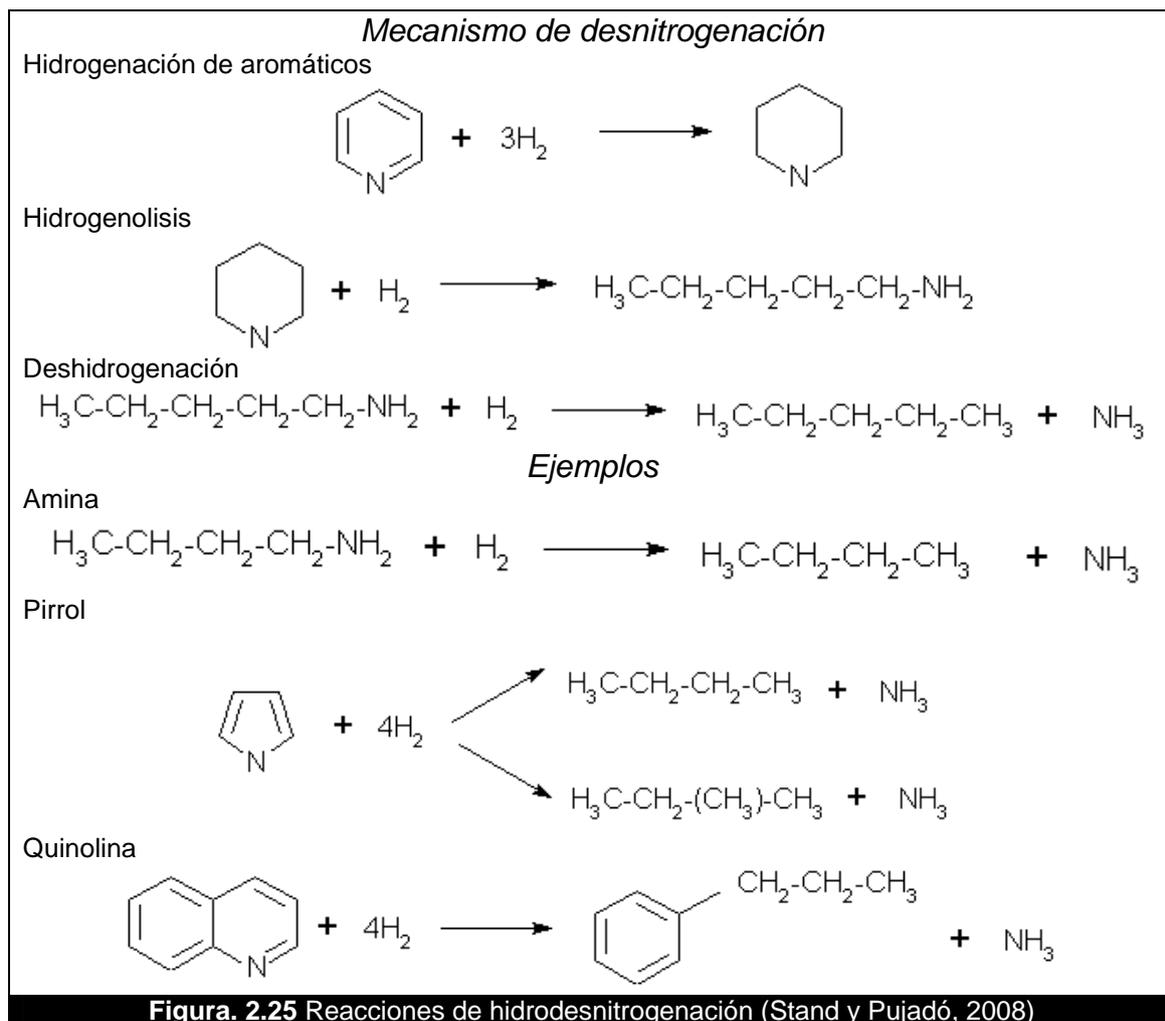
Las especies con azufre más difíciles se encuentran en las fracciones más pesadas, lo que significa que los aceites pesados son más difíciles de tratar. Como ejemplo del grado relativo de desulfuración: si el grado de dificultad de desulfurar al dietilsulfuro es 1 entonces el tiofeno es 5 veces más difíciles de desulfurar, el benzotiofeno es 15 veces más difíciles y el dibenzotiofeno es 20 veces más difíciles de desulfurar (Stand y Pujadó, 2008).

Eliminación de Nitrógeno: El nitrógeno es uno de los compuestos que aparecen en mayor cantidad, en las fracciones pesadas del petróleo. Por lo regular los compuestos que contienen nitrógeno involucran cinco o seis anillos aromáticos. La complejidad y cantidad de nitrógeno se incrementa cuando la fracción es más pesada, por lo que se hace más difícil la eliminación en fracciones pesadas. El mecanismo de eliminación de nitrógeno es diferente al de azufre, ya que en la desulfuración el azufre es eliminado antes y luego son saturados los compuestos olifínicos. Durante la desnitrógenación la saturación de olefinas y compuestos aromáticos ocurre primero con una posterior eliminación de nitrógeno (Stand y Pujadó, 2008). La reacción antes descrita se presenta en la figura 2.25 con algunos ejemplos de reacción.

El nitrógeno es muy difícil de remover y se consume mucho hidrógeno en comparación con la eliminación de azufre. La desnitrógenación es altamente dependiente de la presión parcial del hidrógeno (Stand y Pujadó, 2008).

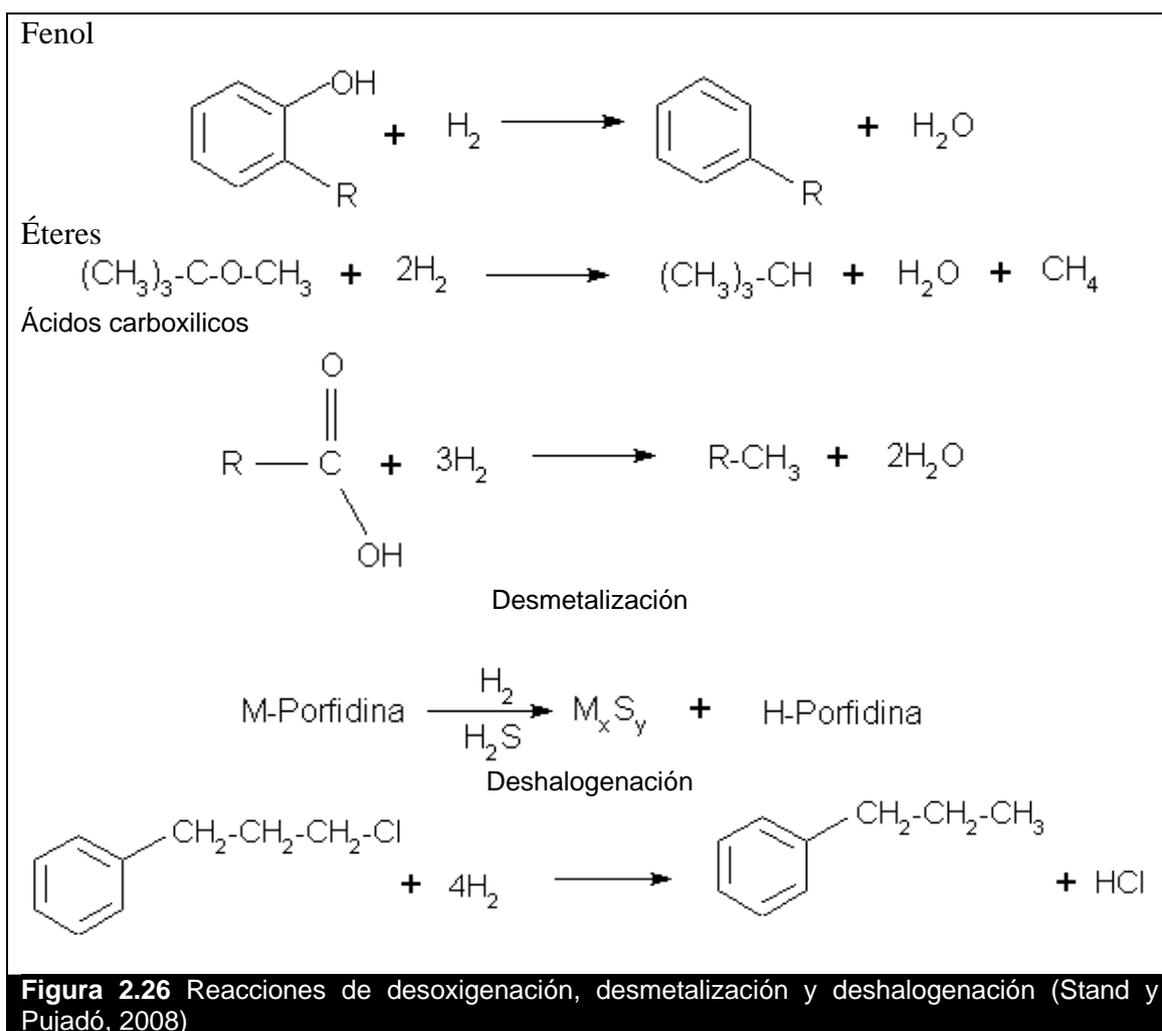
Remoción de Oxígeno: Los compuestos con oxígeno son hidrogenados para formar un hidrocarburo y agua. Los compuestos de bajo peso molecular son fáciles de tratar, mientras que compuesto de alto peso molecular es difícil de removerle el oxígeno (Stand y Pujadó, 2008). En la figura 2.26 se muestra un típico ejemplo de desoxigenación.

Remoción de metales: Muchas impurezas metálicas están presentes en la nafta y destilados intermedios en concentraciones de ppm a ppb. En el hidrotratamiento de naftas, el metal más común que es removido es el arsénico proveniente de las fuentes de crudo, el mercurio de algunos condensados y el silicio de los agentes antiespumantes utilizado en la reducción de viscosidad y en la coquización. Estos compuestos se descomponen en el hidrotratamiento y el metal se deposita sobre el catalizador en forma de sulfuro de metal como se muestra en la figura 2.26.



Una vez depositados estos metales, contribuyen a la desactivación del catalizador y, a diferencia del coque no se eliminan por la regeneración. Por otro lado, las fracciones más pesadas de petróleo y crudos pesados normalmente contienen ciertas cantidades de níquel y vanadio. Estos metales también se depositan sobre el catalizador y contribuyen en la desactivación del catalizador. Los residuos atmosféricos pueden contener metales, casi siempre Ni y V, en niveles de cientos ppm. La desmetalización se produce antes de la desulfuración y de todas las demás reacciones (Stand y Pujadó, 2008). En la figura 2.26 se muestra la reacción de desmetalización

Remoción de halógenos: Los halogenuros orgánicos, tales como cloruros o bromuros, pueden estar presentes en las fracciones del petróleo a niveles de traza. En condiciones de tratamiento con hidrógeno, los haluros orgánicos se convierten en gran medida a hidrocarburos y halogenuros de hidrógeno (Stand y Pujadó, 2008). En la figura 2.26 se presenta un ejemplo de reacción de deshalogenación.



2.6 Catalizadores para la Hidrodesintegración

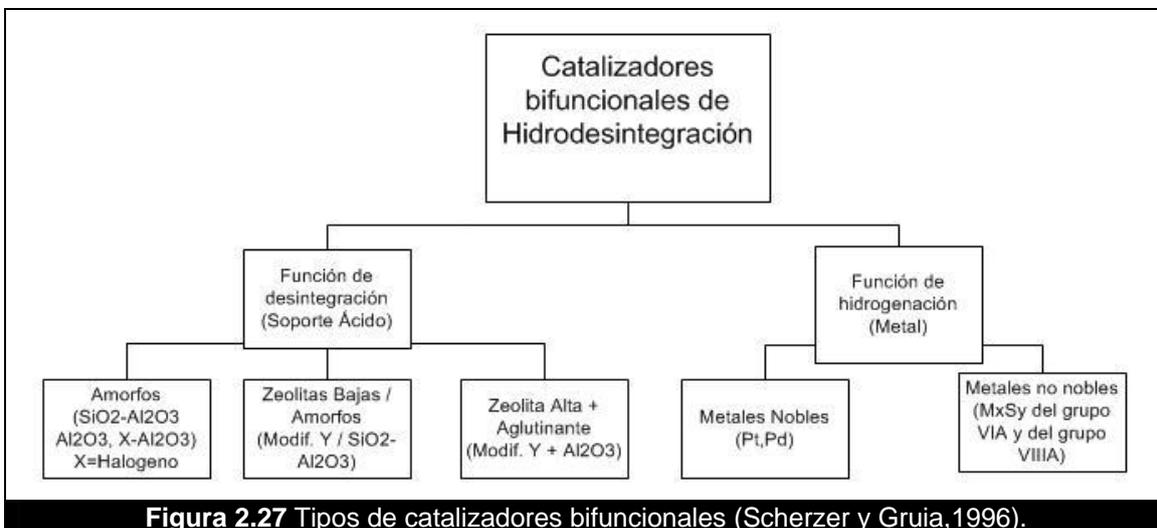
La hidrodesintegración se lleva a cabo principalmente por dos tipos de catalizadores, los monofuncionales y los bifuncionales. Cuando se utilizan los monofuncionales el catalizador usado está basado en un metal, mientras que en el caso de los bifuncionales además del metal se utilizan materiales que proporcionen sitios ácidos. Los metales pueden ser metales nobles (paladio, platino) o sulfuros de metales del grupo VIA (molibdeno, tungsteno) o del grupo VIIIA (cobalto y níquel). Un diagrama que describe la clasificación para catalizadores de hidrodesintegración se observa en la figura 2.27.

Para una hidrodesintegración efectiva usando catalizadores bifuncionales, es importante que se tenga una rápida transferencia entre el sitio ácido y el metálico ya que disminuye las reacciones secundarias. La rápida transferencia se logra al tener los sitios ácidos y metálicos próximos. La fuerza relativa hidrogenante y desintegradora de algunos catalizadores es mostrada en la tabla 2.6.

CAPITULO 2. HIDRODESINTEGRACIÓN

Tabla 2.6 Fuerza relativa en catalizadores bifuncionales (Scherzer y Gruia, 1996).

Función Hidrogenante	Co/Mo < Ni/Mo < Ni/W < Pt(Pt) Incremento en la actividad hidrogenante
Función Desintegradora	Al ₂ O ₃ < Al ₂ O ₃ – Halogeno < Si-Al ₂ O ₃ < Zeolita Incremento en la actividad desintegradora



Existen diversos soportes ácidos empleados en los catalizadores bifuncionales, entre estos podemos mencionar los soportes silica-alumina amorfa, silica-magnesia, silica-titania, silica-alumina-titania, titania-alumina, silica-titania-zirconia, silica-alumina dispersa en alumina, alumina-boria, y otros.

Las zeolitas son aluminosilicatos cristalinos. En la hidrodesintegración con catalizadores basados en zeolitas, las zeolitas son principalmente responsables de la actividad desintegradora. La alta área superficial y alta porosidad de las zeolitas facilita el acceso a reactivos a un número alto de sitios activos. La estructura de algunas tipos de zeolitas es indicada en la tabla 2.7.

Tabla 2.7 Características de la estructura de zeolitas (Scherzer y Gruia, 1996).

Zeolita	Sistema de poros		
	Estructura	Poros	Dimensión (nm)
FAU (X,Y)	3D	12 MR* (jaula)	0.74 1.3
MOR (Morderita)	1D	12 MR	0.65 x 0.70
OFF (Ofretita)	1D	8 MR	0.26 x 0.57
BETA	1D	12 MR	0.67
	2D	8 MR	0.36 X 0.49
	3D	12 MR	0.66 X 0.81
MFI (ZSM5)	3D	10 MR	0.56 X 0.65 0.53 X 0.56 0.56 X 0.65

*12MR 12-Anillo membered

Hasta aquí se deja la discusión sobre los diferentes procesos de hidrodesintegración existentes. El próximo capítulo se dedicado a la tecnología de lecho disperso.

CAPITULO 3

Procesos de lecho disperso

En este capítulo se hace una descripción de los procesos efectuados en reactores de lecho disperso. En primera instancia se examinan los catalizadores involucrados y el funcionamiento de los mismos; posteriormente se describe las reacciones de hidrogenólisis que son presentes en este tipo de reactores. Por último se hace una revisión sobre las distintas tecnologías para la hidrodeseintegración con reactores de lechos dispersos.

Los procesos de hidrodeseintegración pueden ser divididos en dos principales grupos: Los que usan catalizadores soportados y los que emplean catalizadores no soportados. La mayoría de los procesos comerciales de hidrodeseintegración usan catalizadores soportados, con excepción de los procesos comerciales LC-Fining y H-Oil los cuales están basados en la tecnología de lecho ebulente. Sin embargo, la mayoría de los procesos de hidrodeseintegración usan la tecnología de lecho fijo.

Debido a que los crudos pesados contienen cantidades relativamente elevadas de heteroátomos y de precursores de coque, la tecnología de reactor de lecho fijo es limitada, ya que el coque y los metales se depositan en el catalizador tapando los poros y los sitios activos. De esta forma la actividad catalítica se ve reducida. Mientras que la tecnología de lecho ebulente puede tratar crudos pesados y a pesar de sus ventajas tecnológicas; la mecánica del reactor es compleja y además de que se es usado una gran cantidad de catalizador, por lo que representa un problema ambiental y económico.

Una de las soluciones para este problema son los procesos de lecho disperso, en los cuales se emplean catalizadores no soportados. La tecnología sigue el mismo proceso que la desintegración térmica, pero difiere en que se mezcla el aceite a procesar con hidrogeno y el catalizador disperso al torno del reactor.

3.1 Catalizadores dispersos para el proceso de hidrodesintegración

Los metales de transición son los componentes principales para los catalizadores en los procesos de lecho disperso. Entre los metales más frecuentemente empleados están el Fe, W, Co, Ni, V y Mo, siendo éste último el más usado debido a una alta conversión a destilados con bajo punto de ebullición, por su alta conversión de carbón Conradson y su alta hidrodesulfuración. En la tabla 3.1 se presenta una comparación entre las actividades conseguidas utilizando diferentes metales. Principalmente se utilizan sales como precursores de la fase activa que es el sulfuro del metal seleccionado. Los metales pueden ser introducidos en la alimentación como partículas finas (Del Bianco et al., 1995). La forma activa del catalizador tiene una forma coloidal y un tamaño de partícula desde valores inferiores a micrones hasta muchos micrones. Típicamente la concentración del metal base es de 50 a 1000 ppm, pero la concentración no debe exceder este rango. La capacidad de recuperar el catalizador tiene una importancia económica, en especial si el catalizador se encuentra a elevadas concentraciones (>100ppm) (McFarlane, et al., 1995).

Tabla 3.1 Hidroconversión usando diferentes metales (Alimentación de crudo pesado, 438°C, 1h, 17.2MPa, 0.7 a 0.8 g/kg de metal/alimentación. Del Bianco et al., 1993; Menzies y Silva, 1981).

Metal	Ninguno	Fe	Mo	V	Cr	Mn	Ti
Desulfuración (%)	33	40	66	50	55	39	43
Conversión de carbón Conradson(%)	50	51	60	50	51	53	58
Producción de coque (%peso sobre alimentación)	6.0	2.8	0.5	0.4	0.3	1.8	0.5

El grado de dispersión del catalizador afecta la actividad catalítica. Los factores que modifican la actividad catalítica son el tamaño de partícula y la concentración del catalizador en el aceite. Una alta dispersión favorece la hidrogenación y previene la condensación de los radicales libres involucrados en la desintegración que puede terminar en la formación de coque (Del Bianco et al., 1995). Altos niveles de dispersión se pueden obtener al dispersar el precursor que puede ser soluble en agua o en aceite, dentro de la alimentación y posteriormente activar *in-situ*. A partir de la descomposición térmica del precursor y la adición de azufre al metal se obtienen partículas sólidas finas de catalizador (Del Bianco et al., 1995; Del Bianco et al., 1993). Existen otras técnicas para producir partículas de tamaños del orden de micras tales como: pirolisis de láser, métodos especiales de plasma, microemulsiones, entre otras.

Si la velocidad de sulfuración del precursor es lenta, o si el precursor no es correctamente activado, el proceso es controlado por las reacciones térmicas a pesar de la presencia del catalizador. La formación de coque es inevitable bajo estas condiciones. Para prevenir el problema anterior se realiza un pretratamiento, el cual generalmente consiste en calentar la mezcla de alimentación y el precursor metálico a temperaturas bajas, menores a las que la hidrodesintegración se lleva a cabo, en presencia de hidrogeno y azufre.

La difracción de rayos X muestra que en el caso del molibdeno, los microcristales de sulfuro de molibdeno tienen una estructura hexagonal. Los

estudios de Del Bianco (1995) muestran que el cristal de molibdeno consiste de una simple o de unas pocas capas apiladas y que el tamaño del cristal es de 10 a 50 Å (Del Bianco et al., 1994; Del Bianco et al., 1995). La presencia de metales en la alimentación como Ni, V y Fe genera una alta formación de un tipo de fase en forma de pirrotita en el catalizador. El análisis en el microscopio electrónico muestra que las partículas de Mo aparecen como racimos irregulares de láminas.

El catalizador a base de molibdeno es el que tiene mayor actividad catalítica. La principal fuente de molibdeno es el mineral molibdenita, el cual es puesto a fuego directo para formar el óxido, luego es purificado a partir de una solución acuosa de amonio la cual produce heptamolibdato de amonio y finalmente es separado por cristalización fraccionada. El heptamolibdato de amonio es uno de los precursores de molibdeno más baratos (McFarlane, et al., 1995).

Otro tipo de catalizadores son los que utilizan promotores o sistemas de varios metales, los cuales pueden modificar la estructura del Mo. El fósforo es un promotor secundario en catalizadores de Ni-Mo soportados y es usado en muchos hidropcesos industriales. La presencia del fósforo incrementa la hidrodeshulfuración y la hidrodeshmetalización e inhibe la deposición de coque, lo cual prolonga la vida del catalizador. En el caso de catalizadores dispersos con base de Mo, la adición de fósforo mejora el comportamiento catalítico, especialmente en términos de la eliminación de vanadio. La función del fósforo es interactuar con el vanadio para formar compuestos insolubles en aceite.

Para los sistemas con dos o más metales se reporta que ocurre la sinergia entre el Ni o Co y el Mo, en la hidrodeshintegración de aceites pesados cuando una mezcla de naftenatos de metales es usada. En estos sistemas no se ha encontrado evidencia de la formación de sulfuros de Ni-Mo o de Co-Mo (Del Bianco et al., 1994; Del Bianco et al., 1995), pero los dos metales dan lugar a la formación de sulfuros separados que pueden actuar como catalizadores complementariamente.

3.1.1 Actividad y selectividad de los catalizadores

Panariti et al. (2000) realizan la hidrodeshintegración de residuos de vacío del crudo Belayim para varios catalizadores dispersos en concentración de 1000ppm. Como alimentación al reactor usaron 10 gramos del residuo a una presión de hidrogeno de 9 MPa y una temperatura de 460°C durante 90 minutos. Entre los catalizadores usados en los experimentos de Panariti et al. (2000), son naftenato de molibdeno, naftenato de hierro, naftenato de níquel, resina de cobalto, resina de vanadio y acetil acetato de rutenio. En la figura 3.1 se muestra la grafica dada por Panariti et al. (2000) en la cual se muestra el cambio en la presión a través del tiempo y a partir de estos cambios se determina la actividad de los diversos catalizadores.

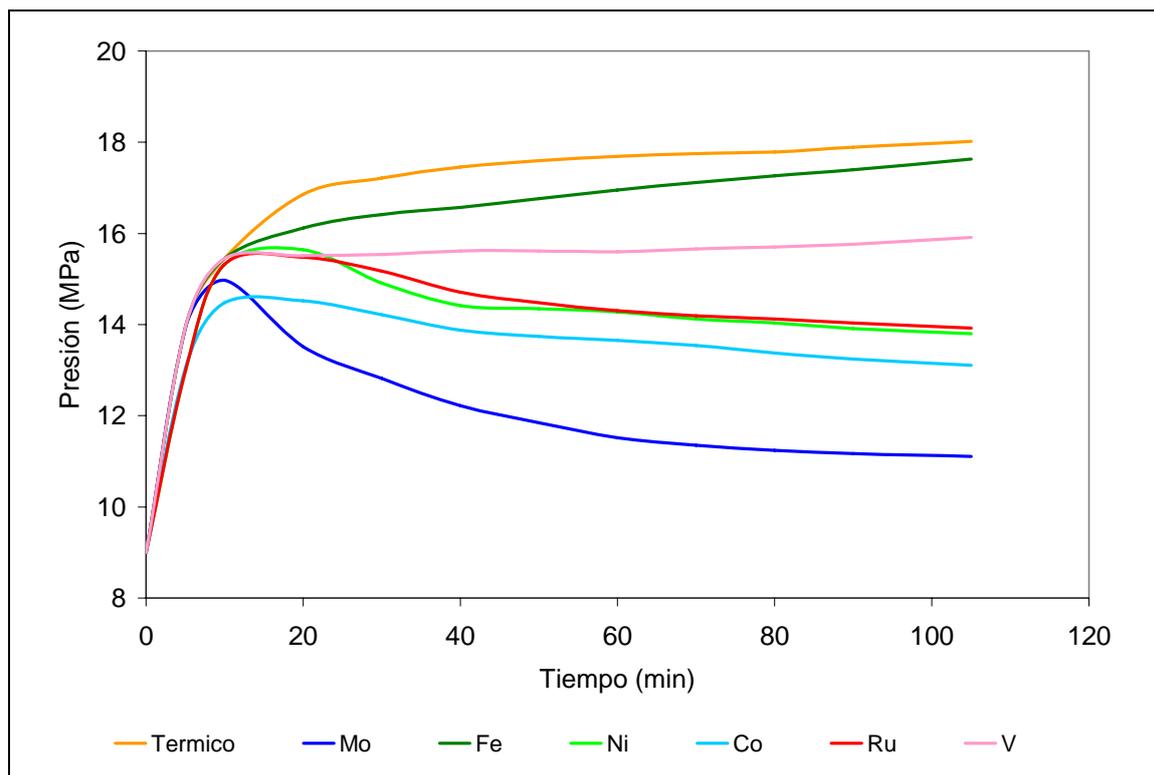


Figura 3.1 Efecto de la actividad del metal en el comportamiento de la hidrodesintegración para el residuos de vacío del crudo Belayim (460°C, 9MPa de H₂, 90min. Panariti et al. 2000)

En la figura 3.1 se incluye el tiempo de calentamiento (15min a partir del pretratamiento). De esta figura puede deducirse que el Mo tiene mayor actividad hidrogenante que los otros metales. El sistema presenta dos fenómenos contrarios: el consumo de hidrógeno el cual reduce la presión, y la formación de compuestos gaseosos que incrementa la presión. El catalizador con menor presión final es el de mayor actividad hidrogenante ya que inhibe la formación de gases y tiende a hidrogenar mejor.

En las tablas 3.2 y 3.3 se muestran las características del residuo usado por Panariti et al [60] y las características de los productos. De la tabla 3.2 se concluye que el Mo es el mayor inhibidor de coque y el mejor controlador en la formación de gases.

Tabla 3.2 Propiedades del residuo de vacío del crudo Belayim. (Panariti et al. 2000)	
>500°C (%)	96.0
Densidad 15/4°C (g/cm ³)	1.016
Viscosidad a 100°C (cSt)	3600
CCR (%peso)	20.7
Asfaltenos de C ₅ (%peso)	21.6
Asfaltenos de C ₇ (%peso)	14.4
Análisis Elemental (%peso)	
C	81.5
H	10.4
N	1.0
S	3.9
Ni (ppm)	130
V (ppm)	178

Tabla 3.3 Efecto de la actividad del metal en productos de residuos de vacío del crudo Belayim * (Panariti et al. 2000)

Precursor del Catalizador	No Catalítico	Naftenato Mo	Naftenato Fe	Naftenato Ni	Resina de Co	Resina de V	Acetil acetonato de Ru
Conversión de la alimentación (%masa) por autores**	89.6	84.9	87.6	83.2	83.7	85.2	81.4
Conversión (%masa), propuesta***	96.2	84.3	87.1	82.5	83.0	84.6	80.6
C ₁ -C ₄	10.9	7.3	10.0	12.6	11.7	13.2	11.7
C ₅ -200°C	33.5	38.5	35.3	32.9	35.4	32.0	30.7
200-350°C	16.6	23.8	16.2	21.2	19.2	19.6	21.8
350-500°C	6.7	12.0	6.9	11.5	9.4	8.2	11.8
>500°C	10.4	15.1	12.4	16.8	16.3	14.8	18.6
Coque	21.9	3.3	19.2	5.0	8.0	12.2	5.4
Asfaltenos (C ₅)	8.9	14.3	10.5	13.5	14.1	13.9	15.3
Calidad de Productos							
HDM (%)	>99	82	98	87	89	93	78
S en 200-350°C (%masa)	3.2	1.9	3.2	2.3	3.0	2.9	2.3
S en 200-350°C (%masa)	4.9	2.6	4.8	3.3	4.5	4.4	3.3
*460°C, 9MPa H ₂ , 90min, 1000ppm de metal ** $Conversion = \frac{10gAlim - xg(> 500^{\circ}C)}{10gAlim} * 100$ *** Se considera 96% residuo de la alimentación $Conversion = \frac{9.6g(> 500^{\circ}CA lim) - xg(> 500^{\circ}C)}{9.6gAlim} * 100$							

A partir de las observaciones realizadas por Panariti et al. (2000) se llega al siguiente orden de actividades entre los metales usados: Mo>Ni>Ru>Co>V>Fe. Los resultados para el precursor de Fe son muy similares a los resultados obtenidos en la reacción sin catalizador. Sin embargo, a pesar de la baja actividad del sulfuro férrico, se usa a menudo en los procesos de lecho disperso debido a su bajo costo. En tal caso, los efectos térmicos prevalecen ante los catalíticos, y se necesita altas presiones de hidrógeno para controlar la formación de coque.

Fixari et al. (1994) presentan experimentos similares al comparar la hidrodesintegración de residuo de vacío del crudo Safaniya con precursores como naftenatos de Mo, Ni, Co, Fe y acetil acetonato de rutenio. Las propiedades de la carga usadas por estos autores se presentan en la tabla 3.4, y en la tabla 3.5 se muestran los resultados obtenidos por estos autores.

Tabla 3.4 Propiedades del residuo de vacío del crudo Safaniya (Fixari et al., 1994)

Viscosidad (@100°C, cSt)	5560 cSt
Densidad relativa (@25°C)	1.035
Análisis elemental	
%C	84.41
%H	10.07
%S	5.43
%N	0.41
Ni (ppm)	45
V (ppm)	155
CCR	22.5
Asfaltenos (n-C ₇)	14.7

Tabla 3.5 Hidroconversión de residuos de vacío del crudo Safaniya, efecto de la naturaleza del metal* (Fixari et al., 1994)

Metal**	Mo	Ni	Co	Fe	Ru
Gas (%peso)	13.5	9.8	11.7	14.2	11.1
Líquido (%peso)	84.3	87	85.3	7.	86.5
Coque (%peso)	2.2	3.2	3	12.8	2.4
Conversión					
<500 °C***	82	82	81	79	78
< 650°C ^a	86	85.7	86.4	69	87.7
Calidad del líquido					
H/C	1.6	1.57	1.53	1.65	1.55
Contenido de Carbón (%peso) ^b	3.4	3	2.8	2.3	2.7
S(%peso)	2.5	1.9	2.2	3.3	2.8
HDS ^c	58	65	61	40	54

* 2h de reacción, 7.5 MPa de H₂, 30g de carga, 440°C, 0.14%peso de metal.

** Obtenidos a partir del naftenato del metal, excepto el rutenio.

$$*** \text{ Conversión } < 500^{\circ}\text{C} = \frac{A - (B + C)}{A} * 100$$

Donde *A* es el por ciento de hidrocarburos con una temperatura de ebullición >500°C en la alimentación (95% de lo alimentado), *B* es el por ciento de hidrocarburos con una temperatura de ebullición >500°C en los productos líquidos por el por ciento de líquida y *C* son los sólidos insolubles en tolueno.

$$^a \text{ Conversión } < 650^{\circ}\text{C} = \frac{A' - (B' + C)}{A'} * 100$$

Donde *A'* es el por ciento de hidrocarburos con una temperatura de ebullición >650°C en la alimentación (50% de lo alimentado), *B'* es el por ciento de hidrocarburos con una temperatura de ebullición >650°C en los productos líquidos por el por ciento de líquida y *C* son los sólidos insolubles en tolueno

^b Los datos fueron encontrados previamente, para ser puesto en correlación a los datos de CCR

^c Es el por ciento de azufre encontrado en el gas y en el catalizador

Los resultados de Fixari et al. (1994) son muy cercanos entre sí y no se observa una diferencia apreciable entre los distintos catalizadores. Con el fin de diferenciar la actividad de los catalizadores en base de Mo, Ni y Co, en el trabajo antes mencionado (Fixari et al., 1994), se presentan otra serie de experimentos que se llevaron a cabo a 450 °C, con un contenido de metales inferior (Fixari et al., 1994). Los resultados se muestran en la tabla 3.6, el catalizador de molibdeno es más eficiente que el cobalto y níquel en términos de conversión, la cantidad de coque, y la hidrodesulfuración. Además, la

CAPITULO 3. PROCESOS DE LECHO DISPERSO

calidad de la fase líquida (relación entre H/C, cantidad de azufre y residuos de carbón) es mayor a la producida usando los otros catalizadores.

Tabla 3.6 Hidroconversión de residuos de vacío del crudo Safaniya. Efecto de metales asociados* (Fixari et al., 1994).

T(°C)/tiempo (min)	450/2	450/2	450/2	450/2	450/2	450/4
Metal**	Mo	Ni	Co	NiMo	CoMo	CoMo
Gas (%peso)	13.4	14	14.9	14.3	13.9	16.6
Líquido (%peso)	82.6	79.1	77.6	81.9	82.2	79.6
Coque (%peso)	4	6.9	7.5	3.8	4	3.8
Conversión						
<500°C	87	84.8	85.7	84.5	86.8	90.4
<600°C	87.3	82	81.3	87.2	87.5	89.7
Calidad del líquido						
H/C	1.63	1.54	1.55	1.54	1.58	1.65
Contenido de Carbón (%peso)	1.8	1.75	1.3	1.7	1.7	1.2
S(%)	2.2	3.5	2.8	2.34	2.1	1.5
HDS	63.7	41.5	49.6	60	64.4	73

*7.5MPa de H₂ y 0.023% de metal, La relación atómica del metal es metal/(metal + molibdeno) = 0.5
 ** Los catalizadores de NiMo y CoMo son obtenidos a partir de la mezcla de naftenato del metal.

Los sistemas níquel-molibdeno y cobalto-molibdeno son catalizadores muy conocidos en los hidrotratamientos por lo que se usaron como precursores solubles. Para observar si se presenta una sinergia entre los metales en los resultados presentados en la tabla 3.6 (Fixari et al., 1994) se observa que la conversión es similar para las dos combinaciones metálicas. La comparación entre el sistema con un metal indica un sinergismo entre el Ni y Mo, así como entre Co y Mo.

Panariti et al. (2000) compara catalizadores bimetalicos, usando como precursores, resinas fosfónicas de Co-Mo y Ni-Mo contra resina fosfónica de Mo y naftenato de molibdeno. Tres precursores orgánicos contienen el mismo ligando, por lo que la comparación es prácticamente libre de efectos debido a la cinética de la descomposición de las moléculas. La figura. 3.2 muestra el contenido de azufre de las fracciones solubles en tetrahidrofurano a diferentes tiempos de reacción. Después de 30 min de reacción, el naftenato de Mo da la mejor actividad HDS; este hecho se explica por que los precursores fosfónicos tienen una rapidez de activación más baja. Sin embargo, en los tiempos de reacción más largo, el compuesto Co-Mo logró un ligero incremento en la eliminación del azufre, en comparación con Mo y Mo-Ni.

Para los sistemas catalíticos de Co-Mo y Ni-Mo, el análisis de difracción de rayos X indica la presencia de una fase MoS₂ molibdenita (sistema cristalino triangular) y una fase de MS_x en forma de pirrotita (la estructura es monocilindrica o hexagonal, y M puede ser Co, Mo y Ni). La fase de molibdenita tiene las características estructurales y morfológicas de los sistemas catalíticos basados en precursores solubles en aceite, mientras que la fase en forma de pirrotita está cristalizada. A pesar de que no se puede rechazar la posibilidad de que exista Co y Ni en la fase molibdenita, es difícil plantear la hipótesis de la presencia de cationes de Co y Ni en los sitios de coordinación prismáticos-trigonales de la red de molibdenita, la coordinación

tetraédrica y octaédrica es preferida por el Co y Ni. Ya que los cristallitos de molibdenita son en gran medida más activos que los de los sulfuros, el sistema bimetalico catalítico no difiere significativamente de un mono-molibdenico (Panariti et al., 2000).

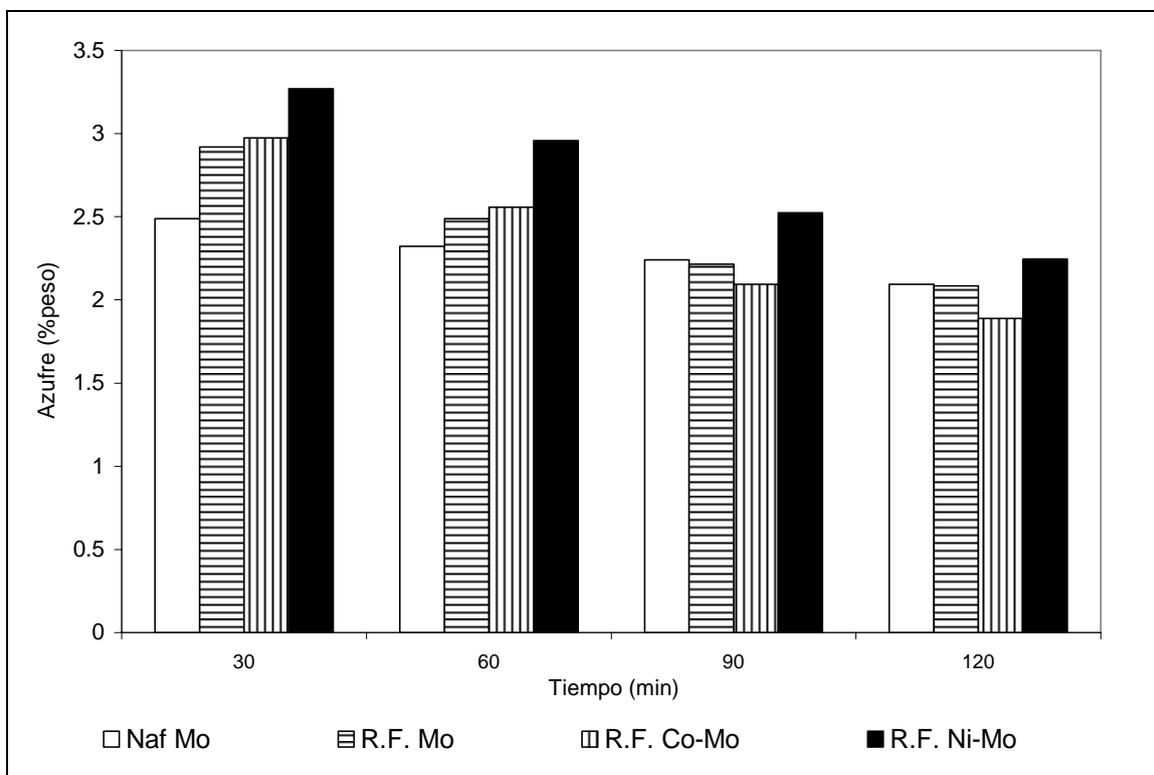
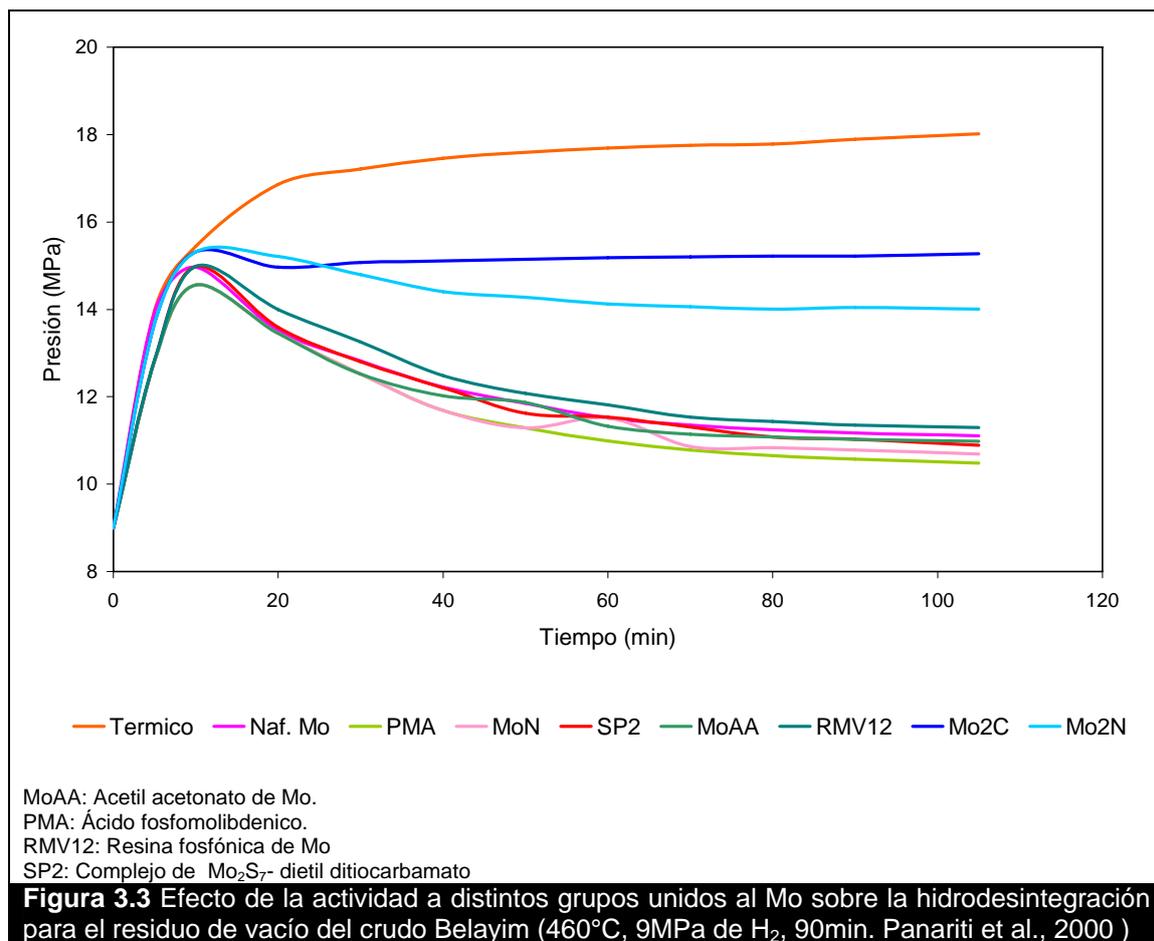


Figura 3.2 Actividad en la hidrodesulfuración con diferentes precursores de Mo. Efecto del segundo metal para el residuo de vacío del crudo Belayim (410°C, 16MPa H2 inicial. Panariti et al., 2000)

Panariti et al. (2000) realizaron el tratamiento del residuo de vacío del crudo Belayim para diferentes grupos ligados al molibdeno (resina fosfónica de Mo, acetil acetato de Mo, MoN, ácido fosfomolibdenico y un complejo de Mo₂S₇⁻ dietil ditiocarbamato) y dos compuestos con dos átomos de molibdeno unidos entre si (Mo₂C y Mo₂N). Los resultados arrojados por este experimento indican que la actividad catalítica del catalizador de Mo es casi independiente del grupo orgánico unido al metal, siempre que se garantice que sea soluble en el mismo aceite y la descomposición térmica del precursor. En la figura 3.3 se da el comportamiento reportado por Panariti et al. (2000)



McFarlane et al. (1995) realizaron experimentos con crudo pesado Cold Lake canadiense, sus resultados son reproducidos en las tablas 3.7 y 3.8. McFarlane et al. (1995) realizan distintas pruebas, las cuales pueden observarse en la tabla 3.8. Estos autores (McFarlane et al., 1995) usaron heptamolibdato de amonio como precursor de catalizador, disuelto en agua, y prepararon dos disoluciones del precursor (F-1 y F-2) las cuales fueron adicionadas al reactor a partir de un aspersor. Cada disolución tiene la misma área superficial activa total por gramo de aceite, pero distintas concentraciones de catalizador (la prueba 1 contiene 212 ppm de Mo y la prueba 2 contiene 611 ppm de Mo, ambas tienen la misma área superficial activa total por gramo de aceite). A partir de los resultados de las pruebas 1 y 2 se determinaron que la actividad catalítica es función solo de sus sitios activos y no de la concentración del catalizador. La comparación de la prueba 4 prueba 1 (en las que se tiene similar cantidad de catalizador, pero con distinto catalizador, F-2 y F-1 correspondientemente) muestra que el catalizador de F-2 es menos activo. En la prueba 3 el precursor de catalizador es naftenato de molibdeno, el cual a diferencia del heptamolibdato de amonio es soluble en aceite. La comparación entre las pruebas 1 y 3 da como resultado una menor conversión de asfaltenos en los productos al usar precursores solubles en aceite.

CAPITULO 3. PROCESOS DE LECHO DISPERSO

Tabla 3.7 Propiedades del crudo Cold Lake (McFarlane et al., 1995)

C (% peso)	82.8
H (% peso)	10.4
N (% peso)	0.40
S (% peso)	4.60
Asfaltenos (% peso)	16.9
CCR (% peso)	12.6
H ₂ O (% peso)	1.54
Ni (ppm)	66
V (ppm)	178
°API	10.7
Viscosidad (cP)	8.675
IBP-200°C (%peso)	0
200-343°C (%peso)	10.7
343-525°C (%peso)	35.5
525°C+ (%peso)	53.8

Tabla 3.8 Propiedades del producto de la hidrodesintegración del crudo Cold Lake (McFarlane et al., 1995)*

Prueba	1	2	3**	4	5	6	7a	7b
Alimentación	F-1	F-2	F-0	F-2	F-2	F-2	F-2	F-2[†]
Mo (ppm)	212	611	200	200	611	611	611	611
Tiempo de residencia (min)	45	45	45	45	45	90	70	70
Líquido C ₆₊ (%peso de la Alimentación)	87.5	90.4	89.3	86.7	89.5	86.5	88.2	89.8
Líquido C4-C5 (%peso de la Alimentación)	5.6	4.6	4.4	4.5	4.3	3.8	4.0	1.6
Gas seco (%peso de la Alimentación) ^{***}	4.6	4.2	4.7	5.3	3.7	5.9	4.8	6.7
H ₂ S (%peso de la Alimentación) ^{***}	2.4	2.3	2.1	2.2	1.9	2.3	2.0	1.9
Sólidos (%peso de la Alimentación)	0.7	0.5	0.9	2.1	0.6	0.8	0.5	0.5
Asfaltenos (%peso de la Alimentación)	14.4	33.1	21.7	11.2	29.8	23.3	35.8	38.4
Destilación simulada para líquidos C ₆₊								
IBP-200°C (%peso)	21.4	17.5	20.0	21.0	18.8	33.0	22.5	20.0
200-343°C (%peso)	34.0	34.2	35.6	33.1	33.7	38.8	37.1	36.2
343-525°C (%peso)	26.7	28.4	26.0	20.5	27.4	24.3	25.9	28.3
525°C+ (%peso)	17.9	19.9	18.3	25.4	20.1	3.8	14.5	15.6
Conversión (%)								
Asfaltenos	65.7	72.3	56.3	41.3	67.5	66.7	71.0	45.9 ^{††}
CCR	58.8	63.4	52.5	53.0	61.8	56.6	75.4	54.3 ^{††}
525°C+	73.5	69.3	69.6	60.3	69.3	94.3	78.2 [‡]	60.8 ^{††}

*Reacción en un reactor discontinuo, 750g de crudo. Condiciones: 450°C, 1000psi H₂ a temperatura ambiente. Pretratamiento excepto en la prueba 5: a 350°C el hidrogeno es suministrado a una velocidad de 2L/min, como agente sulfurante se usó 10g de dimetildisulfuro., durante 30min.

** Corregido por el uso de 21.7g de diluyente.

*** Para las pruebas 1 a 4 incluye CH₄ y H₂S productos de 10g de dimetildisulfuro.

[†] Incluye en el calculo 290.3g de recirculación de fondos de la prueba 7^a (con coque y catalizador) y 483.6g de aceite fresco.

^{††} Conversión basada en la composición del aceite fresco y aceite recirculado.

[‡] Determinado por destilación simulada con la norma ASTM D5307-97(2007), "Standard Test Method for Determination of Boiling Range Distribution of Crude Petroleum by Gas Chromatography".

En el experimento de McFarlane et al. (1995) se realizó una etapa de activación de catalizador usando dimetildisulfuro para sulfurar al catalizador, en todas las pruebas a excepción de la 5. La prueba 5 indica que no es necesaria la etapa de activación con dimetildisulfuro ya que el precursor es sulfurado con el mismo azufre del crudo.

La prueba 6 y 7a muestran el efecto en el tiempo de residencia, tiempos largos de reacción presentan una mayor formación de gases y sólidos. La prueba 7a y 7b simulan un proceso con recirculación. Se combina 290.33g de productos de fondos de la prueba 7a y 483.6g de aceite fresco. Como se observa en la tabla 3.8, la cantidad de sólidos no se incrementa, pero la cantidad de gas seco aumenta por la conversión adicional de aceite recirculado a gas. Esta Prueba sugiere que el catalizador puede ser usado en un proceso de recirculación de fondos.

3.1.2 Tipos de catalizadores

De acuerdo a sus propiedades físicas, los catalizadores utilizados en los procesos de lecho disperso pueden ser divididos en tres categorías: catalizadores sólidos heterogéneos en polvo, catalizadores dispersos que son solubles en aceite y catalizadores dispersos solubles en agua. A continuación se resume de las características de cada tipo de catalizador (Liu et al., 2009)

Catalizadores sólidos en polvo: En general, los metales activos de los catalizadores sólidos son principalmente Fe, Ni y V, y estos catalizadores de partículas finas son dispersados en la alimentación, antes de ser procesados. Algunos procesos que utilizan sólidos como catalizador son VCC, CANMET y HDH (Liu et al., 2009). El mejoramiento con este tipo de catalizadores es generalmente insatisfactorio. Los principales componentes del catalizador son FeSO_4 , mineral natural, carbón pulverizado o compuestos similares. Estos aditivos de bajo costo tienen una baja actividad catalítica y un poco de estos aditivos es necesario para mantener la actividad en un determinado nivel. El principal problema con procesos que usan este tipo de catalizador es cómo disponer del catalizador en los residuos no convertido.

Solubles en aceite: Los catalizadores pueden introducirse como precursores solubles en aceite, los cuales son compuestos organometálicos que progresivamente pueden ser dispersados homogéneamente en el crudo pesado o residuos a tratar y que faciliten el contacto entre la carga aceitosa y el H_2 para fomentar la reacción de hidrogenación. En general, los componentes de los catalizadores solubles en aceite son principalmente naftenato de Mo, Co, Fe y Ni. En este caso, la forma activa del catalizador (generalmente el sulfuro de metal) se forma durante la reacción *in situ* por descomposición térmica de los compuestos utilizados o en después de un pretratamiento.

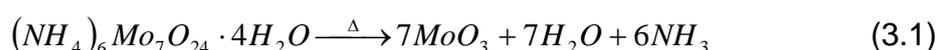
Solubles en agua: Los catalizadores solubles en aceite tiene una buena dispersión y actividad catalítica, pero en comparación con los catalizadores solubles en agua, el costo es mayor. Para reducir el costo, muchos institutos de investigación han desarrollado catalizadores solubles en agua. Para los catalizadores solubles en agua, existen tratamientos previos tales como la

dispersión, la emulsión y la deshidratación que son necesarios antes de procesar. Si el catalizador se utiliza en concentraciones mayores a 1000ppm es necesario reciclar el catalizador. El ácido fosfomolibdenico y el molibdato de amonio son dos de los precursores típicos. En el proceso, en primer lugar, los catalizadores solubles en agua se disuelven en una solución y luego se mezcla con parte de la alimentación de residuos para formar una emulsión. La deshidratación y sulfuración son los pasos posteriores, y por último los catalizadores reaccionan con la carga alimentada al reactor.

3.1.3 Descomposición del precursor

Un pretratamiento en general es usado para activar el catalizador, consiste en el calentamiento de la mezcla del metal precursor y la alimentación a una temperatura de alrededor de los 370° a los 390 °C, con presiones de 1000 a 2500 psig de hidrogeno con otros gases (generalmente un poco de sulfuro de hidrogeno). El pretratamiento promueve una mejor dispersión del sulfuro de metal e induce la hidrogenación parcial de la carga antes del paso de hidropirólisis (Del Bianco et al., 1993). El metal puede ser transformado a un sulfuro a partir de la reacción con H₂S o con componentes de azufre presentes en la alimentación y generalmente es activado en forma *in situ*.

Utz et al. (1989) y Lett et al. (1989) estudiaron la importancia del perfil del calentamiento en la descomposición de heptamolibdato de amonio (HMA) y el tetratomolibdato de amonio. La transformación del heptamolibdato de amonio a su forma activa (disulfuro de molibdeno) ocurre a través de su descomposición a óxidos de molibdeno y su posterior sulfuración. Varios análisis térmicos sugieren que independientemente de la atmosfera o del mecanismo de descomposición, el MoO₃ se forma a temperaturas de 260 a 360 °C. La descomposición térmica del HMA puede ser representada por la ecuación (3.1) (Thompson, 2008). Por lo tanto, en la figura 3.4 se presenta información obtenida a partir del TGA para el AHM en atmosfera inerte.



El pico 1 a 130°C en la figura 3.4 corresponde a la liberación de agua de la sal hidratada (el HMA es tetrahidratado). El pico 2 a 203°C probablemente corresponde a la descomposición de la sal a vapor de agua y el óxido de molibdeno de amoníaco u oxido de molibdeno de amonio. El pico 3 a 295°C se puede atribuir al escape de amonio gaseoso resultado de la descomposición del oxido de molibdeno de amonio (Thompson, 2008). En la tabla 3.9 se indica los resultados de Thompson (2008) para el análisis de TGA.

Tabla 3.9 Peso teórico de productos sólidos para la descomposición del AHM (Thompson, 2008)

Pico	Componente	Masa Molar (g/mol)	Peso perdido (%)
Inicialmente	AHM (tetrahidratado)	1235.8	0
1	AHM (anhidro)	1163.8	5.8
2	7MoO ₃ •6NH ₃	1109.7	10.2
3	7MoO ₃	1007.6	18.5

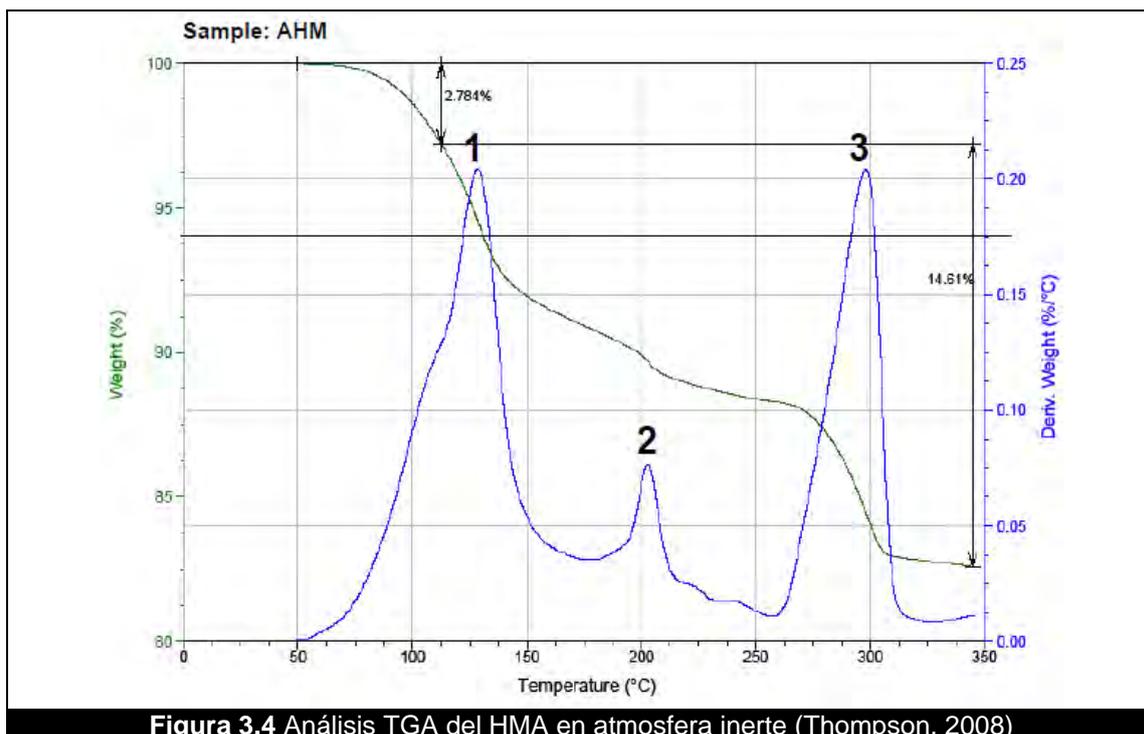


Figura 3.4 Análisis TGA del HMA en atmosfera inerte (Thompson, 2008)

Thompson (2008) realiza un estudio sobre la estabilidad de los óxidos de Mo, este autor reporta que el MoO_3 es relativamente fácil de reducir a MoO_2 , aunque la reducción de MoO_2 a Mo requiere una extremada baja presión parcial de vapor de agua, a pesar de que la presión parcial del hidrogeno sea 1 atm. En la figura 3.5 se muestra un diagrama de estabilidad para este sistema.

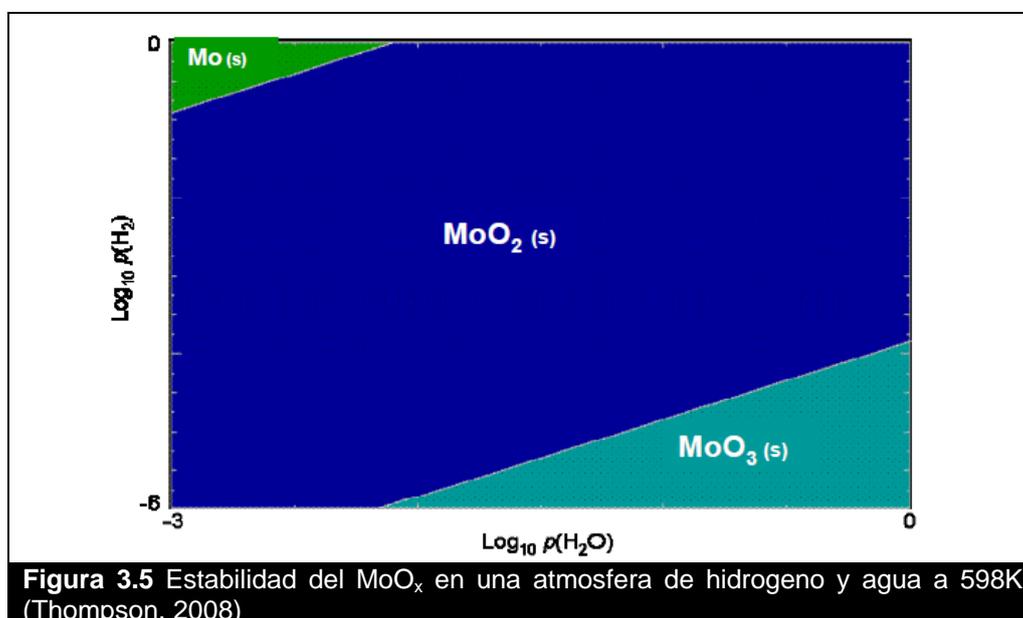


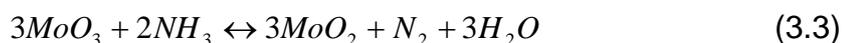
Figura 3.5 Estabilidad del MoO_x en una atmosfera de hidrogeno y agua a 598K (Thompson, 2008)

Después de la descomposición térmica del HMA, existe la posibilidad de que ocurran las siguientes reacciones:

Reacción 1. Descomposición del amonio en forma catalítica



Reacción 2. Reacción entre MoO₃ y NH₃



Reacción 3. Reducción de MoO₃



Reacción 4. Reducción de MoO₂



Thompson (2008) considera que es posible que existan otras especies formadas a partir de la descomposición del HMA, debido a la existencia de compuestos de C, S, N, H y O. En la tabla 3.10 se muestran algunas posibles especies que se pueden formar, en la figura 3.6 se presenta un diagrama de predominancia de especies en una atmosfera de C-O-H-N-S.

Tabla 3.10 Otras potenciales especies involucradas en la descomposición del HMA (Thompson, 2008)

Mo(s)	Mo ₂ N(s)	MoO ₃ (g)	MoO ₂ H ₂ (g)
Mo(l)	MoO(g)	Mo ₂ O ₆ (g)	Mo ₂ (OH) ₄ (g)
Mo(g)	MoO ₂ (s)	Mo ₃ O ₉ (g)	Mo(CO) ₆ (s)
Mo ₂ (g)	MoO ₂ (g)	Mo ₄ O ₁₂ (g)	Mo(CO) ₆ (g)
MoC(s)	MoO ₃ (S)	Mo ₅ O ₁₅ (g)	
Mo ₂ C(s)	MoO ₃ (l)	MoOH(g)	

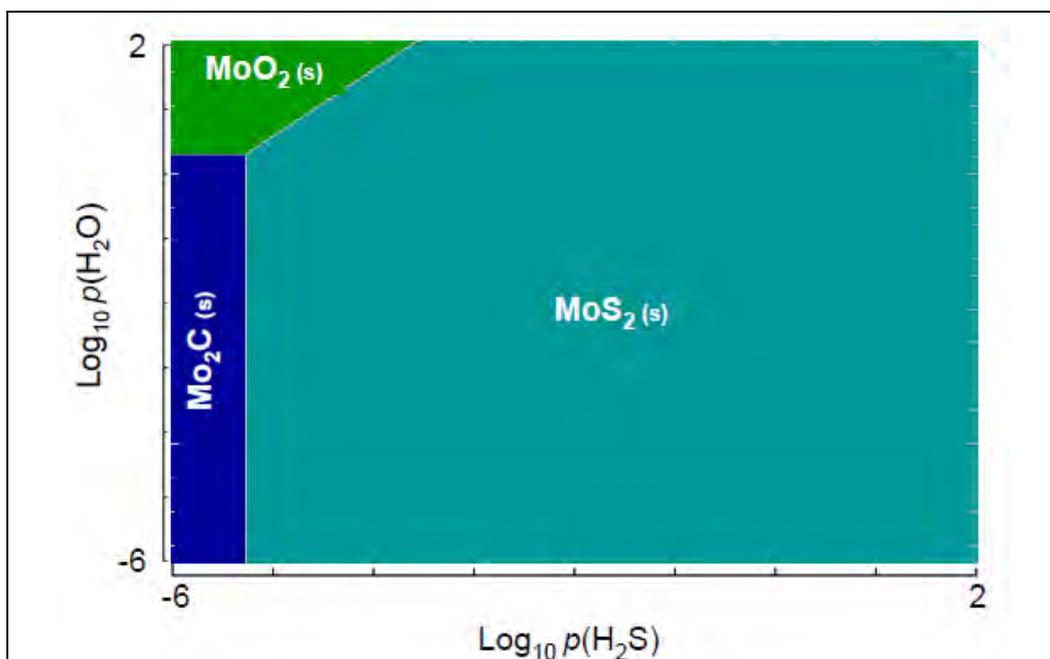


Figura 3.6 Diagrama isotérmico de predominancia de especies de Mo para una atmosfera de C-O-H-NS variando el vapor de agua, la presión parcial del sulfuro de hidrogeno a partir de las condiciones: C_(s) actividad =1, p(H₂)=34 atm (500psi), p(N₂)=1atm y T=573K (Thompson, 2008).

3.1.4 Efectos en las condiciones de operación

Panariti et al. (2000b) realizan experimentos para evaluar los efectos de la concentración de catalizador y la presión de hidrogeno en la calidad del producto. Los experimentos fueron realizados variando estos parámetros. Como precursor del catalizador se usó naftenato de molibdeno en concentraciones desde 0 a 5000 ppm y varió la presión de hidrogeno en un intervalo de 8 a 16 MPa. Estos experimentos fueron realizados a distintas temperaturas. En las figuras 3.7 y 3.8 se presentan los resultados de los productos destilados y la formación de coque en función de la cantidad de catalizador y de la presión de hidrogeno.

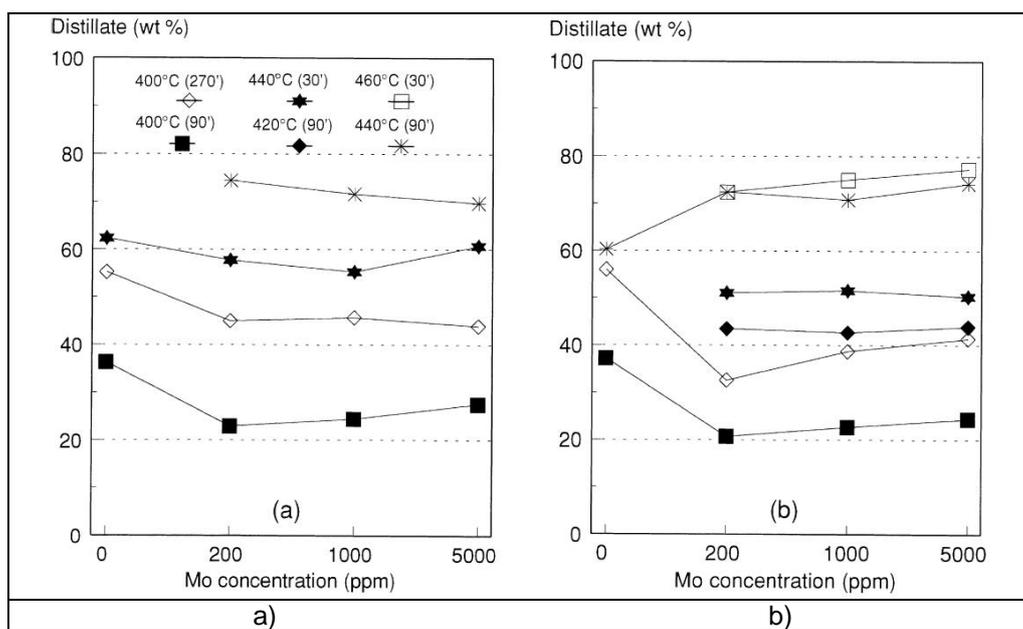


Figura 3.7 Efecto de la concentración de molibdeno en la producción de destilado a distintas condiciones, a) 8 MPa de hidrogeno, b) 16 MPa hidrogeno (Panariti et al. 2000b)

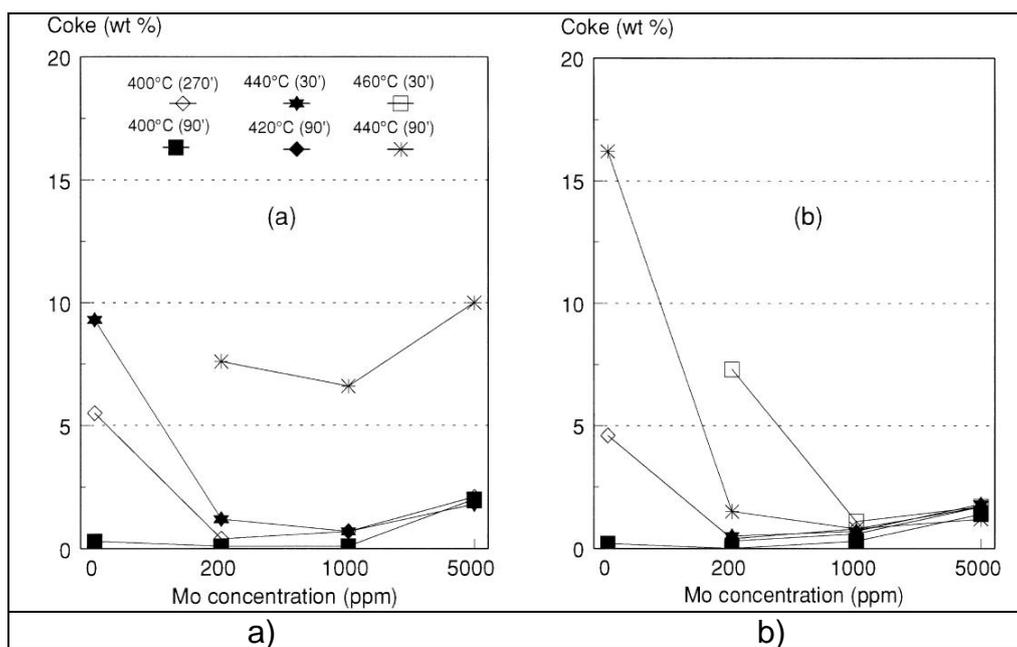


Figura 3.8 Efecto de la concentración de molibdeno en la formación de coque a distintas condiciones, a) 8 MPa de hidrogeno, b) 16 MPa hidrogeno (Panariti et al. 2000b)

De estos resultados de Panariti et al. (2000b) deducen:

- La producción de destilados no es afectada significativamente por la concentración de catalizador (cuando está presente el catalizador) y la presión de hidrógeno, hallazgo que coincide con el hecho de que los catalizadores no tienen funciones ácidas, por lo que las reacciones que implican división de enlaces C-C son controladas térmicamente.
- En comparación a la desintegración térmica, la presencia de molibdeno promueve la conversión de residuo de vacío, el catalizador proporciona una eficaz hidrogenación, que controla la formación de radicales libres, lo que inhibe tanto la condensación como las reacciones de rompimiento β .
- La formación de coque es muy bien controlada, Incluso en concentraciones bajas de catalizador, el efecto de la presión de hidrógeno es más importante que la concentración del catalizador.
- A cualquier temperatura, aumenta la formación de coque en concentraciones muy altas de catalizador (5000 ppm de Mo).

La tendencia cada vez mayor en la formación de coque en concentraciones muy altas de molibdeno puede explicarse por dos fenómenos diferentes que ocurren simultáneamente. Por un lado, los microcristales de MoS_2 dispersos en el residuo de vacío pueden ser responsables de la siembra y la precipitación de los sólidos. Por otro lado, el alto nivel de la hidrogenación del aceite en presencia de cantidades significativas de catalizador reduce la estabilidad de asfaltenos promoviendo así la formación de coque. Estos dos fenómenos están en competencia con el conocido mecanismo de la inhibición de coque a través de la transferencia de hidrógeno debido a la dispersión del catalizador. La concentración de MoS_2 determina qué proceso prevalece.

El hidrógeno juega dos papeles importantes en la reacción de HDM: la primera es de hidrogenar compuestos que contienen heteroátomos insaturados (como porfirinas, quinolinas, etc) y el segundo es la hidrogenación de compuestos cíclicos (saturados o insaturados) y luego formar el sulfuro de metal.

La influencia de la carga de catalizador y de la presión de hidrógeno en la calidad del producto se puede evaluar adecuadamente a baja temperatura, en estas condiciones la formación de coque está muy bien controlada, de modo que el análisis de los productos líquidos refleja la absorción de hidrógeno.

La figura 3.9 muestra que la presión de hidrógeno afecta fuertemente la remoción de metales: a una presión de 16MPa, bajas concentraciones de molibdeno son suficientes para obtener altos niveles de desmetalización. Este hecho puede explicarse por la reactividad de los compuestos de vanadio y níquel presentes en el petróleo pesado; en la presencia de hidrogeno estas

moléculas organometálicas se descomponen con facilidad, dando lugar a sulfuros metálicos insolubles. El comportamiento de la HDS se muestra en la figura. 3.10 donde se confirma que la eliminación de azufre es poco influenciada por la concentración de molibdeno.

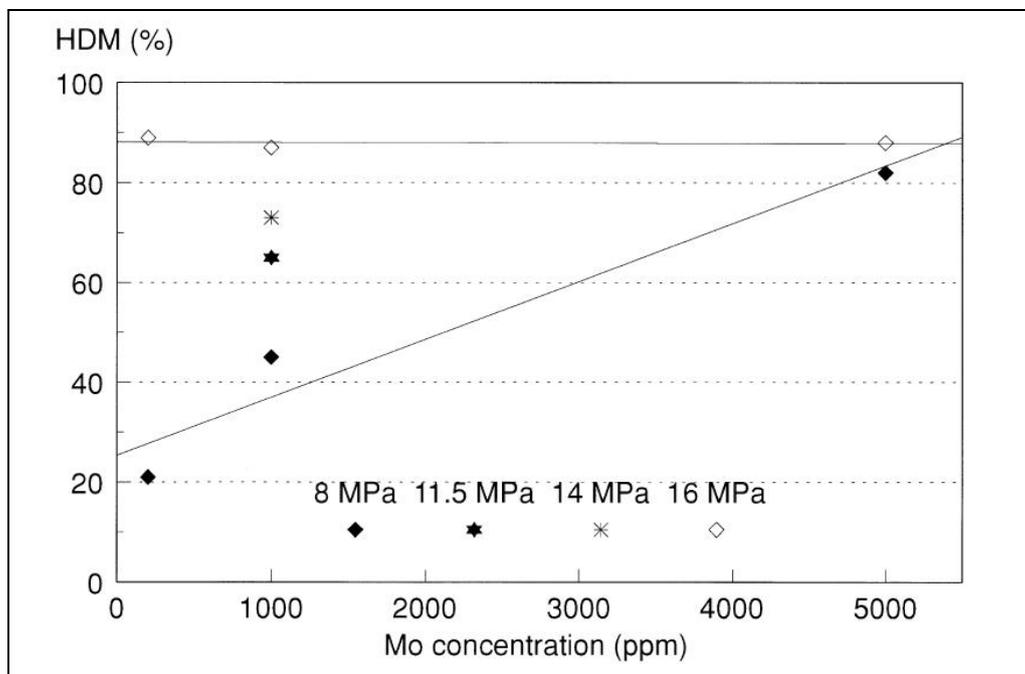


Figura 3.9. Efecto de la concentración de Mo y presión de hidrogeno en la desmetalización de residuo de vacío del crudo Belayim (Panariti et al. 2000b)

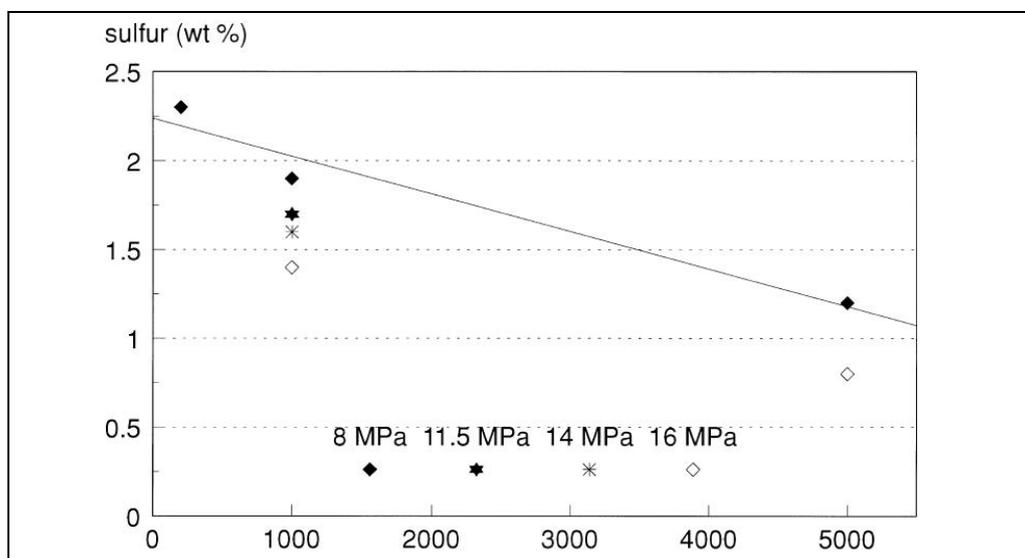


Figura 3.10. Efecto de la concentración de Mo y presión de hidrogeno en la desulfuración de residuo de vacío del crudo Belayim (Panariti et al. 2000b)

3.1.5 Catalizadores empleados industrialmente

En todos los procesos, ya sea catalizadores sólido en polvo, soluble en agua o solubles en aceite, si se utilizan metales de alta actividad, como el molibdeno, y la concentración de catalizador es alta (>1000 ppm de metales), la calidad del producto obtenido es más alta, pero es necesario tener en cuenta el reciclaje

del catalizador, de lo contrario, el costo de catalizador será demasiado alto. El catalizador fresco y/o recirculado es continuamente adicionado, mientras que el catalizador envejecido es purgado o regenerado.

Una variedad de métodos de separación han sido sugeridos. La mejor elección depende de la configuración del proceso. Los catalizadores dispersos pueden ser separados en forma mecánica, tal como la decantación, filtración o centrifugación (con hidrociclones o centrifugas), o pueden ser concentrados a través de la destilación en los fondos de vacío. Hay otras maneras de separar el catalizador más rápido, usando ultrafiltros con membranas minerales.

En la ausencia o una insignificante desactivación del catalizador, la mayor parte de catalizador es recirculado con la carga no convertida en el reactor. La desactivación ocurre como el resultado de la acumulación de asfáltenos, coque y en menor medida níquel y vanadio, por lo que una parte de catalizador tiene que ser enviado a una sección de activación. Hay dos rutas para lixiviar los venenos incrustados en el catalizador. En la ruta de rejuvenecimiento deaceitado, el catalizador que contiene coque y sulfuros de metales es tratado químicamente con solución alcalina, hidróxido de amonio, etcétera, y son filtrados los metales incrustados. En la ruta de regeneración, el material es calcinado para forma de los materiales carbonosos el bióxido de carbono y de los sulfuros de los metales los óxidos correspondientes.

El catalizador calcinado contiene Mo, V y Ni removidos del petróleo, posteriormente son disueltos en una solución alcalina en donde los metales son separados por una precipitación selectiva. El Mo recuperado es procesado para formar catalizador fresco. Estos pasos pueden ser críticos por su complejidad y por el costoso del catalizador (Del Bianco et al., 1995).

3. 2 Mecanismo de reacción en los procesos de lecho disperse

El primer paso en la conversión de residuos y crudos pesados a ligeros involucra desintegración térmica. El efecto de las altas temperaturas es la formación de radicales libre y olefinas que pueden producir hidrocarburos ligeros vía rompimiento β o recombinarse y formar coque. La formación de coque es lenta si el catalizador favorece la hidrogenación de intermediarios y de esta manera puede inhibir las reacciones de coquización (Del Bianco et al., 1995).

Las reacciones catalíticas solo son la hidrogenólisis de compuestos de azufre o nitrógeno, y la hidrogenación de compuestos insaturados, especialmente las olefinas y en menor grado los compuestos aromáticos. Estas funciones diferencian a un buen catalizador (como el Mo) de aditivos como los basados en Fe. La concentración de azufre y olefinas es considerablemente menor en productos cuando se utiliza Mo en vez de Fe (Del Bianco et al., 1995).

Del Bianco et al. (1995) proponen el mecanismo de reacción de la figura 3.11. Ellos reportan que cuando la temperatura es baja y la concentración de catalizador es suficientemente alta, la hidrogenación (reacción 1 de la figura

3.11) prevalece y pueden obtenerse productos con concentraciones bajas de heteroátomos y asfáltenos. Sin catalizador solo las reacciones 2, 4 y 5 de la figura 3.11 ocurren y la producción de coque y moléculas pequeñas es observada. A temperaturas altas y en presencia de catalizador, la reacción 5 es fuertemente favorecida (como oposición a la reacción 4) y productos ligeros son obtenidos con baja formación de coque.

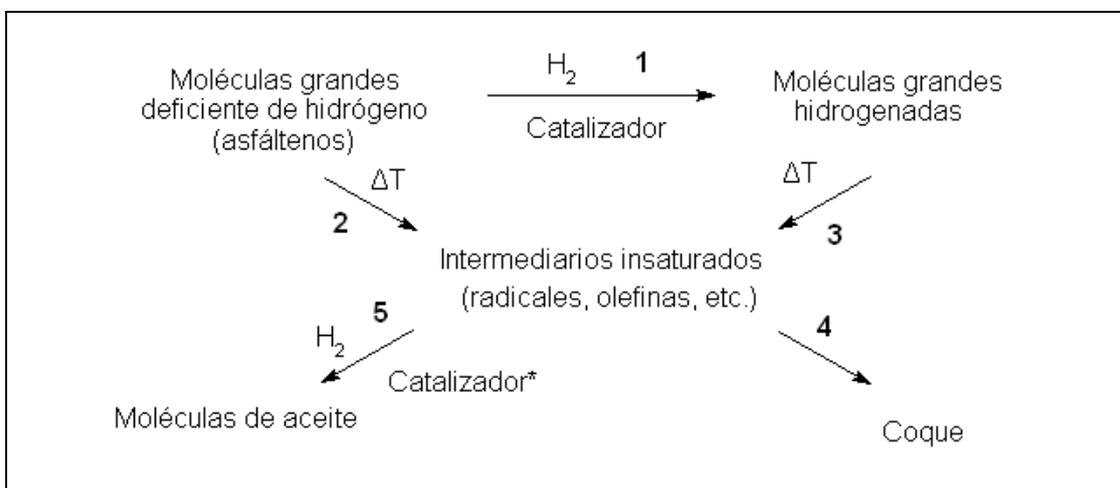


Figura 3.11 Reacción en procesos de lecho disperso para el mejoramiento de crudo pesado (Del Bianco et al., 1995)

El esquema de reacción de la figura 3.12 es propuesto por Bearden y Aldridge (1981) para el proceso de *M-coke*. El llamado *M-coque* es una especie formada en la alimentación de aceite por la reacción entre el precursor metálico (M) y una porción del aceite alimentado para formar la combinación de metal-coque (reacción R₅ de la figura 3.12). Subsecuentemente el *M-coque* y el hidrógeno promueven la hidrogenación a productos (reacción R₂) más que las reacciones de coquización R₃.

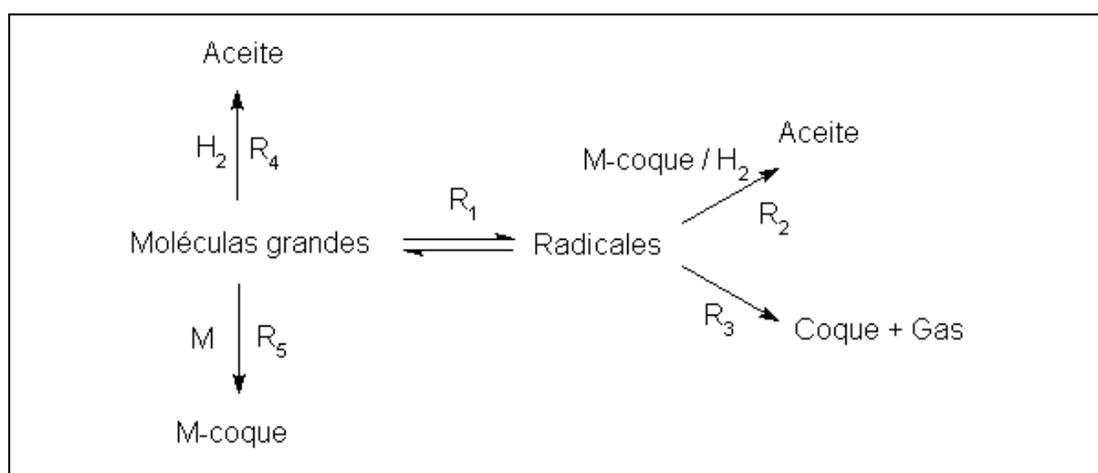


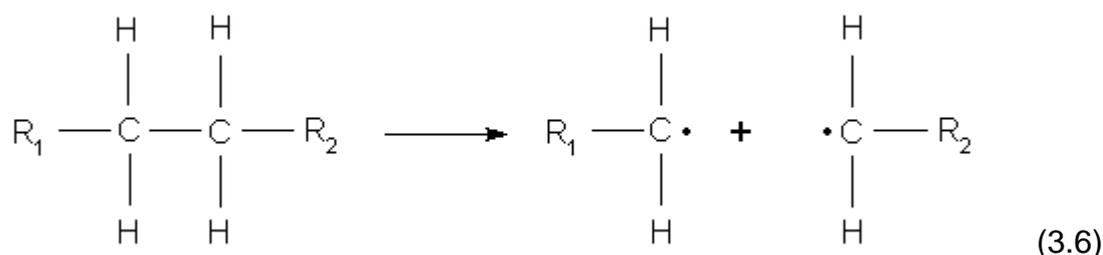
Figura 3.12 Mecanismo del proceso *M-coke*. R1: Desintegración térmica; R2: Hidrogenación por radical; R3: Condensación, polimerización o coquización; R4: Hidrogenación; R5: Interacciones químicas; M: Metal (Bearden y Aldridge, 1981)

Como ya se ha mencionado la desintegración es térmica y la hidrogenación catalizada por el sulfuro del metal, sin embargo en el proceso puede presentarse otro tipo de reacciones como la hidrogenólisis y la

hidropirólisis de hidrocarburos que se ven presentes en menor medida; así como la hidrogenólisis de compuestos organometálicos. A continuación se da una revisión de las reacciones involucradas.

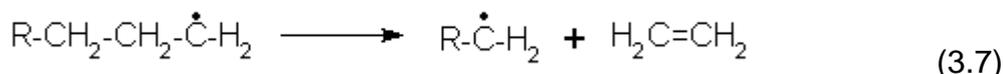
3.2.1 Desintegración térmica

La desintegración térmica ocurre cuando los hidrocarburos son expuestos a altas temperaturas. El rompimiento de enlaces carbono-carbono se debe principalmente a las reacciones en cadena de radicales libres. El paso inicial es la formación de radicales libres. Los radicales libres son formados por el rompimiento homolítico de los enlaces de C-C como se muestra a continuación

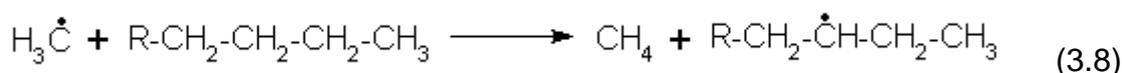


Un radical libre es una molécula no cargada con un electrón no apareado. El rompimiento produce dos radicales libres y son extremadamente reactivos con una vida muy corta.

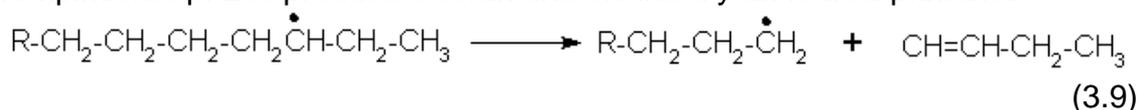
Los radicales pueden romperse en el carbón alfa, beta, así como sufrir reacciones de polimerización. El rompimiento β produce olefinas y un radical primario, que tiene dos átomos menos de carbono:



El radical primario formado puede sufrir más rompimientos β y generar etileno. El rompimiento α no es favorecido termodinámicamente pero ocurre. El rompimiento α produce un radical metilo, que puede reaccionar con un átomo de hidrógeno de una molécula de hidrocarburo neutral. La reacción produce metano y un radical libre secundario o terciario:



El radical producido en reacciones similares a la (3.8) puede sufrir un rompimiento β . Los productos serán una olefina α y un radical primario:



Al igual que el radical metilo, el radical $\text{R-H}_2\text{C}\cdot$ puede también extraer un átomo de hidrógeno de otra parafina para formar un radical libre secundario y una parafina más pequeña.



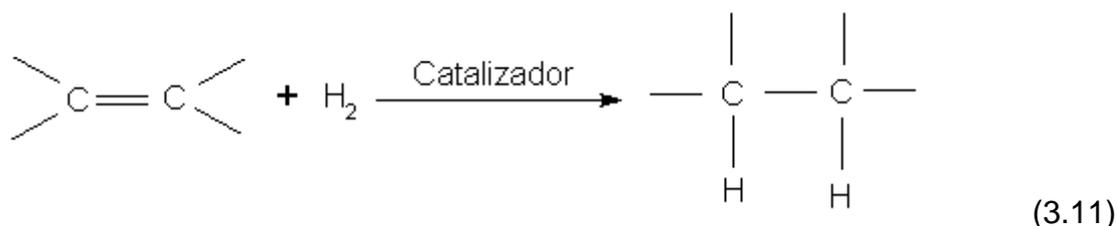
El radical $R-H_2C\bullet$ es más estable que el radical $H_3-C\bullet$ por lo que la rapidez con la que se extrae hidrogeno del radical $R-H_2C\bullet$ es más lenta que la del radical $H_3-C\bullet$.

Debido a las diferentes estabilidades de los radicales libres ($3^\circ > 2^\circ > 1^\circ$) se forman productos ricos en C_1 y C_2 , y una buena cantidad de olefinas alfa. El mecanismo descrito produce poca isomerización.

Uno de los inconvenientes de la desintegración térmica es que un alto porcentaje de las olefinas formadas durante las reacciones son intermediarios para la polimerización y se condensan directamente para formar coque (Sadeghbeigi, 2000)

3.2.2 Hidrogenación de olefinas

La hidrogenación de una olefina es una reducción mediante la adición de H_2 al doble enlace para dar lugar a una parafina. Los catalizadores usados para esta reacción son normalmente metales nobles o metales de las familias VIA y VIIIA. El proceso puede representarse de la siguiente manera:



Generalmente la hidrogenación ocurre en enlaces tipo π . Un esquema propuesto por Horituti y Polanyi (*apud* Smith y Notheisz, 1999) es mostrado en la figura 3.13. Básicamente, una molécula de un compuesto insaturado es adsorbido en la superficie del catalizador, con su enlace π paralelo al plano de la superficie de los átomos del catalizador. Originalmente en la formulación de Horiuti-Polanyi, se rompe el enlace π y dos enlaces σ son formados con la superficie del catalizador, este proceso es llamado adsorción asociativa. A partir de esto, un átomo de hidrogeno superficial es adicionado a un átomo que conformaba el enlace π , formando un estado semi-hidrogenado. El hidrogeno superficial esta formado a partir de la adsorción disociativa de dihidrogeno. En este punto el paso anterior es considerado reversible, sin embargo el siguiente paso es la adición del segundo átomo de hidrogeno al otro átomo del compuesto que formaba el enlace π , este paso es considerado irreversible por que la molécula saturada es desorbida. El segundo paso puede ser reversible a altas temperaturas. La reacción es acompañada por reacciones de migración de doble enlace e isomerización cis-trans. La reacciones secundarias ocurren en el momento en el que esta presente el intermediario semi-hidrogenado (Smith y Notheisz, 1999).

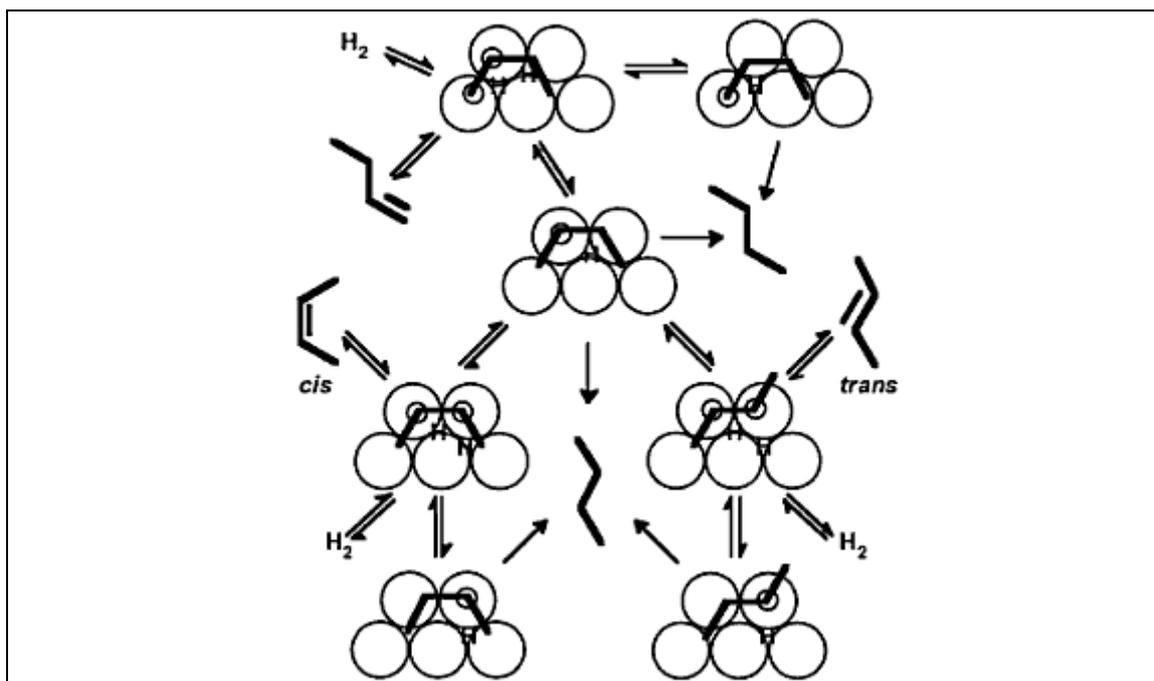


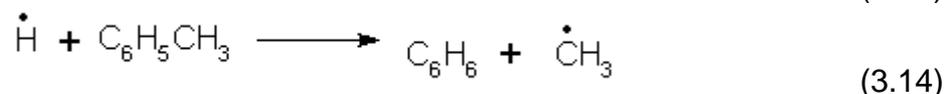
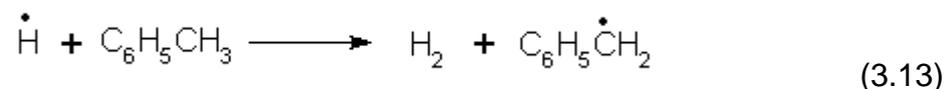
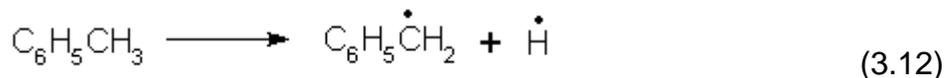
Figura 3.13 Formulación de Horiuti-Polanyi para el mecanismo del estado semi-hidrogenado, migración de doble enlace, isomerización cis-trans e intercambio de deuterio (Smith y Notheisz, 1999).

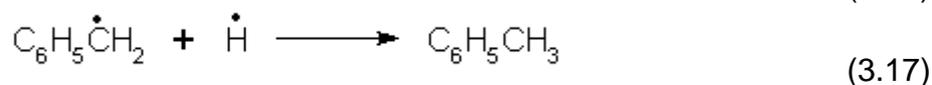
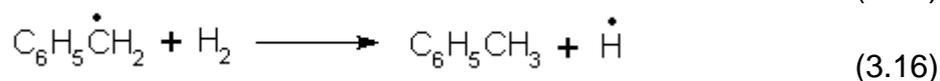
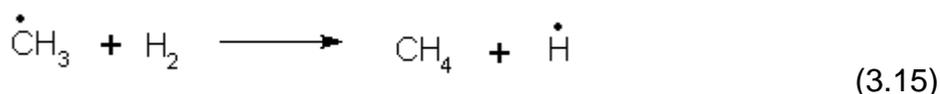
3.2.2 Hidropirólisis e hidrogenolisis.

Una elevada cantidad de hidrogeno en la desintegración térmica produce la hidropirólisis, la cual involucra la adición de hidrogeno al hidrocarburo vía radical libre y el rompimiento del hidrocarburo. El proceso a nivel industrial se realiza a temperaturas de alrededor de 800-900°C, presión de 10-30 bar y tiempos de reacción del orden de 0.1 sec. Desde el punto de vista termodinámico las reacciones de hidropirólisis no son favorecidas, esto se refleja en las condiciones en las que se da la reacción (moderada presión y alta temperatura).

En plantas pilotos se han obtenido 35% de etano, 18% de propano y 35% de etano a partir de la hidropirólisis de fracciones de petróleo con rangos de temperatura de ebullición de 178-375°C, en la alimentación.

Las reacciones de hidropirólisis se explica a través de mecanismos que involucran la formación de radicales libres, tal como el que se desglosa a continuación.





La reacción 3.12 es la etapa de iniciación, las reacciones 3.13-3.16 son reacciones de propagación y la reacción 3.17 es la reacción de terminación (Raseev, 2003).

La hidrogenólisis es la desintegración en un sitio metálico por la adición de hidrogeno. Parafinas, isoparafinas, naftenos, y las cadenas laterales de compuestos aromáticos alquilados son susceptibles a esta reacción. El mecanismo de esta reacción involucra la adsorción de compuestos saturados en sitios activos metálicos y el rompimiento de enlaces C-C en el sitio metálico (Gault, 1981). El primer paso de la hidrogenólisis es la disociación de hidrogeno y del enlace C-C de la molécula saturada (a diferencia de la hidrogenación la adsorción es de un enlace σ), de esta manera el hidrogeno se adiciona al enlace C-C, rompiéndolo y formando un enlace C-H. La etapa en donde se rompe el enlace C-C es altamente irreversible mientras que el rompimiento del enlace C-H es reversible (Červený, 1986)

Las reacciones de hidrogenolisis de alcanos son exotérmicas y necesitan temperaturas que exceden a los 375 °C. Se cree que un sitio multiatómico es necesario en donde dos o más enlaces C-M se forman a partir de diferentes átomos de carbono que conforma a la molécula de parafina (Bond, 2005). Al igual que para el caso de la hidrogenación, este proceso sufre reacciones secundarias como la isomerización. Diversos ejemplos para catalizadores basados en Pt y Pd así como mecanismos pueden encontrarse en la literatura (Smith y Notheisz, 1999; Gault, 1981; Červený, 1986; Bond, 2005; Weber et al., 1998). En la figura 3.14 se muestra uno de los mecanismos propuestos.

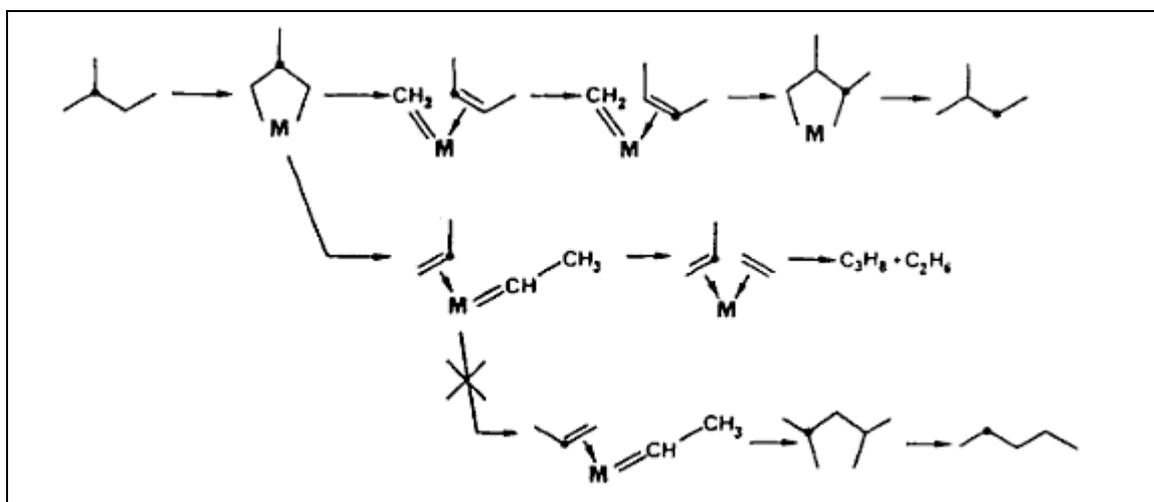


Figura 3.14 Mecanismo de hidrogenólisis de enlaces C-C (Červený, 1986)

La hidrogenólisis no solo ocurre en los enlaces C-C sino que es fundamental en la remoción de heteroátomos como N, S, O y halógenos en donde los enlaces entre carbono-heteroátomo son polares y el rompimiento es más fácil que los enlaces C-C los cuales son no polares (Smith y Notheisz, 1999).

Las reacciones para la remoción de azufre en compuestos como tiofeno, benzotiofeno o dibenzotiofeno involucran la hidrogenación, la hidrogenólisis y la desulfuración. En la figura 3.15 se presenta un posible mecanismo para la hidrogenólisis del benzotiofeno (Weber et al., 1998)

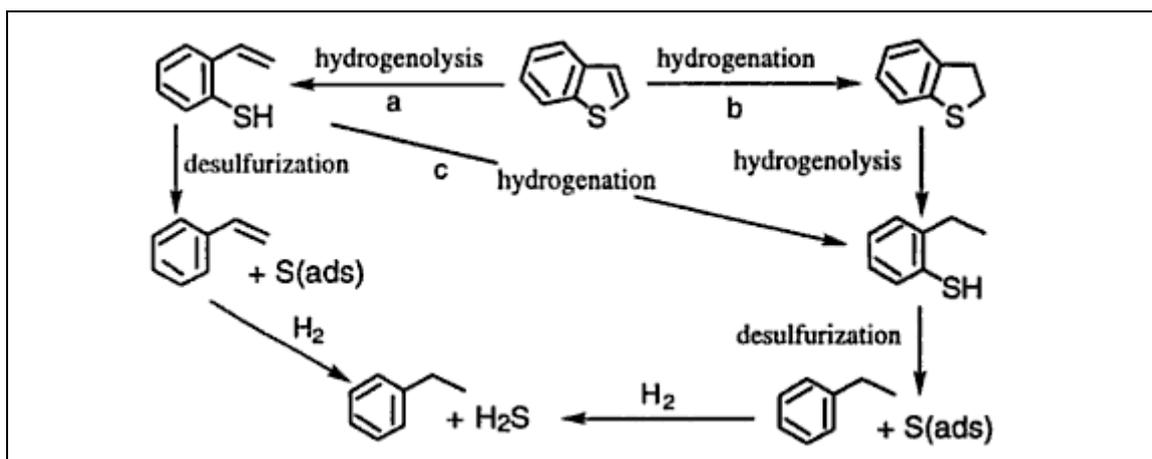


Figura 3.15 Posible mecanismo de desulfuración para el benzotiofeno (Weber et al., 1998).

3.3 Tecnologías de los procesos de lecho disperso

En la literatura se encuentran reportadas diversas patentes que utilizan la tecnología de lecho disperso. Del Bianco et al. (1993) realizaron una revisión de las principales patentes para estos sistemas, posteriormente se han realizado otras revisiones (Zhang et al., 2007; Liu et al., 2009). De acuerdo a Zhang et al. (2007) existen más de 10 tecnologías a nivel planta piloto.

Los procesos más destacados son: *Veba Oel's Combi-Cracking (VCC)*, *Petro Canada's SRS Uniflex™ (CANMET)*, *Asahi's Super Oil Cracking (SOC)*, *EniTechnologie's EST*, *Headwaters' (HCAT/HC)₃*, *Exxon Mobil's Microcat (M-coke)*, *UOP's Aurabon*, *Idemitsu Kosan's MRH*, *Chevron's CASH* (Zhang et al., 2007).

Los procesos de lecho disperso tienen su origen en Alemania en donde surgió la tecnología Bergius Pier (1924) para convertir aceites pesados y materiales carbonosos en destilados. En la figura 3.16 está esquematizado el proceso de Bergius Pier (1924).

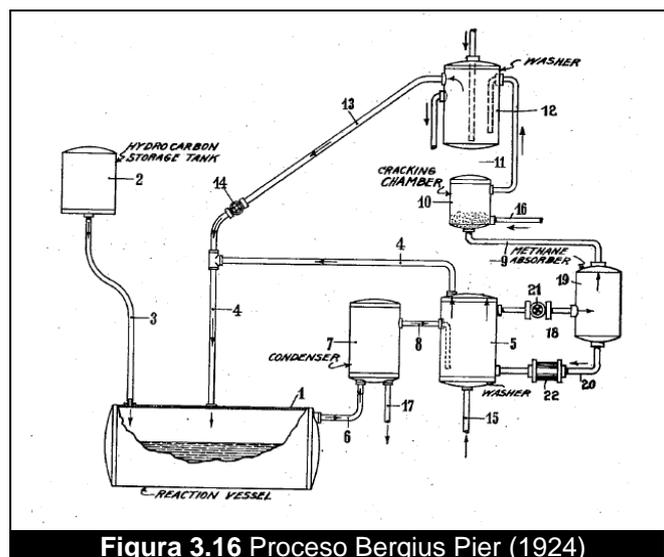


Figura 3.16 Proceso Bergius Pier (1924)

La tecnología original de Berguis Pier (1924) no usaba catalizadores, empleaba pequeñas cantidades de aditivos de bajo costo o catalizadores hidrogenantes finamente dispersados que pueden ser usados para la inhibición de coque.

Un diagrama simplificado del proceso de lecho disperso está mostrado en la figura 3.17 donde se enfatiza el ciclo del catalizador característico del proceso, la mayoría de las tecnologías de lecho disperso siguen este esquema. En las siguientes secciones se da una descripción de algunas de las tecnologías de lecho disperso que han sido desarrolladas.

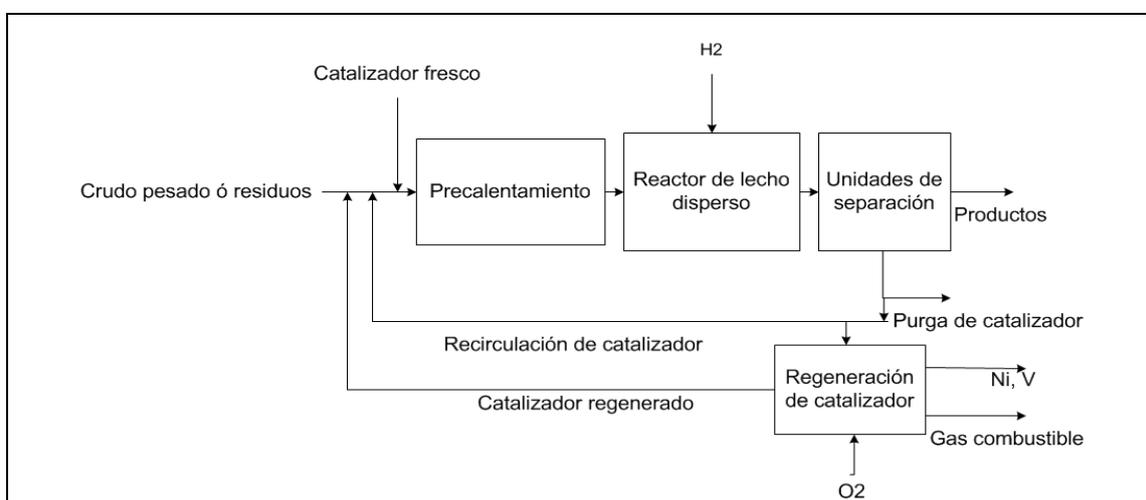


Figura 3.17 Esquema general para procesos de hidrodeintegración con reactores de lecho disperso (Del Bianco et al. 1995).

3.3.1 Proceso Veba Oel's Combi-Cracking (VCC)

El proceso VCC está basado en la tecnología de Bergius. La primer unidad fue construida para procesar 1 BPD en 1978 (Del Bianco, 1993), en la figura 3.18 se muestra un diagrama de este proceso, Veba construyó una unidad de demostración en la refinería Bottrop en 1983 capaz de procesar 3,500 BPD (Dohler et al., 1987) y en 1988 la unidad fue modificada para tratar residuos de

vacío. Esta tecnología puede tener conversiones mayores al 95% de destilados con temperatura de ebullición por debajo de 542°C.

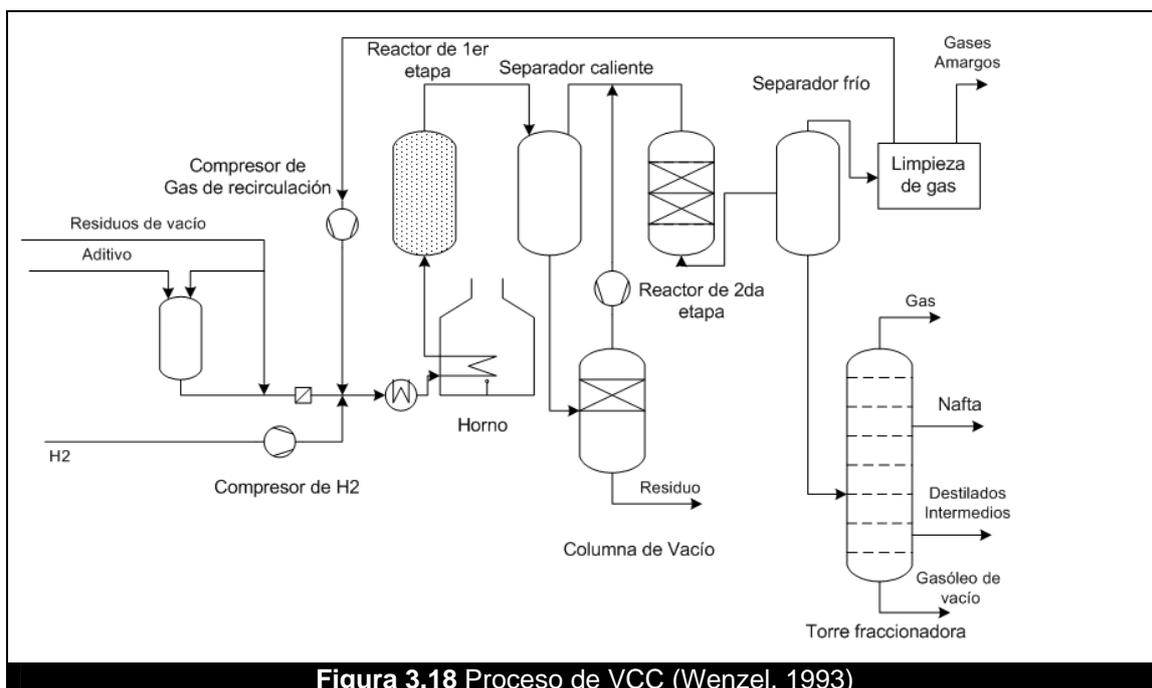


Figura 3.18 Proceso de VCC (Wenzel, 1993)

El proceso consiste en dos etapas: en la primera etapa la carga de aceite líquida es tratada y en la segunda el gas producido es tratado. Los reactores operan en modo de flujo ascendente. La temperatura es controlada por un sistema de recirculación de gases de enfriamiento. La alimentación del residuo se le dispersa una cantidad pequeña de aditivos finamente dispersados y se mezcla con hidrógeno y gas de recirculación antes precalentados. El aditivo es barro rojo, que contiene hierro y fino polvo de coque de carbono Bobey; su concentración es cercana al 2% y puede ser tan alta como 5% en peso de la alimentación.

El aceite pesado es hidrodesintegrado en el reactor de hidrogenación en fase líquida, a temperaturas de 440°C a 485°C (825°F a 905°F) y presiones desde 2,175 hasta 4,350 psi (14,996 a 29,993 kPa). El producto obtenido en el reactor entra a un separador caliente en donde se separa las fases condensadas y el gas a temperaturas ligeramente por debajo de la temperatura del reactor. Los materiales líquidos y sólidos se introducen en una columna de destilación de vacío, los productos gaseosos se introducen en un reactor de hidrogenación en fase gaseosa a la presión del reactor de fase líquida (Dohler, 1987; Graeser et al., 1986). El reactor de fase gaseosa es de lecho fijo que opera entre 340°C y 420°C, la temperatura es controlada con hidrogeno frío. El sistema opera en un modo de flujo por goteo, que no puede ser eficaz para algunos crudos pesados.

La separación del crudo formado a partir de los gases asociados se realiza en un sistema separador frío. El aceite formado puede ser enviado a unidades de estabilización y fraccionamiento según sea necesario. Los gases se envían a un sistema de lavado de aceite para la remoción de contaminantes

CAPITULO 3. PROCESOS DE LECHO DISPERSO

y su reciclado. En la tabla 3.11 se da algunos productos obtenidos a partir de esta tecnología.

Tabla 3.11 Alimentación y productos del proceso VCC de residuos de vacío del crudo Árábigo pesado (Speight y Ozum, 2002)

Alimentación	
°API	3.4
Azufre (%peso)	5.5
Asfaltenos C7 (%peso)	13.5
Metales Ni+V, (ppm)	230.0
Residuos de carbon (%peso)	8.4
Productos (%vol)	
Nafta (<170°C)	26.9
Destilados intermedios (170-370°C)	36.5
Gasóleo (>370°C)	19.9
Conversión (>550°C)	95%

3.3.2 Proceso PetroCanada's SRC Uniflex (CANMET)

El Uniflex™ SRC es el nuevo nombre comercial para la tecnología que era conocida previamente como proceso CANMET. Originalmente el proceso fue desarrollado por *Energy Research Laboratories of the Canada Federal Government* (Ottawa) y el que le concedió el derecho exclusivo a *Petro-Canada* de la comercialización del sistema. Petro-Canada construyó una planta piloto de 1 BPD y el año de 1982 inicio la construcción de una planta de demostración de 5,000 BPD de capacidad diseñada para tratar residuos de vacío de una refinería (Menziez et al., 1981). En la figura 3.19 se muestra un diagrama de flujo y en la tabla 3.12 se presenta algunos productos obtenidos a partir de este proceso.

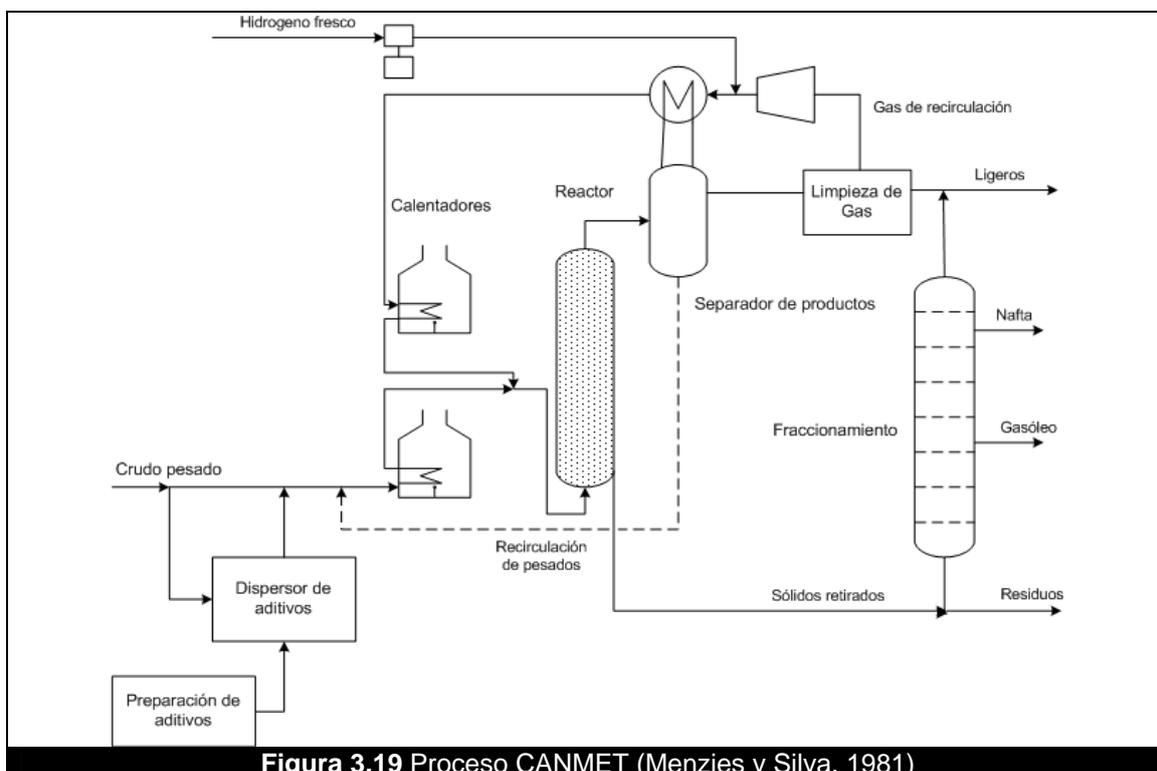


Figura 3.19 Proceso CANMET (Menziez y Silva, 1981)

Tabla 3.12 Alimentación y productos de la hidrodesintegración del residuo de vacío del crudo Cold Lake por la tecnología CANMET (Speight y Ozum, 2002).

Alimentación		Productos (%peso)	
API	4.4	Nafta (C ₅ -204°C)	19.8
Azufre (%peso)	5.1	Nitrógeno (%peso)	0.1
Nitrógeno (%peso)	0.6	Azufre (%peso)	0.6
Asfáltenos (%peso)	15.5	Destilados (204-343°C)	33.5
Residuos de carbono	20.6	Nitrógeno (%peso)	0.4
Metales		Azufre (%peso)	1.8
Ni	80	VGO (3432-534°C)	28.5
V	170	Nitrógeno (%peso)	0.5
Residuos >525°C (%peso)	69.2	Azufre (%peso)	2.3
		Residuos (>534°C)	4.5
		Nitrógeno (%peso)	1.6
		Azufre (%peso)	3.1
Conversión 93.5% de peso			

El aditivo utilizado en este proceso es FeSO₄ monohidratado en concentraciones relativamente elevadas, de 0.5 a 5% en peso de la carga alimentada, el cual sirve para inhibir la formación de coque, y permite que el reactor pueda alcanzar condiciones de temperatura y presión altas. La ventaja del catalizador disperso es doble ya que permite el uso de altas temperaturas que dan alta conversión en un reactor de una sola etapa y maximiza el uso de volumen del reactor proporcionando una operación más estable térmicamente. El proceso también ofrece la opción de reducir la producción de coque a través del uso de catalizadores (naftenato de molibdeno) en concentraciones menores a 10 ppm (Kriz y Ternan, 1994)

La desulfuración y desnitrógenización de este proceso no son altos, aunque puede alcanzar la calidad esperada en los productos. La conversión puede alcanzar hasta el 90% de compuestos con temperaturas menores a 524°C (Kriz y Ternan, 1994). Las condiciones típicas de operación son de 435 a 455 °C y una presión próxima a 14 MPa (Menzies et al., 1981).

En el proceso, el catalizador y aditivos son adicionados al aceite, posteriormente es mezclado con hidrogeno fresco y gas e hidrogeno de recirculación. La mezcla de gases y aceite es calentada hasta la temperatura del reactor donde el flujo es ascendente. El reactor es vertical, libre de equipos internos y funciona en un modo de tres fases. Las partículas del catalizador y de aditivos están en suspensión en la fase líquida de hidrocarburos líquidos en donde el hidrógeno y los gases producidos fluyen rápidamente en forma de burbujas. La corriente de salida del reactor es apagada con hidrógeno frío recirculado antes del separador de alta presión. Los líquidos pesados son separados de los ligeros en un separador caliente de alta presión. Los líquidos pesados son mandados a fraccionamiento y parte de ésta es recirculada. La fracción ligera pasa por un proceso de limpieza en donde le es removido el H₂S y posteriormente es recirculado y mezclado con hidrogeno fresco. Durante la operación los sólidos son continuamente removidos del reactor (Menzies et al., 1981). La corriente de vapor del separador caliente de alta presión se enfría por etapas para producir destilados intermedios y nafta los cuales son enviados al fraccionamiento.

3.3.3 Proceso Intevep's HDH/HDHPLUS

La tecnología HDH fue desarrollada por la empresa venezolana INTEVEP para la conversión de crudos pesados. Este proceso utiliza un tipo de mineral natural proveniente de Venezuela de bajo costo como un aditivo catalítico, en cantidades de 2-5% peso. El aditivo tiene doble función: promover la hidrogenación e inhibir la formación de coque. El proceso opera de 7 a 14 MPa de presión de H₂ y temperaturas de 420 a 480 °C. La reacción se lleva a cabo en un reactor tubular de lecho disperso. Los fondos son enviados a una etapa de separación de catalizador, en el cual las partículas sólidas son separadas, así el aceite limpio es recirculado (López et al., 1993). El catalizador en el coque puede ser recuperado al ser quemado. Pruebas con aceites pesados se han realizado en una planta piloto y se alcanzó 90% de conversión. Sin embargo, un complicado sistema de separación es necesario para recuperar a los catalizadores utilizados. INTEVEP afirma que el 99% del aditivo se pueden separar del residuo no convertido. Recientemente, INTEVEP, IFP y la empresa AXENS han desarrollado un proceso mejorado llamado HDHPLUS (López et al., 1993; Drago et al., 1990; Solari, 1990; Marzen, 1995; Cavicchioli et al., 1985). Esta tecnología es adecuada para el tratamiento de petróleos con alto nivel de contaminantes a través de la eliminación de todos los metales contenidos en la carga. En comparación con los procesos de conversión vigentes en el mercado de hoy, el proceso HDHPLUS produce un mayor rendimiento de productos y una reducción de los subproductos y contaminantes. Este proceso fue probado por INTERVEP en una planta piloto de 150 BPD de capacidad y posteriormente fue mostrado en una planta a nivel comercial de 1000 BPD en la refinería de Cardon en Venezuela. El proceso HDHPLUS está previsto dentro del proyecto de Puerto La Cruz, en Venezuela para principios de 2012.

3.3.5 Proceso Asahi's Super Oil Cracking (SOC)

Este proceso fue desarrollado por el SOC Asahi Chemical Industries, Nippon Mining Company y la Compañía Chiyoda. Las principales características de la tecnología SOC son las siguientes: Sólo se necesita una cantidad pequeña de catalizador disperso, muestra actividad catalítica excelente y protección contra la formación de coque, utiliza un reactor tubular, la temperatura de reacción es 475-480°C y la presión de 20-22 MPa, tiene tiempo corto de residencia, los niveles de conversión son del 90%. Por otra parte, un punto importante a destacar es el catalizador, que consta de dos componentes: un compuesto de metal de transición (Mo en cantidades <150 ppm) y partículas ultra finas de negro de carbono (<1.5 % peso). El Mo juega un papel importante en la hidrogenación y el negro de carbono inhibe la formación de coque. Cuando la conversión de residuos alcanza el 90%, el rendimiento de coque es sólo el 1% peso. El proceso fue demostrado en una unidad de 3,500 BPD en Mizushima, Japón. La planta fue cerrada en 1989 después de dos años de operación (Seko et al. 1989).

3.3.6 Proceso M-coke (Microcat)

La tecnología M-coke también conocida como Microcat fue desarrollada por Exxon Mobil. En esta tecnología, el ácido fosfomolibdico y el naftenato de

molibdeno se usa como precursores de catalizadores los cuales se forman *in situ* en la alimentación del proceso. El proceso requiere concentraciones de catalizador de 100 a 1000 ppm de metales en la alimentación. Su reacción se lleva a cabo a presiones alrededor de 7 a 17 MPa, y temperatura de 400 a 440 °C, y su conversión de residuos alcanza el 90% (Bearden y Aldridge, 1981). Aunque la tasa de dispersión y la actividad del catalizador son altas, esta tecnología sigue hasta ahora en una escala experimental (1 BPD). Una razón puede ser que el costo del catalizador es relativamente alto con un beneficio económico bajo (Zhang et al., 2007).

3.3.7. Proceso *Headwaters'* (HCAT/HC)₃

El proceso (HCAT/HC)₃ fue desarrollado inicialmente por el Alberta Research Council, Canadá y diseñado para mejorar el crudo pesado o bitumen de ese país. Ahora el proceso se llama HCAT y con licencia de *Headwaters*. En este proceso, el catalizador es homogéneamente dispersado como un coloide con partículas de tamaño similar a la de las moléculas de asfáltenos. El catalizador en forma coloidal se asocia con las moléculas largas de asfáltenos en el crudo pesado como se puede ver en la figura 3.20 y tiene una concentración de 300 ppm en la alimentación. Los catalizadores utilizados en el proceso son solubles en aceite, tales como pentacarbonilo de hierro o 2-etil hexanoato de molibdeno con un excelente rendimiento anticoque. La conversión alcanzada cuando se trató en una planta piloto el bitumen del *Cold Lake*, varió desde 60 hasta 98% (Lott et al., 1991; Cyr et al., 1996; Lott, 1998; Lott y Lee, 1995a; Lott y Lee, 1995b, Lott, 2000; Lott, 1995). El proceso (HCAT/HC)₃ también ha sido propuesto como proceso de conversión baja para mejorar el crudo pesado a un producto que puede ser enviado por una tubería sin diluyente. *Headwaters* ha firmado un acuerdo con una refinería europea importante para mostrar el catalizador HCAT bajo condiciones de operación comercial. La tecnología de los catalizadores HCAT también será probada para una refinería importante de América del Norte.

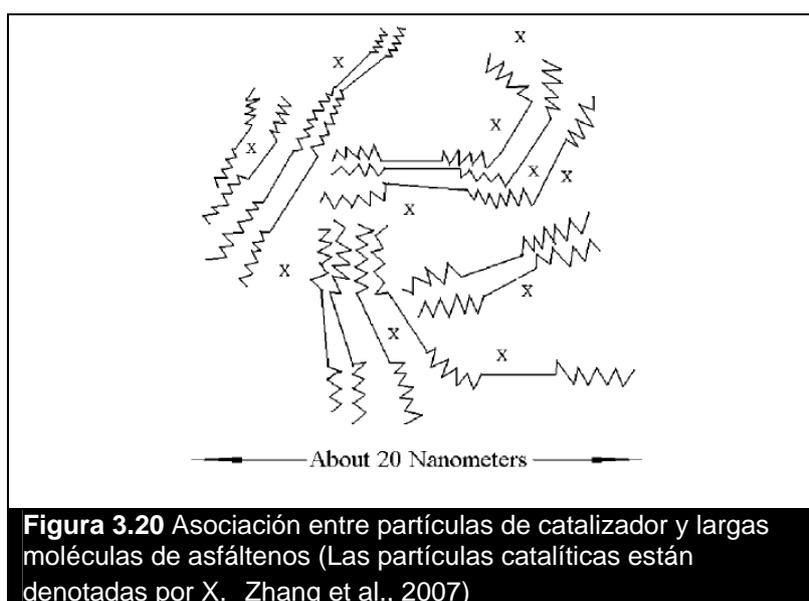


Figura 3.20 Asociación entre partículas de catalizador y largas moléculas de asfáltenos (Las partículas catalíticas están denotadas por X. Zhang et al., 2007)

3.3.8 Proceso de EniTechnologie CEST

Esta tecnología fue desarrollada por CEST EniTechnologie para procesar aceites pesados, residuos de vacío de alquitrán y asfalto con alto contenido de metales y residuos de carbono. La figura 3.21 muestra un esquema de este proceso. Durante el hidrotratamiento, los asfáltenos en la alimentación son cada vez menos solubles por lo que precipitan a causa de la deposición de coque. La tecnología CEST proporciona una forma eficaz de superar este problema. En el proceso, antes de que la mezcla se vuelva inestable, los asfáltenos se separan y luego son mezclados con alimentación fresca. De esta manera, los asfáltenos parcialmente convertidos, disueltos en una corriente más aromática, pueden recuperar su estabilidad. Por otra parte, esta solución permite que el catalizador dispersado pueda ser recuperado y recirculado. El catalizador es añadido en forma de compuestos de molibdeno solubles en aceite que reaccionan con el azufre para formar MoS_2 finamente dispersado. Este tipo de catalizador puede estar bien mezclado con el crudo alimentado y tener una actividad alta de hidrogenación. La concentración de catalizador en el reactor es de hasta 1000 ppm. En el proceso, el catalizador y la alimentación están en contacto con H_2 a una presión parcial de H_2 , aproximadamente 16 MPa y a una temperatura de 400 a 425 °C. El efluente del reactor se fracciona y el residuo de vacío obtenido es desasfaltado con disolventes. Los fondos que contienen el catalizador son recirculados (Montanari et al. 2004; Marchionna et al, 2003a; Marchionna et al, 2003b).

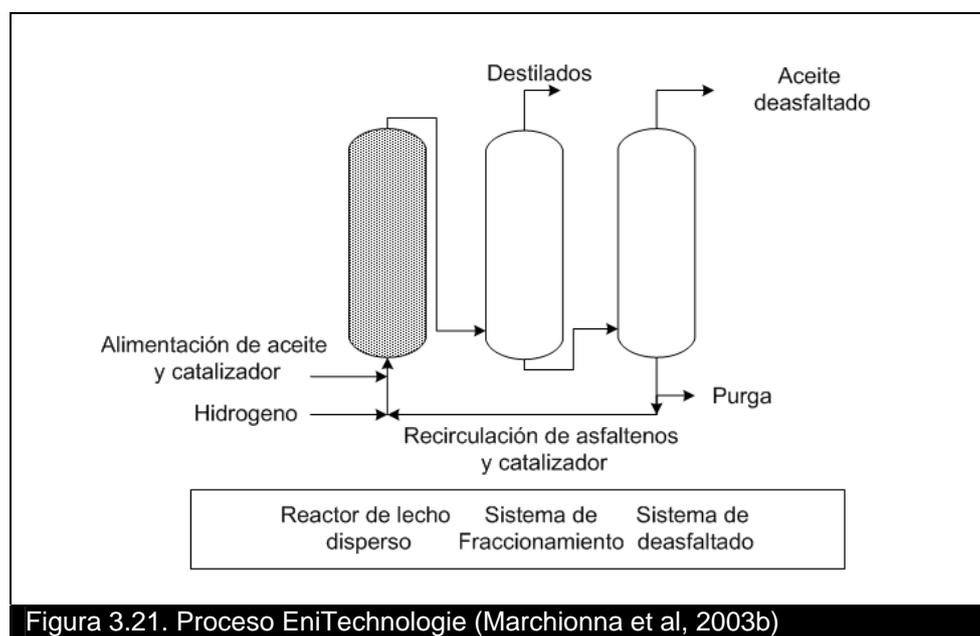


Figura 3.21. Proceso EniTechnologie (Marchionna et al, 2003b)

Una serie de residuos de vacío de diferentes fuentes han sido tratados en las unidades a escala piloto. La tabla 3.13 muestra los resultados del procesamiento de varios residuos diferentes. Como puede verse en todos los casos presentados en la tabla 3.13, el proceso asegura una alta conversión (> 99%) y una HDM completa (> 99%), una reducción de CCR excelente (> 95%), una desulfuración bastante buena y un desnitrógenación razonable.

Tabla 3.13 Productos de la tecnología CEST para residuos de vacío de distintos crudos *Marchionna et al, 2003b*.

Propiedades del residuo de vacío	Ural	Arábigo Pesado	Zuata	Maya	Athabasca
Densidad específica (g/cm ³)	1.0043	1.0312	1.0559	1.0643	1.0147
API°	9.4	5.7	2.5	1.5	7.95
Comp. >500°C (%peso)	91	96	95	99	60
H/C	1.494	1.366	1.349	1.333	1.420
S (%peso)	2.60	5.28	4.24	5.24	4.58
N (%peso)	0.69	0.45	0.97	0.81	0.48
Ni y V (ppm)	74/242	52/170	154/697	132/866	70/186
Asfaltenos dis.C ₇ (%peso)	10.5	19.5	19.7	30.3	12.4
CCR (%peso)	18.9	22.9	22.1	29.3	13.6
Productos (%peso)					
Gas (HC+H ₂ S)	11.5	10.9	15.0	9.9	12.9
Nafta (C ₅ -170°C)	5.8	4.9	5.9	3.9	4.1
Gasóleo Atmosférico (170-350°C)	32.5	30.6	35.6	26.9	39.1
Gasóleo de vacío (359-500°C)	29.8	29.2	29.8	34.9	32.1
Residuos (>500°C)	20.4	24.4	13.7	24.4	11.8
Conversión					
%HDS	86	82	82	84	83
%HDM	>99	>99	>99	>99	>99
%HDN	54	41	51	52	47
%CCR	97	97	98	96	95
%Conversión (<500°C)	>99	>99	>99	>99	>99

La refinería italiana Eni Sannazaro propiedad de la empresa Ente Nazionale Indrocarburi (ENI), es una de las más eficientes en Europa. Debido a su capacidad de 70,000 BPD y su alto índice de conversión del 50.9% (en general para todos los procesos). La refinería consta de dos plantas de destilación primarias y tres unidades de desulfuradoras. La conversión es obtenida a partir de de la desintegración catalítica de lecho fluidizado, de la hidrodesintegración intermedia, de la unidad de conversión de destilación intermedia y una unidad de conversión de mejoramiento de viscosidad térmica.

En los últimos años se ha construido una unidad de hidrodesintegración con una capacidad de 4,000 toneladas por día. Además la construcción de la primera planta avanzada para el proceso de hidrodesintegración en fase dispersa se está llevando a cabo en esta refinería. La unidad de hidrodesintegración está diseñada para convertir 23,000 BPD de residuos de vacío. La tecnología utilizada para este proyecto es la *Eni Slurry Thecnology*, dicha planta se espera terminar en el 2012. Esta planta está destinada a procesar crudo extra pesado con un alto nivel de azufre y que produzca diesel de alta calidad (<10 ppm de azufre) y otros productos como gas licuable, nafta, aceite combustóleo entre otros (Eni, 2006).

3.3.9 Otras tecnologías

Yasumuro et al. (2003), Matsumura et al. (2005a) y Matsumura et al. (2005b) desarrollaron un método para la hidrodesintegración de residuos usando un mineral llamado limonita como catalizador. La limonita se pulveriza en un polvo y adquiere un tamaño de partícula de no más de 2 micras.

CAPITULO 3. PROCESOS DE LECHO DISPERSO

Existen otras tecnologías disponibles actualmente en todo el mundo, como el *Aurabon technology* (The Institute of Heavy Oil Processing, 1982) desarrollado por la compañía americana UOP y el *hydrocracking technology* (Yves et al., 1981) desarrollados por el IFP (Instituto Francés del Petróleo). Los catalizadores utilizados en este proceso son naftenatos de molibdeno y cobalto.

Fushun Instituto de Investigación del Petróleo y Petroquímica (Fripp) ha desarrollado el proceso llamado *suspension bed hydrocracking* (Li, et al., 1999) que comprende una mezcla de aceite pesado y residuo, y catalizador como alimentación al reactor, se calienta la mezcla resultante y es enviada a un reactor de lecho en suspensión. Las reacciones de hidrodeseintegración se llevan a cabo a temperaturas de entre 380-460 °C, a una presión de hidrógeno de 10-15 MPa, en donde dicho catalizador es de tipo disperso no soportado en forma de una solución acuosa, de la cual el 15.02% en peso es Mo, 0.1-2% en peso de Ni y 0.1-3% en peso de P, y se añade en una cantidad de 150-1500 ppm de metales activos. Esto se logra mediante la introducción de níquel y luego ajustando la composición del catalizador soluble en agua.

Por otro lado, la empresa *PetroChina Company Limited* y la Universidad de Petróleo China (Que et al., 2003) han desarrollado un proceso de hidrodeseintegración de crudo pesado usando un catalizador líquido multimetálico en un reactor de lecho disperso.

Hasta aquí se deja la discusión sobre los procesos para la hidrodeseintegración que usan reactores de lecho disperso. Se resume las condiciones de operación para los principales procesos de lecho disperso en la tabla 3.14. En el próximo capítulo se presenta la teoría de mezclas continuas la cual es el fundamento en el que se basa el modelo seleccionado para el presente trabajo.

Tabla 3.14 Condiciones de operación para algunas tecnologías de hidrodeseintegración en lechos dispersos.

Proceso	Temperatura	Presión de hidrogeno	Catalizador	Conversión
<i>Veba Oel's Combi-Cracking</i>	440°C- 485°C ^a	14.996-29.993 MPa ^a	Aditivo barro rojo que contiene hierro y fino polvo de coque de carbono Bobey; su concentración está entre 2%-5% en peso de la alimentación ^a	95% ^a
<i>PetroCanada's SRC Uniflex</i>	435-455 °C ^b	14 MPa ^b	FeSO ₄ monohidratado en concentraciones de 0.5 a 5% en peso de la carga y naftenato de molibdeno ^c	90% ^b
<i>Intevap's HDH/HDHPLUS</i>	420-480 °C ^c	7-14MPa ^c	Aditivo catalítico, en cantidades de 2-5% peso ^c	90% ^c
<i>M-coke</i>	400-440 °C ^d	7-17 MPa ^d	De 100 a 1000 ppm de metales en la alimentación ^d	90% ^d
<i>EniTechnologie CEST</i>	400-425 °C ^e	16 MPa ^e	Concentraciones de catalizador menores a 1000ppm ^e	>99% ^f

a. Dohler (1987), Graeser et al. (1986.)

b. Menzies et al. (1981).

c. Kriz y Ternan (1994)

d. López et al. (1993).

e. Zhang et al. (2007)

f. Lott et al. (1991), Cyr et al. (1996), Lott (1998), Lott (2005a y 2005b)

g. Marchionna et al (2003b)

CAPITULO 4

Teoría general de mezclas continuas

En este capítulo se presentan los fundamentos de la teoría de reacción de mezclas con un número infinito de componentes. Esta idea fue propuesta por primera vez en el trabajo de DeDonder (1931), quien describió la termodinámica de mezclas con un número infinito de componentes y fases en las que puede llevarse un número infinito de reacciones. La idea de DeDonder fue aplicada a distintos campos tales como destilación (Amundson y Acrivos, 1955), polimerización (Zeeman y Amundson, 1965), flotación por espuma (Loveday, 1966), heterogeneidad de sitios catalíticos (Malhotra y Sadana, 1987), termodinámica (Briano y Glandt, 1988), reacción en reactor de mezcla continua en un lecho de burbujas fluidizado (Amundson y Aris, 1999), reacciones reversibles de oligomerización en equilibrio (McCoby, 1993), separación por cromatografía (McCoby y Goto, 1994), extracción por rompimiento térmico de carbón con fluidos súper críticos (Wang et al., 1994), y la formación de coque a partir oligómeros (McCoby y Balasubramanian, 1995).

Los trabajos más destacados sobre la teoría de reacciones en mezclas continuas son los de Aris y Galvalas (1966), Aris (1968), Luss y Hutchinson (1971), Kemp y Wojciechowski (1974), Weekman (1979), Krambeck (1984), Prasad et al. (1986), Ho y Aris, (1987), Astarita y Ocone (1988), Chou, y Ho (1988), Aris R., (1989). Astarita (1989), Chou y Ho (1989), Ho et al. (1990), Astarita, y Sandler (1991), Ho (1991) y Aris (1999).

Esta teoría se ha aplicado a reacciones de desintegración e hidrodésintegración en diversos trabajos: Laxminarasimhan et al. (1991), Cicarelliet et al. (1992), Browarzik y Kehlen (1994), McCoby y Wang (1994). Laxminarasimhan et al. (1996), Basak et al. (2004), y Elizalde et al. (2009).

El siguiente análisis sólo se limita a una sola fase, y es importante apuntar que un número infinito de especies reactivas implica un número infinito de reacciones. La base matemática de esta idea es una ecuación integro-diferencial que es completamente análoga a la ecuación diferencial que describe el caso de reacciones entre especies discretas. Las secciones 4.1, 4.2 y 4.3 están basadas en el trabajo de Aris y Galvalas (1966).

4.1 Mezclas discretas y mezclas continuas

En una mezcla simple de sustancias químicas se puede distinguir un número finito especies químicas. Cada especie puede denotarse por A_i , donde i es un entero, siendo $1 \leq i \leq N$, y N es el número de especies presentes. En casos raros es posible expresar la formula química de la especie en función de i , por ejemplo una mezcla de especies homologas tales como una mezcla de parafinas (C_iH_{2i+2}), pero en general la asignación de las especies químicas con su subíndice i debe ser recordado en alguna tabla. Tales mezclas son del tipo discreto, en este caso se habla de la masa M_i de la especie A_i presente en alguna región en particular, si V es el volumen de esta región entonces la concentración másica está dada por

$$\rho_i = M_i / V . \quad (4.1)$$

Similarmente, si m_i es la masa molar de A_i , el número de moles de A_i es

$$N_i = M_i / m_i \quad (4.2)$$

y la concentración molar está definida por

$$c_i = N_i / V . \quad (4.3)$$

Los anteriores conceptos tienen su analogía si se considera una mezcla con un número infinito de componentes. Las especies presentes en este tipo de mezclas pueden ser denotadas por $A(x)$, donde x es una variable real dentro del intervalo $a \leq x \leq b$, y $A(x)$ etiqueta a todas las especies presentes en la mezcla, en dicho intervalo. No es posible referirse a la masa del componente $A(x)$, pero si a la función de distribución de masa $M(x)$, por lo que $M(x')dx$ es la masa de las especies $A(x')$ dentro del intervalo $x \leq x' \leq x + dx$. Si $M(x)$ es una función no negativa y continua de x en el intervalo abierto (a,b) , entonces se puede hablar sobre una mezcla continua de componentes entre (a,b) y con función de distribución de masa $M(x)$. Se define $m(x)$ como la distribución de la masa molar asociada a la especie $A(x)$, y

$$N(x) = M(x) / m(x) \quad (4.4)$$

es la función de distribución molar. La distribución de masa molar $m(x)$ tiene que cumplir la restricción de $m(x) > 0$ para una especie $A(x)$ existente en la mezcla, a partir de lo anterior la función $N(x)$ es definida positiva. Similarmente las distribuciones de concentraciones másica y molar están definidas respectivamente como

$$\rho(x) = M(x) / V \quad (4.5)$$

y

$$\hat{c}(x) = N(x)/V . \quad (4.6)$$

Se puede generalizar la función de distribución de masa utilizando ambos conceptos de mezclas discretas y continuas. Se toma la función delta de Dirac para adicionar las especies discretas a la función de distribución másica de mezclas continuas, llegando a la siguiente expresión

$$M(x) + \sum_{i=1}^N M_i \delta(x - x_i) . \quad (4.7)$$

La razón por la que aparece la función delta de Dirac como una función de distribución para los componentes discretos es por sus siguientes propiedades.

$$\int_0^{\infty} \delta(x - x_i) dx = 1 \quad (4.8)$$

$$\int_0^{\infty} M_i \delta(x - x_i) dx = M_i . \quad (4.9)$$

La primera propiedad indica que la probabilidad de encontrar a una especie i en todo el intervalo, es uno. La segunda propiedad implica que para una especie discreta la masa total de la especie i es exactamente la misma si se considerara como una mezcla discreta, ya que la función de distribución está tan concentrada que la masa esperada (o valor medio de la distribución) de i es filtrada y la masa discreta es devuelta en forma invariante. Otra interpretación se deduce si la función delta de Dirac es el Jacobiano de transformación de coordenadas de discreto a continuo y además se puede considerar al Jacobiano como una función de tipo de distribución de especies tal como se explica en la sección 4.4, a partir de esto la primera propiedad puede implicar que sólo existe una especie y la segunda propiedad implica que la masa es invariante a la transformación de coordenadas. A partir de la segunda propiedad de la función delta de Dirac se llega a que la masa total de los componentes discretos es la suma de las masas de los componentes discretos

$$M_T = \int_0^{\infty} \sum_{i=1}^N M_i \delta(x - x_i) dx = \sum_{i=1}^N M_i . \quad (4.10)$$

Dividiendo la función de distribución discreta y continua por el volumen, se pueden definir las distribuciones de concentración másica y molar

$$\rho(x) + \sum_{i=1}^N \rho_i \delta(x - x_i) \quad (4.11)$$

$$\hat{c}(x) + \sum_{i=1}^N c_i \delta(x - x_i) . \quad (4.12)$$

Si x está en el intervalo (a,b) , el número total de moles está dado por

$$N_T = \int_a^b N(x)dx + \sum_{i=1}^N N_i \quad (4.13)$$

se define la distribución para fracción molar para los casos de continuo y discreto en forma simultanea como

$$X(x) + \sum_{i=1}^N X_i \delta(x - x_i) = \frac{N(x)}{N_T} + \sum_{i=1}^N \frac{N_i}{N_T} \delta(x - x_i). \quad (4.14)$$

En este caso $X(x)$ y X_i representan la distribución para la fracción mol de mezcla continua y la fracción para mezcla discreta, respectivamente. La anterior definición cumple con la siguiente propiedad

$$\int_a^b X(x)dx + \sum_{i=1}^N X_i = 1 \quad (4.15)$$

4.2 Reacciones en mezclas discretas y continuas

Una simple reacción que se da entre especies discretas A_i , $i = 1, 2, \dots, N$ puede escribirse como

$$\sum_{i=1}^N \alpha_i A_i = 0 \quad (4.16)$$

donde α_i es un número real, y es el coeficiente estequiométrico. El coeficiente α_i es proporcional al número de moléculas de A_i que toman parte en la reacción, toma valores positivos si es una especie que se produce en la reacción y toma valores negativos si es una especie que se está consumiendo. Las reacciones simultaneas pueden escribirse como

$$\sum_{i=1}^N \alpha_{r,i} A_i = 0 \quad (4.17)$$

donde r toma los valores $r = 1, 2, \dots, R$, e indica las diferentes reacciones dentro de un sistema reactivo. Tal expresión es valida si se cumple el balance de materia

$$\sum_{i=1}^N \alpha_{r,i} m_i = 0. \quad (4.18)$$

Análogamente se puede escribir una reacción para mezclas continuas de la siguiente manera.

$$\int_a^b \alpha(x) A(x) dx = 0 \quad (4.19)$$

y se tiene que cumplir el balance de materia

$$\int_a^b \alpha(x) m(x) dx = 0 \quad (4.20)$$

Para sistemas con reacciones múltiples se puede escribir:

$$\int_a^b \alpha_r(x)A(x)dx = 0 \quad (r = 1,2,\dots,R) \quad (4.21)$$

$$\int_a^b \alpha_r(x)m(x)dx = 0 \quad (r = 1,2,\dots,R) \quad (4.22)$$

Las reacciones son independientes si para un valor v_r , se cumple que:

$$\sum_{r=1}^R v_r \alpha_r(x) = 0 \quad (a \leq x \leq b) \quad (4.23)$$

si y solo si $v_r = 0$.

Para mezclas discretas el avance de la reacción $\xi(t)$ y los avances para reacciones simultáneas $\xi_r(t)$ pueden ser definidos mediante el cambio de concentración de la especie i con respecto a su concentración inicial

$$\Delta c_i = c_i(t) - c_i(0) = \alpha_i \xi(t) \quad (4.24)$$

$$\Delta c_i = c_i(t) - c_i(0) = \sum_{r=1}^R \alpha_{r,i} \xi_r(t) \quad (4.25)$$

Utilizando la función de distribución de coeficientes cinéticos puede definirse el avance de reacción para mezclas continuas como:

$$\Delta \hat{c}(x) = \hat{c}(x,t) - \hat{c}(x,0) = \alpha(x) \xi(t) \quad (4.26)$$

$$\Delta \hat{c}(x) = \hat{c}(x,t) - \hat{c}(x,0) = \sum_{r=1}^R \alpha_r(x) \xi_r(t) . \quad (4.27)$$

Las derivadas $d\xi(t)/dt$ y $d\xi_r(t)/dt$ son respectivamente la rapidez de reacción para una simple reacción y la rapidez de reacción de la reacción r de un conjunto de reacciones simultaneas, correspondientemente. Este caso contempla que se tiene una mezcla continua con un número finito de reacciones. Para poder considerar que se tiene un número infinito de reacciones se toma a w como una variable continua que etiqueta el número de reacciones presentes en el intervalo (a,b) y sea $\alpha(w,x)$ una función de distribución de coeficiente estequiométrico, el cual es continuo tanto en el número de componentes como en el número de reacciones, entonces esta función tiene que satisfacer el balance de materia

$$\int_a^b \alpha(w,x)m(x)dx = 0 , \quad (4.28)$$

para una reacción de la forma

$$\int_a^b \alpha(w,x)A(x)dx = 0 \quad (c \leq w \leq d). \quad (4.29)$$

El avance para las reacciones que se encuentran en el intervalo $(w, w + dw)$ es $\xi(w, t)dw$, asignando el correspondiente coeficiente cinético de la especie x que participa en la reacción w y sumando todas las contribuciones de todas las reacciones presentes, se tiene la diferencia de concentraciones para la especie x

$$\Delta \hat{c}(x) = \hat{c}(x, t) - \hat{c}(x, 0) = \int_c^d \alpha(w, x) \xi(w, t) dw. \quad (4.30)$$

Nuevamente se requiere que las reacciones sean independientes, por lo que se tiene que cumplir que

$$\int_c^d v(w) \alpha(w, x) dw = 0 \quad (a \leq x \leq b) \quad (4.31)$$

si y solo si $v(w) = 0$. Esta condición es necesaria para que la función de distribución de avance pueda ser definida.

Las reacciones continuas pueden extenderse a más índices, y frecuentemente se utilizan dos índices. El segundo índice puede describir alguna otra especie que está reaccionando. Prasad (1986) utiliza dos índices para la descripción de la licuefacción de carbono, en donde el número de átomos de carbono y el número de átomos de oxígeno son etiquetados cada uno por un distinto índice. Otro ejemplo lo constituyen aquellas reacciones en las que una especie se descompone o sufre algún tipo de cambio como la isomerización, este tipo de reacciones parten de una sola especie para generar uno o más productos. Para dos índices las ecuaciones de reacciones químicas continuas son:

$$\int_c^d \alpha(w, w', x) A(x) dx = 0 \quad (w, w') \in D \quad (4.32)$$

$$\int_c^d \alpha(w, x) m(x) dx = 0 \quad (4.33)$$

$$\int \int_D v(w, w') \alpha(w, x) dw dw' = 0 \quad (a \leq x \leq b) \quad (4.34)$$

$$\Delta c(x) = \int \int_D \alpha(w, x) \xi(w, w') dw dw'. \quad (4.35)$$

Por ejemplo, una generalización para reacciones mono-moleculares se representa como:

$$A(w) - A(w') = 0 \quad (a \leq w < w' \leq b) \quad (4.36)$$

$$\alpha(w, w', x) = \delta(x - w) - \delta(x - w') \quad (4.37)$$

$$\Delta c(x) = \int_a^b \xi(x, w') dw' - \int_a^b \xi(x, w) dw. \quad (4.38)$$

Otro ejemplo es la desintegración que se puede escribir como:

$$A(w) + A(w') - A(w + w') = 0 \quad (a \leq w \leq w' \leq w + w' \leq b) \quad (4.39)$$

$$\alpha(w, w', x) = \delta(x - w) + \delta(x - w') - \delta(x - w - w') \quad (4.40)$$

$$\Delta c(x) = \int_a^b \xi(x, w') dw' + \int_a^b \xi(x, w) dw - \int_a^b \xi(x, w + w') dw. \quad (4.41)$$

4.3 Termodinámica para Mezclas Continúas

Es un hecho muy conocido que la diferencial de cualquier propiedad termodinámica se puede escribir en términos de su diferencial total (La diferencial total es un caso especial de la diferencial de Frechet cuando se aplica a una función de valor real) como:

$$dE(\underline{Z}, \underline{N}) = \frac{\partial E}{\partial T} dT + \frac{\partial E}{\partial P} dP + \sum_{i=1}^N \frac{\partial E}{\partial N_i} dN_i . \quad (4.42)$$

Aquí \underline{Z} es el vector de propiedades intensivas T (temperatura) y P (presión), y \underline{N} es el vector de número de moles con componentes N_i . La propiedad $E(\underline{Z}, \underline{N})$ puede ser cualquier propiedad extensiva termodinámica, como la energía interna U , el volumen V , la entropía S , la entalpía H , la energía libre de Helmholtz A y la energía libre de Gibbs G . La propiedad molar parcial está definida como:

$$\bar{E}_i(\underline{Z}, \underline{N}) = \frac{\partial E}{\partial N_i} . \quad (4.43)$$

La ecuación (4.42) para la energía libre de Gibbs es:

$$dG(\underline{Z}, \underline{N}) = \frac{\partial G}{\partial T} dT + \frac{\partial G}{\partial P} dP + \sum_{i=1}^N \frac{\partial G}{\partial N_i} dN_i = \frac{\partial G}{\partial T} dT + \frac{\partial G}{\partial P} dP + \sum_{i=1}^N \mu_i dN_i \quad (4.44)$$

y el potencial químico de la especie i es definido como:

$$\mu_i = \frac{\partial G}{\partial N_i} \quad (4.45)$$

Este concepto puede ser aplicado a mezclas continuas, entonces cualquier propiedad extensiva $E(\underline{Z}, N(x))$ puede ser escrita como:

$$dE(\underline{Z}, N(x)) = \frac{\partial E}{\partial T} dT + \frac{\partial E}{\partial P} dP + \int_a^b \frac{\partial E}{\partial N(x)} dN(x) \quad (4.46)$$

y la energía libre de Gibbs correspondiente es:

$$dG(\underline{Z}, N(x)) = \frac{\partial G}{\partial T} dT + \frac{\partial G}{\partial P} dP + \int_a^b \frac{\partial G}{\partial N(x)} dN(x) = \frac{\partial G}{\partial T} dT + \frac{\partial G}{\partial P} dP + \int_a^b \mu(x) dN(x) \quad (4.47)$$

$$dG(\underline{Z}, N(x)) = \frac{\partial G}{\partial T} dT + \frac{\partial G}{\partial P} dP + \int_a^b \mu(x) \left(\frac{dN(x)}{dx} \right) dx \quad (4.48)$$

CAPITULO 4. TEORÍA GENERAL DE MEZCLAS CONTINUAS

La distribución de potenciales químicos queda definido como:

$$\mu(x) = \frac{\partial G}{\partial N(x)} . \quad (4.49)$$

La regla de aditividad, la cual se cumple cualquier propiedad extensiva, para la energía libre de Gibbs es:

$$dG(\underline{Z}, N(x)) = \int_a^b N(x)\mu(x)dx . \quad (4.50)$$

Aplicando el teorema de Euler para las derivadas cruzadas y comparando las propiedades termodinámicas correspondientes se llega a:

$$dG = -SdT + VdP + \int_a^b \mu(x) \left(\frac{dN(x)}{dx} \right) dx . \quad (4.51)$$

De esta manera se pueden seguir muchos de los resultados termodinámicos de mezclas discretas y llevarlos a la teoría continua. En la Tabla 4.1 se muestran algunas relaciones importantes para mezclas continuas y discretas.

Tabla 4.1 Relaciones termodinámicas para mezclas discretas y continuas (Aris y Gavalas, 1966)

Mezclas Discretas	Mezclas Continuas
Ley del gas ideal $P = CR_g T$ (4.52)	$P = CR_g T$ (4.60)
$C = \sum_{i=0}^N c_i = \frac{1}{V} \sum_{i=0}^N N_i$ (4.53)	$C = \int_a^b g(x)dx = \frac{1}{V} \int_a^b N(x)dx$ (4.61)
Presión parcial y ley de Dalton $p_i = PX_i = c_i RT$ (4.54)	$p(x) = PX(x) = g(x)R_g T$ (4.62)
$P = \sum_{i=0}^N p_i = R_g T \sum_{i=0}^N c_i$ (4.55)	$P = \int_a^b p(x)dx = R_g T \int_a^b g(x)dx$ (4.63)
$dU(\underline{Z}, \underline{N}) = Tds - PdV + \sum_{i=1}^N \mu_i dN_i$ (4.56)	$dU = Tds - PdV + \int_a^b \mu(x) \left(\frac{dN(x)}{dx} \right) dx$ (4.64)
Potencial químico para un gas ideal $\mu_i = \mu_i^0 + R_g T \ln P + R_g T \ln X_i$ (4.57)	$\mu(x) = \mu^0(x) + R_g T \ln P + R_g T \ln X(x)$ (4.65)
Constante de equilibrio $\ln Kp_r = -\frac{\Delta G_r^0}{R_g T}$ (4.58)	$\ln Kp(w) = -\frac{\Delta G^0(w)}{R_g T}$ (4.66)

Tabla 4.1 Relaciones termodinámicas para mezclas discretas y continuas, Continuación. (Aris y Gavalas, 1966)

Ecuación de Gibbs-Helmholtz	
$\frac{d \ln Kp_r}{dT} = -\frac{\Delta H^0_r}{R_g T^2}$ <p style="text-align: center;">(4.59)</p>	$\frac{d \ln Kp(w)}{dT} = -\frac{\Delta H^0(w)}{R_g T^2}$ <p style="text-align: center;">(4.67)</p>
<p>Donde:</p> <p>C es la concentración total</p> <p>R_g es constante de gas ideal</p> <p>$g(x)$ función de distribución de concentraciones continua</p> <p>p_i presión parcial de la especie i-esima</p> <p>$p(x)$ distribución de presiones parciales</p> <p>μ^0_i potencial químico de una especie i-esima pura a una atmosfera de presión</p> <p>$\mu^0(x)$ distribución de potenciales químicos para especies puras a una atmosfera de presión</p> <p>Kp_r constante de equilibrio para la reacción r-esima</p> <p>ΔG^0_r cambio en la energía libre de Gibbs en la reacción r-esima, a presión de una atmosfera.</p> <p>$Kp(w)$ distribución de constantes de equilibrio</p> <p>$\Delta G^0(w)$ distribución para el cambio en la energía libre de Gibbs a presión de una atmosfera</p>	

4.4 Cinética de reacción para Mezclas Continúas

En un sistema cerrado con reacción química la concentración de cada especie $c_i(t)$ varía con el tiempo. Cada especie i se puede relacionar con su coeficiente cinético k_i , si el sistema es isotérmico. En principio se puede construir un diagrama que representa cómo se caracteriza una mezcla con tres parámetros, en la figura 4.1. se muestra esta idea (Chou y Ho, 1988).

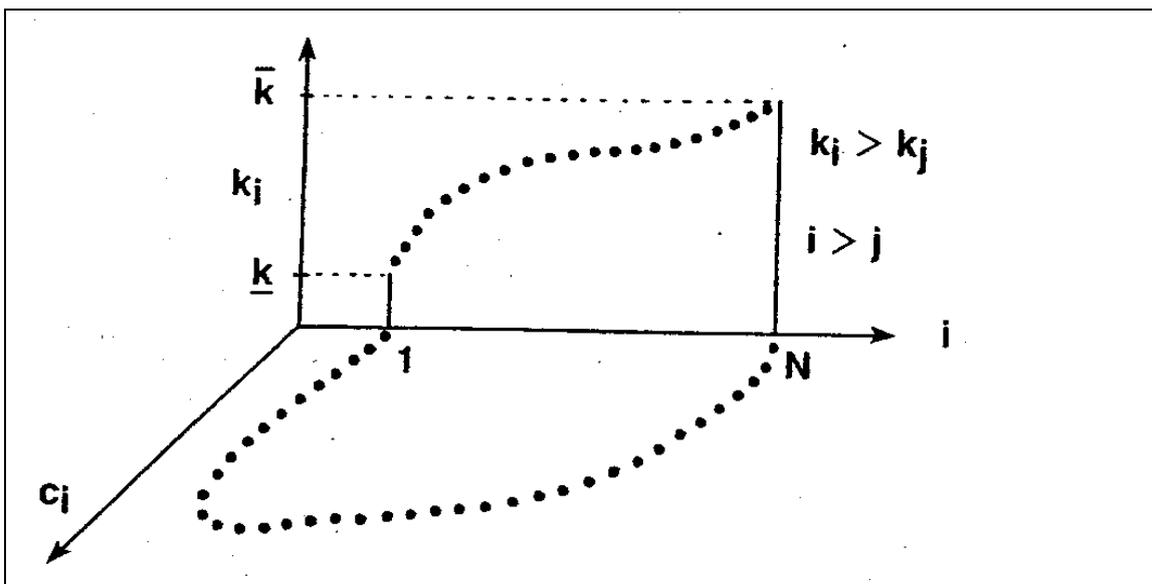


Figura 4.1. Diagrama de coordenadas i , k_i y c_i (Chou y Ho, 1988).

Debe señalarse que la representación de la mezcla puede caracterizarse con más parámetros. Por ejemplo, para un sistema que tiene una cinética de orden n , las especies pueden ser caracterizadas por su orden de reacción n_i . Otro ejemplo de parámetro son las constantes de absorción de una especie para una reacción del tipo Lagmuir-Hinshelwood. Astarita y Ocone (1988) generaliza este concepto, definiendo un vector de parámetros \underline{P} como:

$$\underline{P} = (k^*, K^*, \beta_1, \dots, \beta_j)^T. \quad (4.68)$$

Astarita y Ocone (1988) toman los dos primeros parámetros del vector \underline{P} como parámetros que adimensionalizan la rapidez de reacción, por lo que los parámetros k^* y K^* son un tiempo característico y una concentración característica correspondientemente.

La concentración total de una mezcla puede ser escrita de la siguiente manera:

$$C(t) = \sum_{i=1}^N c_i(t) \quad (4.69)$$

Cuando el número de componentes N es suficientemente grande, se puede tratar k como una variable continua, y usarla para designar a cada especie dentro de la mezcla. Entonces si N es lo suficientemente grande la concentración total de la mezcla puede ser aproximada a:

$$C(t) = \int_{k_{\min}}^{k_{\max}} g(k, t) dk \quad (4.70)$$

En donde k_{\min} y k_{\max} son los coeficientes cinéticos correspondientes a la especie con menor reactividad y con mayor reactividad dentro de la mezcla. La concentración sólo puede ser determinada en un intervalo de k , por lo que $g(k, t)dk$ representa la concentración total de las especies con reactividad en el intervalo k y $k + dk$. Necesariamente $g(k, t)$ es interpretada como una función de distribución de concentraciones. Debe quedar claro que la forma de $g(k, t)$ debe ser de tal manera que la integral exista y sea finita. Para encontrar la forma de $g(k, t)$ es necesario realizar una transformación de coordenadas entre los índices que etiquetan a cada especie dentro de la mezcla, y la reactividad que tiene la especie, la anterior idease se representa en la figura 4.2 (Chou y Ho, 1988).

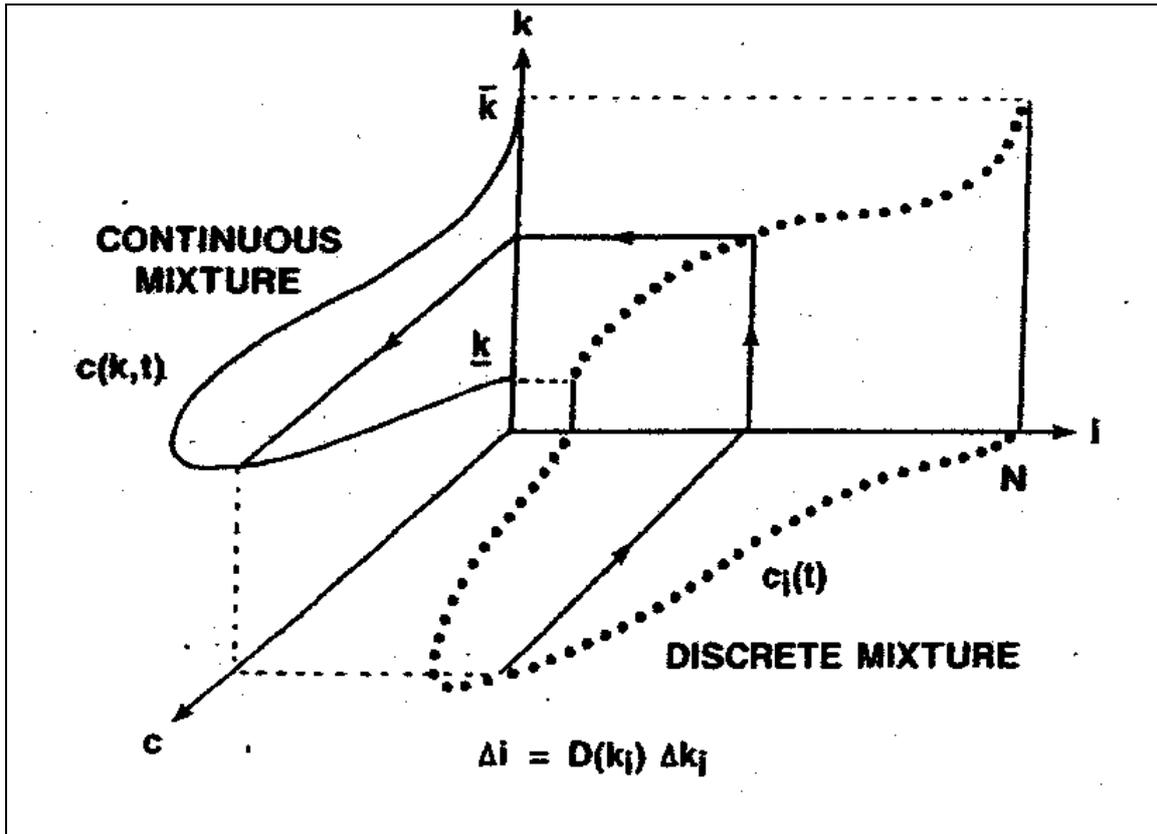


Figura 4.2 Mapeo uno a uno entre mezcla discreta y mezcla continua (Chou y Ho, 1988).

La transformación puede llevarse a cabo al usar el Jacobiano correspondiente de la transformación. El Jacobiano de la transformación de coordenadas i -a- k puede ser aproximado como:

$$D(k_i) = \frac{\Delta i}{\Delta k_i} = \frac{(i+1) - i}{k_{i+1} - k_i} = \frac{1}{\Delta k_i} > 0 . \quad (4.71)$$

El Jacobiano $D(k_i)$ permite asignar a todos los componentes de la mezcla discreta una reactividad k_i para cada especie i . Un valor grande de $D(k_i)$ significa que la mezcla tiene un gran numero de especies con reactividades cercanas (Chou y Ho, 1988).

Si las reactividades son muy similares, esto corresponde a una mezcla continua, y la aproximación del Jacobiano es exacta. A partir de la definición de concentración total para mezclas discretas se puede encontrar la forma de $g(k,t)$ de la siguiente manera:

$$C(t) = \sum_{i=1}^N c_i(t) = \sum_{i=1}^N c_i(t) \frac{\Delta k_i}{\Delta k_i} = \sum_{i=1}^N c_i(t) D(k_i) \Delta k_i \quad (4.72)$$

$$\lim_{\Delta k_i \rightarrow 0} C(t) = \lim_{N \rightarrow \infty} \sum_{i=1}^N c_i(t) D(k_i) \Delta k_i = \int_{k_{\min}}^{k_{\max}} c(k,t) D(k) dk \quad (4.73)$$

$$C(t) = \int_{k_{\min}}^{k_{\max}} c(k,t)D(k)dk . \quad (4.74)$$

La concentración total debe ser invariante a la transformación de coordenadas por lo que las concentraciones continua y discreta totales son iguales. Comparando las dos definiciones de concentración total para mezclas continuas se concluye que:

$$g(k,t) = c(k,t)D(k) . \quad (4.75)$$

Note que $c_i(t)$ y $c(k,t)$ a partir de la figura 4.2, se puede deducir que dichas concentraciones no necesariamente tienen que ser iguales, es decir que la concentración discreta para una especie no necesariamente es igual a su correspondiente concentración continua. La figura 4.2 esquematiza la transformación aplicada a cada especie i . A cada especie i con concentración $c_i(t)$ le corresponde un valor de reactividad k y a ésta a su vez le corresponde una concentración continua $c(k,t)$ (Chou y Ho, 1988).

Igualando la concentración total para mezclas discretas con la concentración total para mezclas continuas puede visualizarse la diferencia entre los dos tipos de concentraciones como:

$$C(t) = \sum_{i=1}^N c_i(t) = \int_{k_{\min}}^{k_{\max}} c(k,t), D(k)dk . \quad (4.76)$$

Si la función $D(k)$ toma la forma:

$$D(k) = \sum_{i=1}^N \delta(k - k_i) , \quad (4.77)$$

lo anterior corresponde a una mezcla discreta de N componentes. En este caso las concentraciones continuas y discretas serán iguales.

La función $D(k)dk$ representa el numero de especies con reactividad entre $k + dk$. La función $D(k)$ es la función de distribución de tipo de especies, por lo que debe cumplir la condición de normalidad

$$\frac{1}{N} \int_0^{\infty} D(k)dk = 1 . \quad (4.78)$$

La función de distribución de tipo de especies $D(k)$ depende del tipo de especies existentes en la mezcla, pero no de la concentración de las distintas especies en la mezcla. Por ejemplo si dos mezclas que contienen compuestos de nitrógeno, pero con distintos juegos de especies, entonces tendrán distintas distribuciones $D(k)$. Frecuentemente se puede asumir que un grupo similar de crudos (u otro tipo de mezclas complejas) tiene un mismo tipo de componentes, pero en concentraciones distintas que varían de crudo a crudo. Todos los crudos similares presentan una función $D(k)$ igual (Chou y Ho, 1988).

4.5 Expresiones de rapidez de reacción

Astarita y Oncone (1988) proponen la siguiente expresión para la velocidad de reacción puede ser escrita de la forma:

$$-\frac{\partial c(x,t)}{\partial t} = r(c(x,t)). \quad (4.79)$$

El operador de rapidez de reacción $r()$ debe ser tal que sus dimensiones sean concentración por unidad de tiempo. Note que la ecuación está escrita en función de la variable real x y no de de la variable k .

De acuerdo a lo dicho en la sección anterior, es posible adimensionalizar dicho operador al introducir dos parámetros k^* y K^* correspondientemente a los dos primeros parámetros del vector \underline{P} de Astarita y Oncone (1988). El tiempo adimensional y la concentración adimensional pueden ser definidos como:

$$t' = k^* t \quad (4.80)$$

$$c'(x,t') = K^* c(x,t) \quad (4.81)$$

y la ecuación (4.79) puede ser escrita como:

$$-\frac{\partial c'(x,t')}{\partial t'} = r'(c'(x,t')) \quad (4.82)$$

Cuando la ecuación (4.79) se escribe en términos de la función de distribución $g(x,t)$ se tiene que tener cuidado de no escribir:

$$-\frac{\partial g(x,t)}{\partial t} = r(g(x,t)). \quad (4.83)$$

Ya que $g(x,t)$ no es la concentración del reactante x , si no que es $g(x,t)dx$. Entones se tiene que escribir la ecuación (4.79) como:

$$-\frac{\partial [g(x,t)dx]}{\partial t} = r(g(x,t)dx). \quad (4.84)$$

Astarita y Oncone (1988) generalizan la expresión cinética en términos de la reactividad de primer orden como:

$$-\frac{\partial g(x,t)}{\partial t} = k(x)g(x,t)F\left[\int K(x,z)g(z,t)dz\right]. \quad (4.85)$$

En esta ecuación (4.85), $K(x,z)$ describe las interacciones entre las especies dentro de la mezcla. La forma discreta de la ecuación (4.85) es:

$$-\frac{dc_i}{dt} = k_i c_i f \left[\sum_{j=1}^N K_j c_j \right]. \quad (4.86)$$

Cho y Ho (1989) proponen una variante de la ecuación escrita en términos de c y etiquetar a cada especie por su coeficiente cinético como:

$$-\frac{\partial c(k,t)}{\partial t} = kc(x,t)F \left[\int K(k)c(k,t)D(k)dk \right]. \quad (4.87)$$

En la tabla 4.2 se muestran algunos ejemplos de la función f y F para ambos casos.

Tabla 4.2 Ejemplos de cinética irreversible (Chou y Ho, 1988)	
Modelo de mezclas discretas	Modelo de mezcla continuas
Langmuir-Hinshelwood	
$f = \frac{1}{1 + \sum_{j=1}^N K_j c_j} \quad (4.88)$	$F = \frac{1}{1 + \int_0^{\infty} K(k)c(k,t)D(k)dk} \quad (4.86)$
Reacciones Bimoleculares	
$f = \sum_{j=1}^N K_j c_j \quad (4.85)$	$F = \int_0^{\infty} K(k)c(k,t)D(k)dk \quad (4.87)$

Antes de continuar se tiene que aclarar que dentro de la teoría de mezclas continuas existen dos enfoques:

1. El tratamiento usado por Astarita y Oncone (1988) y Aris (1989), en el cual definen la concentración total introduciendo la función de distribución de concentraciones $g(x,t)$.
2. El tratamiento usado por Chou y Ho (1988) quienes prefieren etiquetar a las especies con sus respectivos coeficientes cinéticos y considerar a la distribución de concentraciones como el producto de $D(k)c(k,t)$

4.5.1 Cinética de Primer Orden

Una aplicación para mezclas continuas a las reacciones de desintegración es mostrada por Aris (1968), trabajo en el cual se presenta a las reacciones de desintegración como un sistema de reacciones paralelas de primer orden

$$-\frac{\partial [g(k,t)dk]}{\partial t} = -kg(k,t)dk \quad (4.88)$$

$$\text{ó}$$

$$-\frac{\partial [g(k,t)]}{\partial t} = -kg(k,t). \quad (4.89)$$

Integrando la ecuación (4.89) se tiene:

$$g(k,t) = g(k,0)e^{-kt} . \quad (4.90)$$

Aproximando la distribución de concentraciones inicial a un tipo de distribución gama como:

$$g(k,0) = \frac{\alpha^\alpha}{\Gamma(\alpha)} \left(\frac{k}{\bar{k}}\right)^{\alpha-1} \frac{\exp(-\alpha k / \bar{k})}{\bar{k}}, \quad \alpha \geq 1. \quad (4.91)$$

La concentración total es la transformada de Laplace de la distribución inicial de concentraciones

$$C(t) = \int_0^\infty g(k,0)e^{-kt} dk . \quad (4.92)$$

Integrando se llega:

$$C(t) = (1 + \bar{k}t / \alpha)^{-\alpha} . \quad (4.93)$$

Escribiendo la velocidad de reacción para la concentración total se llega a un aparente orden de reacción aparente, β que es:

$$\frac{dC(t)}{dt} = -\bar{k}(1 + \bar{k}t / \alpha)^{-\alpha-1} = -\bar{k}C(t)^\beta \quad (4.94)$$

$$\beta = (1 + \alpha) / \alpha . \quad (4.95)$$

El parámetro α en (4.94) varía de 1 a infinito, mientras que β varía de 2 a 1 (Ho y Aris, 1987).

4.5.2 Reacciones paralelas de orden n

La cinética para orden n puede ser expresada de la forma:

$$\frac{\partial c(x,t)}{\partial t} = -kc(x,t)^{n(x)} , \quad (4.96)$$

y asumiendo que n es constante para cada x la ecuación puede ser escrita en función del coeficiente cinético como:

$$\frac{\partial c(k,t)}{\partial t} = -kc(k,t)^n . \quad (4.97)$$

Integrando la ecuación anterior, Chou y Ho (1988) llegaron a:

$$c(k,t) = \frac{c(k,0)}{\left[1 + \frac{1}{\beta} c(k,0)^{1/\beta} kt\right]^\beta} , \quad n > 1 \quad (4.98)$$

con

$$\beta = 1/(n-1) \quad (4.99)$$

4.5.3 Reacciones usando la isoterma de Langmuir

Astarita y Ocone (1988) desarrollaron expresiones cinéticas usando la isoterma de Langmuir de la forma:

$$-\frac{dc_i}{dt} = \frac{k_i c_i}{1 + \sum_{j=0}^N K_j c_j} \quad (4.100)$$

Para la ecuación (4.100) se tiene que tomar en cuenta los siguientes aspectos:

1. La cinética no es independiente ya que la rapidez del componente i depende de la concentración de todos los componentes.
2. La rapidez de reacción del componente i es el producto de una función lineal del componente i y de una función que depende de la concentración de todas las especies.
3. Todos los parámetros pueden ser determinados experimentalmente con una sola especie. El comportamiento de la mezcla es determinado por los valores del vector P .
4. El factor f es el mismo para cualquier reactante i .

Los puntos 1 y 2 son de naturaleza general de la ecuación (4.100), pero no todas las cinéticas no lineales cumplen con los puntos 3 y 4. Astarita y Ocone (1988) denominan a la cinética que cumple con el punto 3 como mezclas de cinéticas de isoterma de Langmuir generalizadas (MCILG), y a la cinética que cumple con el punto 4 como mezclas de la cinética de la isoterma Langmuir uniformemente generalizadas (MCILUG).

Se puede escribir la ecuación cinética para la generación de especies en forma continua de una cinética MCILG como:

$$-\frac{\partial g(x,t)}{\partial t} = k(x)g(x,t)F[K(x)g(x,t)] \quad (4.101)$$

Por analogía con la ecuación (4.100) puede escribirse el factor F para la cinética de isoterma de Langmuir de la forma:

$$F = \left[1 + \int K(x)g(x)dx\right]^{-1} \quad (4.102)$$

Para el caso de una cinética MCILUG la función F es independiente de x . Integrando la ecuación con respecto al tiempo se obtiene:

$$\ln\left(\frac{g(x,t)}{g(x,0)}\right) = -k(x)u(t) \quad (4.103)$$

$$u = \int_0^t F[K(x)g(x,t')]dt' \quad (4.104)$$

$$g(x,t) = g(x,0)e^{-k(x)u(t)} \quad (4.105)$$

La concentración total puede ser expresada como si fuese una transformada de Laplace de la forma:

$$C(t) = \int_0^{\infty} g(x,0)e^{-k(x)u(t)} dx. \quad (4.106)$$

Lo anterior se puede ver de una mejor manera si la concentración total se expresa sólo en función del coeficiente cinético escribiendo:

$$C(t) = \int_0^{\infty} c(k,0)D(k)e^{-ku(t)} dk. \quad (4.107)$$

De esta manera el problema se reduce a resolver la siguiente ecuación diferencial:

$$\frac{du(t)}{dt} = F \left[\int_0^{\infty} c(k,0)D(k)e^{-ku(t)} dk \right], \quad u(0) = 0 \quad (4.108)$$

y para las cinética de Langmuir-Hishelwood y bimolecular la forma de du / dt correspondientemente es:

$$\frac{du(t)}{dt} = \frac{1}{1 + \int_0^{\infty} c(k,0)D(k)e^{-ku(t)} dk} \quad (4.109)$$

$$\frac{du(t)}{dt} = \int_0^{\infty} c(k,0)D(k)e^{-ku(t)} dk. \quad (4.110)$$

En el caso de la cinética de Langmuir-Hishelwood la función F se incrementa cuando incrementa u . Por el contrario, en el caso Bimolecular la función F se incrementa cuando u decrece. La función que relaciona a u y t debe ser uno a uno y se tiene que cumplir que $u \rightarrow \infty$ cuando $t \rightarrow \infty$ (Astarita y Ocone, 1988).

4.5.4 Reacciones de primer orden reversibles

Un ejemplo de reacciones reversibles es la hidrogenación de compuestos aromáticos la cual puede ser representada como un sistema de reacciones de la forma:



Cualquier otro tipo de reacciones que se puedan escribir de la misma forma que la ecuación (4.111) puede representarse cinéticamente por reacciones de primer orden reversibles.

En la tabla 4.3 se presentan ejemplos de cinéticas de reacciones reversibles para mezclas continuas y discretas propuestos por Ho et al. (1990).

Tabla 4.3 Ecuaciones para reacciones reversibles (Ho et al., 1990)

Mezclas discretas

$$\frac{dc_i(t)}{dt} = -(k_i - \tilde{k}_i)c_i(t) + \tilde{k}_i[c_i(0) + \tilde{c}_i(0)]$$

$$t = 0, c_i(t) = c_i(0), \tilde{c}_i(t) = \tilde{c}_i(0)$$
(4.112)

$$c_i(t) = \frac{1}{1 + K_i} [c_i(0) + \tilde{c}_i(0)] + \frac{K_i c_i(0) + \tilde{c}_i(0)}{1 + K_i} e^{-k_i(1+1/K_i)t}$$
(4.113)

$$K_i = k_i / \tilde{k}_i$$
(4.114)

$$C(t) = \sum_{i=1}^N \frac{1}{1 + K_i} [c_i(0) + \tilde{c}_i(0)] + \frac{K_i c_i(0) + \tilde{c}_i(0)}{1 + K_i} e^{-k_i(1+1/K_i)t}$$
(4.115)

Mezclas continuas

$$\frac{\partial c(k,t)}{\partial t} = -(k - \tilde{k})c(k,t) + \tilde{k}[c(k,0) + \tilde{c}(\tilde{k},0)]$$

$$t = 0, c(k,t) = c(k,0), \tilde{c}(\tilde{k},t) = \tilde{c}(\tilde{k},0)$$
(4.116)

$$c(k,t) = \frac{1}{1 + K(k)} [c(k,0) + \tilde{c}(\tilde{k},0)] + \frac{K(k)c(k,0) + \tilde{c}(\tilde{k},0)}{1 + K(k)} e^{-k(1+1/K(k))t}$$
(4.117)

$$C(t) = \int_0^\infty \frac{[c(k,0) + \tilde{c}(\tilde{k},0)]D(k)}{1 + K(k)} dk + \int_0^\infty \frac{K(k)c(k,0) + \tilde{c}(\tilde{k},0)}{1 + K(k)} e^{-k(1+1/K(k))t} D(k) dk$$
(4.118)

4.5.5 Modelos para la hidrodeseintegración y la desintegración basados en mezclas continuas

Aris y Galvalas (1966) fueron los primeros en aplicar la teoría de mezclas continuas a la desintegración de una mezcla de parafinas y olefinas a partir de sus rompimientos primarios. Si $A(x)$ ($0 \leq x \leq b$) es la distribución continua de parafinas y $B(x)$ ($0 \leq x \leq b$) es la distribución continua de olefinas. La fórmula química para las parafinas y olefinas puede ser escrita en función de la variable x como C_xH_{2x+2} y C_xH_{2x} respectivamente. Los autores presentan el siguiente esquema de reacción:



para $0 \leq x' < x \leq b$. La primera reacción implica el rompimiento de una parafina para formar una parafina y una olefina, mientras que la segunda reacción indica que se rompe una olefina para generar dos olefinas. Las concentraciones continuas para las parafinas y olefinas pueden ser denotadas por $c(x,t)$ y $q(x,t)$ respectivamente y sus coeficientes cinéticos por $k(x)$ para $A(x)$ y $\hat{k}(x)$

para $B(x)$. Se define a $p(x, x')$ como la fracción de $A(x)$ que se rompe para generar a $A(x')$ y $w(x, x')$ la fracción de $B(x)$ que se rompe para generar a $B(x')$. Por simetría en el rompimiento de olefinas se tiene que:

$$w(x, x') = w(x, x - x'). \quad (4.121)$$

Las funciones $p(x, x')$ y $w(x, x')$ requieren que se cumpla:

$$\int_0^x p(x, x') dx' = 1, \quad \int_0^x w(x, x') dx' = 2. \quad (4.122)$$

El balance de materia para cada tipo de reactivo está dado por una ecuación integro diferencial del tipo Volterra.

$$\frac{\partial c(x, t)}{\partial t} = -k(x)c(x, t) + \int_x^b k(x') p(x, x') c(x', t) dx' \quad (4.123)$$

$$\frac{\partial q(x, t)}{\partial t} = -\hat{k}(x)q(x, t) + \int_x^b k(x') p(x' - x, x') c(x', t) dx' + \int_x^b \hat{k}(x') w(x, x') q(x', t) dx' \quad (4.124)$$

Las ecuaciones pueden escribirse en su forma análoga en función de su coeficiente cinético como

$$\frac{\partial c(k, t)}{\partial t} = -kc(k, t) + \int_k^{k_{\max}} p(k, K) Kc(K, t) D(K) dK \quad (4.125)$$

$$\frac{\partial q(\hat{k}, t)}{\partial t} = -\hat{k}q(\hat{k}, t) + \int_k^{k_{\max}} p(K - k, K) Kc(K, t) D(K) dK + \int_{\hat{k}}^{k_{\max}} \hat{k}w(\hat{k}, K) Kq(K, t) \hat{D}(K) dK \quad (4.126)$$

Este sistema de ecuaciones no está acoplado por lo que se puede resolver en forma independiente; al resolver la ecuación (4.125) se puede resolver posteriormente la ecuación (4.126) a partir de la solución de (4.125).

La ecuación (4.125) es la ecuación propuesta por Laxminarasimhan et al. (1996) para la hidrodeseintegración de crudos pesados, la cual es el modelo que se toma para este trabajo. Browarzik y Kehlen (1994) presentan un modelo de hidrodeseintegración de parafinas

$$A(K) \rightarrow A(k) + A(K - k) \quad K \in (k, k_{\max}] \text{ y } k \in [k_{\min}, K)^1 \quad (4.127)$$

Por ejemplo si se tiene a un componente con $K = k_{\max}$, la especie que puede generar está dentro de un conjunto infinito de especies $k \in [k_{\min}, K)$, la elección de la especie producida dependerá de la reacción que se lleve a cabo. Dos especies K_1 y K_2 dentro del conjunto $(k, k_{\max}]$ pueden fragmentarse cada una para generar especies con reactividad k_1 y k_2 dentro del intervalo $[k_{\min}, K)$, correspondientemente, que pueden ser de la misma reactividad $k_1 = k_2$ o distinta $k_1 \neq k_2$.

¹ Nota bene de acuerdo al capítulo dos de este trabajo la hidrodeseintegración de parafinas produce en su mayor cantidad parafinas, debido a la hidrogenación de olefinas que se da en los sitios metálicos.

La ecuación que describe el esquema de reacción (4.127) en el trabajo de Browarzik (1994) es:

$$\frac{\partial c(k,t)}{\partial t} = -kc(k,t) + \int_k^{k \max} w(k,K)Kc(K,t)D(K)dK \quad (4.128)$$

$$w(k,K) = w(K-k,K) \quad (4.129)$$

$$\int_0^K w(k,K)D(k)dk = 2. \quad (4.130)$$

El valor 2 en (4.130) es debido a que una fragmentación produce dos nuevas especies del mismo tipo.

4.5.6 Distribución de fragmentación

Hasta este punto no se ha mencionado que la descripción matemática para la teoría de reacción de mezclas continuas, está basada en la ecuación del balance poblacional para una función de distribución de frecuencia (FDF) $f(\underline{x}, z, t)$ en el espacio-tiempo. El vector \underline{x} es el vector de propiedades las cuales se quiere describir, (tamaño de molécula, peso molecular, temperatura de ebullición) que cambia durante el proceso, z es el vector de coordenadas espaciales. La concentración molar total es:

$$f^{(0)}(z,t) = \int_0^\infty \dots \int_0^\infty f(\underline{x}, z, t) d\underline{x}. \quad (4.131)$$

En este tratamiento se considera un cambio de propiedad x que etiqueta a una especie en particular. Ya se ha mencionado en la sección 4.4 que el parámetro cinético k puede ser usado para etiquetar a las distintas especies reactivas, en este caso la FDF es $g(k, z, t)$. McCoby y Wang (1994) presentan el balance para un reactor tubular de flujo pistón con el esquema de reacción (4.127) como:

$$\frac{\partial f(x,z,t)}{\partial t} + v \frac{\partial f(x,z,t)}{\partial z} + \mu \frac{\partial f(x,z,t)}{\partial x} = \int_x^\infty k(x')f(x',z,t)w(x,x')dx' - k(x)f(x,z,t) \quad (4.132)$$

con

$$w(k,K) = w(K-k,K) \quad (4.133)$$

$$\int_{x0}^{x'} w(x,x')dx = 2. \quad (4.134)$$

En la ecuación (4.132) v es la velocidad de flujo y μ la velocidad de aglomeración. La expresión (4.132) puede ser escrita de forma más accesible si el parámetro que etiqueta a las especies es el coeficiente cinético de la forma

$$\frac{\partial c(k,z,t)}{\partial t} + v \frac{\partial c(k,z,t)}{\partial z} + \mu \frac{\partial c(k,z,t)}{\partial k} D(k) = \int_x^\infty Kc(K,z,t)w(k,K)D(K)dK - kc(k,z,t) \quad (4.135)$$

Para un reactor batch y completamente agitado se obtiene:

$$\frac{\partial c(k, z, t)}{\partial t} = \int_x^\infty Kc(K, z, t)w(k, K)D(K)dK - kc(k, z, t). \quad (4.136)$$

Observe que las ecuaciones (4.135) y (4.136) siguen la relación (4.129) y (4.130).

McCoy y Wang (1994) proponen que la forma general de w es:

$$w(x, x') = Bx^m(x - x')^m. \quad (4.137)$$

A partir de (4.137), desarrollando $(x - x')^m$ mediante la formula del binomio de Newton se llega a:

$$B = \frac{2}{(x')^{2m+1} \left\{ \frac{\Gamma(m+1)^2}{\Gamma(2m+2)} - \sum_{j=0}^m \frac{(-1)^j \Gamma(m+1)}{\Gamma(j+1)\Gamma(m-j+1)(j+m+1)} (x_0/x')^{j+m+1} \right\}} \quad (4.138)$$

Si $x_0 = 0$ la ecuación (4.138) se reduce a la propuesta por Aris y Gavalas (1966) que es:

$$B = 2\Gamma(2m+2)/[\Gamma(m+1)^2(x')^{2m+1}] \quad (4.139)$$

$$w(x, x') = 2\Gamma(2m+2)/[\Gamma(m+1)^2(x')^{2m+1}]x^m(x'-x)^m. \quad (4.140)$$

Para un valor de m muy grande la ecuación (4.136) toma la forma de una Gaussiana, que se escribe como:

$$w(x, x') = 2\left(\frac{m}{\pi}\right)^{1/2} \left(\frac{2}{x}\right) \exp\left[-m\left(\frac{x}{x'} - 1/2\right)^2 / (1/2)^2\right] \quad (4.141)$$

Existe una gran cantidad de literatura referente a la teoría de mezclas continuas la cual ya fue dada al inicio de este capítulo. En el próximo capítulo se desarrollara el modelo propuesto por Laxminarasimhan et al. (1996) basado en la teoría discutida en este capítulo. También en el próximo capítulo se explica el método de solución para el modelo Laxminarasimhan et al. (1996).

CAPITULO 5

Modelo Cinético

Este capítulo está dedicado al desarrollo del modelo cinético para la hidrodeseintegración, el cual está basado en el modelo propuesto por Laxminarasimhan et al. (1996), para la reacción de hidrodeseintegración de crudos pesados. En la primera parte de este capítulo se describe la construcción del modelo cinético, posteriormente se muestra la estrategia tomada para su solución.

5.1 Modelo de Laxminarasimhan, Verma y Ramachandra

El parámetro que caracteriza a la mezcla de hidrocarburos en petróleo básicamente es la temperatura verdadera de burbuja (TBP, del inglés *True Boiling Point*), y la mezcla es descrita por la curva TBP. Antes de la hidrodeseintegración la mezcla tiene una curva de distribución de TBP, la cual cambia con respecto al tiempo de reacción, ya que al incrementar el tiempo de reacción el crudo pesado genera componentes más ligeros y la mezcla reaccionante se vuelve más rica en componentes ligeros. Como muchos modelos, el modelo de Laxminarasimhan et al. (1996) determina la distribución de componentes a un tiempo de reacción dado.

Por conveniencia, la curva de distribución TBP puede ser representada por una temperatura adimensional θ , la cual está definida como

$$\theta = \frac{TBP - TBP(l)}{TBP(h) - TBP(l)}, \quad (5.1)$$

donde $TBP(h)$ y $TBP(l)$ representan la temperaturas de ebullición del componente más pesado y la temperatura de ebullición del componente más ligero, respectivamente. En casos que no se conoce la TBP, es posible usar alguna otra curva obtenida por otros métodos tales como la norma ASTM-D-86 y ASTM-D-1116 en las cuales se lleva a cabo una destilación simple. En este caso para la ecuación (5.1) se utiliza la temperatura más alta $T(h)$ y baja $T(l)$ registrada por el método usado. Si $C(\theta, t)$ es el valor de la función de distribución de concentraciones a una θ , el valor de $C(\theta, t)d\theta$ representa la fracción de especies que tienen una temperatura de burbuja adimensional entre

θ y $\theta + d\theta$. A cada pseudocomponente i le corresponde una concentración $C_i(t)di$ la cual debe ser igual a $C(\theta,t)d\theta$. De esta manera se puede etiquetar a cada pseudocomponente con su temperatura de burbuja adimensional definida por (5.1).

De forma más conveniente se etiqueta a cada pseudocomponente con su correspondiente reactividad k . A partir del trabajo de Chou y Ho (1988) la concentración de cada pseudocomponente puede ser escrita en términos de su reactividad al aplicar el Jacobiano correspondiente a la transformación:

$$C(\theta,t)d\theta = c(k,t)D(k)dk . \quad (5.2)$$

Recordando que $D(k)$ es la función de distribución de tipo de especies, y $D(k)dk$ representa el número de especies con reactividad entre k y $k + dk$. La función que relaciona k y θ es tomada como una ley de potencia de la forma:

$$\frac{k}{k_{\max}} = \theta^{1/\alpha} , \quad (5.3)$$

el valor de k_{\max} representa la reactividad del componente con mayor TBP. Para especies con mayor tamaño lo cual significa que tienen una TBP alta, se espera que sean más fáciles de desintegrar que aquellos componentes que tengan un menor tamaño, por lo que k_{\max} representa al componente con mayor tamaño y mayor reactividad dentro de la mezcla. La ecuación (5.3) no es general, por lo que se puede considerar otro tipo de función para asociar a la temperatura adimensional con la reactividad y se puede seguir un desarrollo similar al mostrado en este trabajo.

El Jacobiano correspondiente a la transformación es:

$$D(k) = \frac{di}{dk} = \frac{di}{d\theta} \frac{d\theta}{dk} . \quad (5.4)$$

Suponiendo que el número total de especies (ó pseudocomponentes) es N dentro de la mezcla, entonces $di/d\theta$ puede ser aproximado por N , sustituyendo este resultado en (5.4) se tiene:

$$D(k) = \frac{N\alpha}{k_{\max}^{\alpha}} k^{\alpha-1} . \quad (5.5)$$

Recordando que la función de distribución de tipo de especies tiene que satisfacer la condición de normalización de la forma:

$$\frac{1}{N} \int_0^{k_{\max}} D(k)dk = 1 . \quad (5.6)$$

El balance de masa para una especie con reactividad k en un sistema cerrado e isotérmico es:

$$\begin{aligned} \{ \text{Acumulación de la especie con reactividad } k \} = & -\{ \text{Rapidez de consumo de la} \\ & \text{especie con reactividad } k \} \\ & + \{ \text{Rapidez de generación de} \\ & \text{la especie con reactividad } k \}, \end{aligned} \quad (5.7)$$

$$\frac{\partial c(k,t)}{\partial t} = -r_C + r_G. \quad (5.8)$$

En (5.8) r_C y r_G son, respectivamente, la rapidez de consumo de la especie con reactividad k y la rapidez de generación de la especie con reactividad k .

La cinética propuesta por Laxminarasimhan et al. (1996) para la rapidez de las reacciones de consumo y generación del componente con reactividad k son respectivamente:

$$r_C = -kc(k,t), \quad (5.9)$$

$$r_G = \int_k^{k_{\max}} p(k,K)Kc(K,t)D(K)dK. \quad (5.10)$$

La ecuación (5.10) representa la contribución de todas las especies con reactividad mayor a k . La especie de mayor tamaño tiene reactividad k_{\max} , entonces la integral se interpreta como la suma de todas las rapidezces de reacción para cada reacción que involucre una especie K entre k y k_{\max} , que al desintegrarse genere a la especie k . Dentro de la integral, $p(k,K)$ es una función de distribución de interacción entre las especies k y K , la cual da la probabilidad de que una especie K al ser fragmentada genere una especie k , a partir de una desintegración primaria.

La función $p(k,K)$ tiene que cumplir las siguientes condiciones:

- Para $k = K$ el valor de $p(k,K)$ es cero, esta condición implica que una especie k al sufrir desintegración no puede generarse a ella misma.
- Tiene que cumplir el balance de masa

$$\int_0^K p(k,K)D(k)dk = 1 \quad (5.11)$$

- Tiene que tomar un valor finito cuando k es cero, ya que experimentalmente se observa que existen trazas del componente más ligero, esto también indica que la especie k tiene una probabilidad finita, pero pequeña de ser generada.
- Debe tomar valores positivos.

Laxminarasimhan et al. (1996) analizaron diversos datos experimentales reportados en la literatura correspondientes a la hidrodeseintegración de parafinas, olefinas y aromáticos (Sullivan et al., 1964; Langalois y Sullivan, 1969; Vansina et al., 1983; Coonradt y Garwood, 1964; Liguras y Allen, 1989). Encontraron que una función del tipo de distribución Gaussiana sesgada, da una muy buena representación de la función $p(k, K)$. Al ser desintegrados los componentes con reactividad K normalmente los productos de esta reacción tienen una menor capacidad de ser desintegrados por lo que se espera una menor reactividad.

Tomando las anteriores premisas y a partir de los estudios realizados Laxminarasimhan et al. (1996), obtuvieron la siguiente función:

$$p(k, K) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}S_0(K)} e^{-\left[\frac{\left[\frac{k}{K} \right]^{a_0} - 0.5}{a_1} \right]^2 - A + B(k, K)}, \quad (5.12)$$

$$A = e^{-\left(\frac{0.5}{a_1}\right)^2}, \quad (5.13)$$

$$B(k, K) = \delta\left(1 - \frac{k}{K}\right), \quad (5.14)$$

$$S_0(K) = \int_0^K \frac{1}{\sqrt{2\pi}} e^{-\left[\frac{\left[\frac{\hat{k}}{K} \right]^{a_0} - 0.5}{a_1} \right]^2 - A + B(\hat{k}, K)} D(\hat{k}) d\hat{k}. \quad (5.15)$$

Los parámetros en (5.12), a_0 y a_1 están relacionados con la probabilidad máxima de que una especie con reactividad $k \in (0, K)$ sea generada por la especie K . El punto máximo indicará cuál es la especie que tiene la mayor probabilidad de ser generada por la especie K .

Cuando $k=0$ la probabilidad de que una especie K genere a la especie con reactividad cero, es:

$$p(k, K) = \frac{\delta}{\sqrt{2\pi}S_0(K)}. \quad (5.16)$$

Como puede verse en la ecuación (5.12) cuando $k = K$ el valor de $p(k, K)$ es cero. La ecuación (5.15) se deduce a partir del criterio de normalización (5.11).

En la figura 5.1 se muestra el comportamiento de la distribución $p(k, K)$ para distintas especies generadoras K , se observa que dependiendo del valor que adquiera K la pequeña probabilidad de que se genere la especie con reactividad cero cambia con respecto a la especie que se fragmenta (ecuación 5.16) y por lo tanto las especies más pequeñas tienen mayor probabilidad de generar a una especie con reactividad cero (salvo el valor de $K = 0$ ya que una especie no puede romperse para producirse a ella misma). El comportamiento anteriormente descrito es debido a que la función $p(k, K)$ solo considera los rompimientos primarios, en este caso las reacciones de hidrodeseintegración producen compuestos de tamaño medio. Como se ha mencionado en el capítulo 2 en el mecanismo de reacción para la hidrodeseintegración se ve involucrado un carbocatión, la estabilidad de éste promueve el rompimiento en la parte intermedia de la molécula ya que un carbocatión terciario y secundario son más estables que un carbocatión primario. El comportamiento en la distribución de especies fragmentadas puede verse en la figura 2.11 en donde el hexadecano tiende a formar compuestos con número de átomos de carbono próximos a 8. Otro hecho interesante es que a medida que la reactividad generadora K decrece, la función $p(k, K)$ tiende a disminuir su dispersión e incrementar su valor máximo. La disminución de la dispersión puede atribuirse a que al disminuir el tamaño de la molécula, la cantidad de especies que puede generar por fragmentación se ve disminuida, y por lo tanto se incrementa la probabilidad de producir al componente promedio.

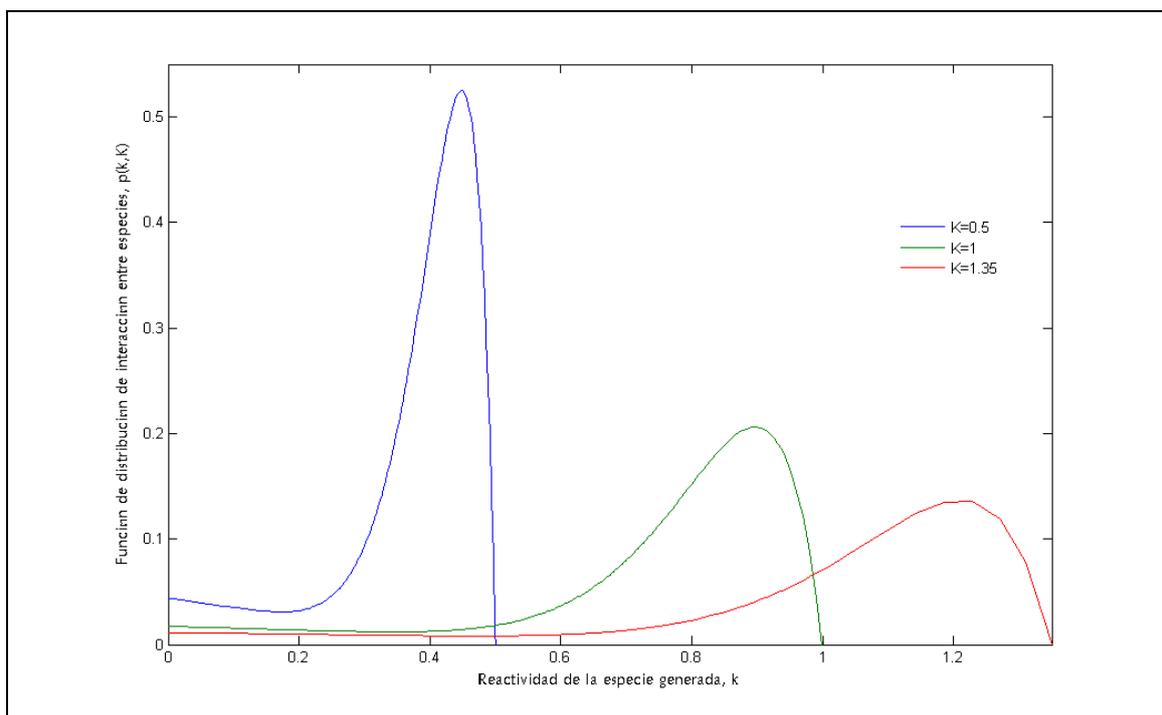


Figura 5.1 Función de distribución de interacción entre especies para distintas especies generadoras (donde $k_{\max}=1.35$, $\alpha=1.35$, $\delta=2.6667 \times 10^{-5}$, $a_0=6.41$ y $a_1=28.15$)

El balance de masa (5.8) queda de la siguiente manera:

$$\frac{\partial c(k, t)}{\partial t} = -kc(k, t) + \int_k^{k_{\max}} p(k, K)Kc(K, t)D(K)dK. \quad (5.17)$$

La ecuación (5.17) es la ecuación de Laxminarasimhan para la hidrodesintegración de crudos pesados, ésta puede ser clasificada como una ecuación integro-diferencial parcial lineal tipo Voltera de segunda clase (ver Apéndice A.1). En el trabajo original de Laxminarasimhan et al. (1996) la derivada es ordinaria, pero en este trabajo se considera parcial ya que el tratamiento mostrado aquí es un poco más formal. Una de las ventajas de este modelo es que la cinética queda determinada por cinco parámetros k_{\max} , α , δ , a_0 y a_1

5.2 Procedimiento de Solución para el modelo de Laxminarasimhan

Dado un conjunto de concentraciones iniciales de pseudocomponentes discretos determinados por su temperatura adimensional de burbuja θ y relacionados con su reactividad k a partir de la ecuación (5.3), la solución de (5.17) es una función de concentraciones continuas $c(k,t)$ que al ser sustituida en (5.17) cumple con la igualdad. La forma más conveniente de resolver (5.17) es mediante un algoritmo numérico. En primer paso para solucionar (5.17) es reducir la ecuación integro-diferencial en un sistema de ecuaciones integro-diferenciales en diferencias de la forma.

$$\frac{dc(k_i,t)}{dt} = -k_i c(k_i,t) + \int_{k_i}^{k_{\max}} p(k_i,K) K c(K,t) D(K) dK, \quad i = 1,2,3,4...N, \quad (5.18)$$

donde el índice i indica al pseudocomponente discreto a considerar. Si se tienen N pseudocomponentes discretos, se tienen también N ecuaciones integro-diferenciales de la forma (5.18). Un procedimiento para resolver las ecuaciones (5.18) es utilizar algún algoritmo de solución numérica de sistemas de ecuaciones diferenciales tales como Runge-Kutta, Adams, NDFs (descrito en el Apéndice A.4.3.) y Rosenbrock. Puesto que la mayoría de los algoritmos se basan en la evaluación de la pendiente (sea el método simple, predictor-corrector o paso múltiple) en forma sucesiva. La evaluación de las pendientes $f_i(k_i,t)$ tal que:

$$\frac{dc(k_i,t)}{dt} = f_i(k_i,t), \quad (5.19)$$

para (5.18) es numérica, debido a la parte integral $G(k,t)$, la cual es:

$$G_i(k,t) = \int_{k_i}^{k_{\max}} p(k_i,K) K c(K,t) D(K) dK, \quad i = 1,2,3,4...N. \quad (5.20)$$

Debe quedar claro que aunque (5.20) es función de t , la evaluación de las pendientes es a t constante. La forma de evaluar $G_i(k,t)$ es mediante un algoritmo de integración numérica tales como regla del trapecoide, método de Simpson y el algoritmo recursivo de cuadraturas adaptativas de Lobatto (en este trabajo se utiliza el codificado por Gander y Gautschi descrito en el Apéndice A.3.3). La evaluación numérica de $G(k,t)$, implica la evaluación de $c(k,t)$. Puesto que $c(k,t)$ es un conjunto de datos de concentraciones

continuas para los pseudocomponentes es necesario interpolar estos valores, la mejor manera es usar una interpolación lineal, para evitar concentraciones $c(k,t)$ negativas y para el ahorro de tiempo de cálculo. La aproximación lineal de $c(k,t)$ está dada por la formula:

$$c(k,t) = c(k_j,t) \left(\frac{k - k_{i+1}}{k_i - k_{i+1}} \right) + c(k_{j+1},t) \left(\frac{k - k_i}{k_{i+1} - k_i} \right), \quad k_i \leq k \leq k_{i+1} . \quad (5.21)$$

El esquema básico de solución se presenta en la figura 5.2.

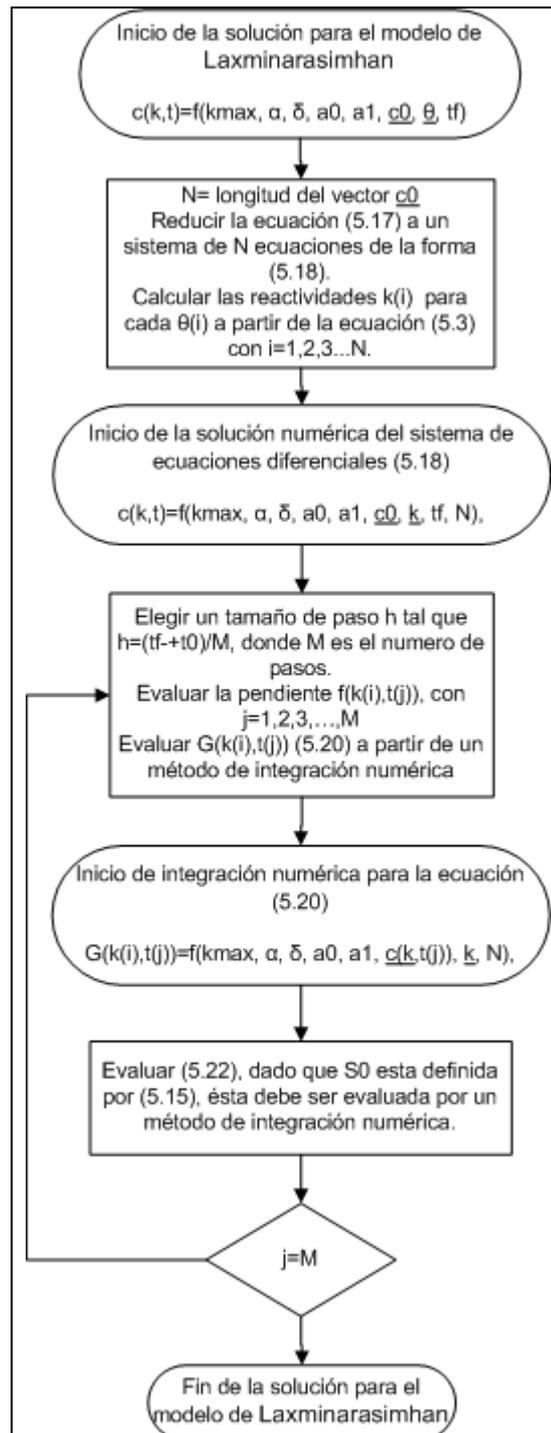


Figura 5.2 Esquema básico de solución

Para solucionar (5.18) se utilizó el programa MATLAB (R2008a), en el cual se codificaron subrutinas en lenguaje propio del programa, además se usan los métodos numéricos incluidos en el software. En la tabla 5.1 se muestran las instrucciones usadas para resolver (5.18).

Tabla 5.1. Funciones de Matlab usadas para resolver la ecuación integro diferencial.
Ecuaciones diferenciales $\frac{dc(k_i, t)}{dt} = -f(k, t)$ ode15s (Método de NDFs)
Parte Integral $G(k, t)$ quadl (algoritmo recursivo de cuadraturas adaptativas de Lobatto de Gander y Gautschi)
Evaluación de $c(k, t)$ interp1 (Interpolación lineal)

La elección de los métodos numéricos usados está basada en el comportamiento del sistema de ecuaciones (5.18). Las ecuaciones (5.18) son de naturaleza rígida, por lo que es necesario usar métodos de paso múltiple para su solución. El método de NDFs es un método diseñado para resolver sistemas rígidos con una exactitud que va de baja a mediana. El método de cuadratura de Lobatto fue diseñado especialmente para integrar funciones de forma Gaussiana y el algoritmo de Gander y Gautschi es preciso para problemas rígidos. Matlab ofrece con este método un error del orden de 10^{-6} . La interpolación lineal está definida por la ecuación 5.21. En el apéndice A se da una descripción de los métodos numéricos usados para la solución de la ecuación integro-diferencial así como los problemas de optimización que se presentan en las siguientes secciones. En el apéndice B se proporciona el programa desarrollado en este trabajo.

Para la evaluación de (5.20) es necesario determinar

$$g_i(K, t) = p(k_i, K)Kc(K, t)D(K). \quad (5.22)$$

Sin embargo el término $p(k_i, K)$ en la ecuación (5.22) se evalúa de forma numérica, ya que $p(k_i, K)$ está definida por (5.15) y $S_0(K)$ no puede determinarse en forma analítica. En el apéndice A.3.3 se describe el algoritmo de integración numérica de Lobatto de Gander y Gautschi, el cual es usado para la evaluación de todas las integrales presentes. La idea básica para la evaluación de (5.20) consiste en lo siguiente:

Dado el límite de integración $[k_i, k_{\max}]$, donde el subíndice i denota al pseudocomponente, el intervalo es dividido en subintervalos de acuerdo al algoritmo descrito en A.3.2. En la primera iteración $[a, b] = [k_i, k_{\max}]$ y se calcula

$$c = (k_i + k_{\max}) / 2,$$

$$h = (k_i - k_{\max}) / 2,$$

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

y K toma los valores de $k_i, c \pm \frac{1}{\sqrt{5}}h, c, c \pm \sqrt{\frac{2}{3}}h, k_{\max}$. Posteriormente se evalúa $g_i(K, t)$. Para cada $p(k_i, K)$ es necesario aplicar el algoritmo de Gander y Gautschi, debido a la función $S_0(K)$ se evalúa en forma numérica. Esto significa que se tienen nuevos intervalos $[0, k_i], [0, c - \frac{1}{\sqrt{5}}h], \dots, [0, c + \sqrt{\frac{2}{3}}h], [0, k_{\max}]$ cada uno de los intervalos será un nuevo límite de integración $[a, b]$ para (5.15),

$$S_0(b) = \int_a^b \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \left[e^{-\frac{\left[\left[\frac{\hat{k}}{b} \right]^{a_0} - 0.5 \right]^2}{a_1}} - A + B(\hat{k}, b) \right] D(\hat{k}) d\hat{k}.$$

Para facilitar la notación, cualquiera de los intervalos se denota como $[a, b]$, por lo que se tienen que evaluar:

$$c = (a + b) / 2,$$

$$h = (a - b) / 2,$$

$$s_0(\hat{k}) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \left[e^{-\frac{\left[\left[\frac{\hat{k}}{b} \right]^{a_0} - 0.5 \right]^2}{a_1}} - A + B(\hat{k}, b) \right] D(\hat{k}).$$

Se sigue el algoritmo de Gander y Gautschi para obtener $S_0(b)$. El valor de \hat{k} toma los valores de $a, c \pm \frac{1}{\sqrt{5}}h, c \pm \sqrt{\frac{2}{3}}h, b$, en la primer iteración. Cuando se hayan estimado los valores $S_0(K)$ se obtiene $g_i(K, t)$ y se continúa el algoritmo para determinar $G_i(K, t)$ con:

$$L_4[k_i, k_{\max}] = h \left[\frac{1}{6} g(K, t) + \frac{5}{6} g\left(c - \frac{1}{\sqrt{5}} h, t\right) + \frac{5}{6} g\left(c + \frac{1}{\sqrt{5}} h, t\right) + \frac{1}{6} g(k_{\max}, t) \right],$$

$$K_7[k_i, k_{\max}] = h \left[\frac{77}{1470} g(k_i, t) + \frac{432}{1470} g\left(c - \sqrt{\frac{2}{3}} h, t\right) + \frac{625}{1470} g\left(c - \frac{1}{\sqrt{5}} h, t\right) + \frac{672}{1470} g(c, t) \right]$$

$$+ h \left[\frac{625}{1470} g\left(c + \frac{1}{\sqrt{5}} h, t\right) + \frac{432}{1470} g\left(c + \sqrt{\frac{2}{3}} h, t\right) + \frac{77}{1470} g(k_{\max}, t) \right].$$

En este momento la integral (5.20) no ha convergido, entonces se sigue los pasos del algoritmo de Gander y Gautschi. En la anterior notación se ha dejado t para recordar que aun si la evaluación de la integral (5.20) es a t constante, la evaluación se realizara a diferentes tiempos y las concentraciones continuas varían con respecto al tiempo t siguiendo el sistema (5.18). Una vez determinada la pendiente se obtiene la concentración continua en distintos tiempos a partir del algoritmo NDF (ver apéndice A.4)

5.3 Obtención de las concentraciones iniciales continuas.

Como se mencionó en el capítulo anterior, las concentraciones discretas y continuas no necesariamente son iguales.

$$c_i \neq c(k, t). \quad (5.22)$$

Las concentraciones discretas c_i son obtenidas en forma experimental a través de la curva de destilación. La mezcla discreta en realidad no es la concentración de componentes en la mezcla debido a que no se conoce la composición de la mezcla, por lo que la concentración discreta se refiere a la fracción destilada (no acumulada) dentro de un intervalo de temperaturas. En la figura 5.3 se muestra una curva de destilación para el crudo Maya obtenida a partir de un análisis termo gravimétrico (TGA) note que a cada fracción de masa destilada X_i le corresponde una temperatura adimensional θ_i , donde X_i cumple con

$$\sum_{i=0}^N X_i = 1, \quad (5.23)$$

y N es el número de fracciones tomadas, la cual se toma como el número de pseudocomponentes de la mezcla para la ecuación (5.6). Puesto que el Jacobiano $D(K)$ tiene como parámetro N , los valores de los componentes continuos correspondientes a una θ_i cambian con el valor que tome. Las concentraciones c_i discretas pueden determinarse a partir de la curva de destilación como

$$c_i = X_i - X_{i-1}. \quad (5.24)$$

CAPITULO 5. MODELO CINETICO

La concentración discreta también cambia con respecto a la elección de número de fracciones pero no cambia los valores acumulados para cada temperatura.

Hasta este punto no se ha considerado la forma de encontrar las concentraciones iniciales continuas $c(k,t)$ a partir de un pequeño grupo de pseudocomponentes discretos.

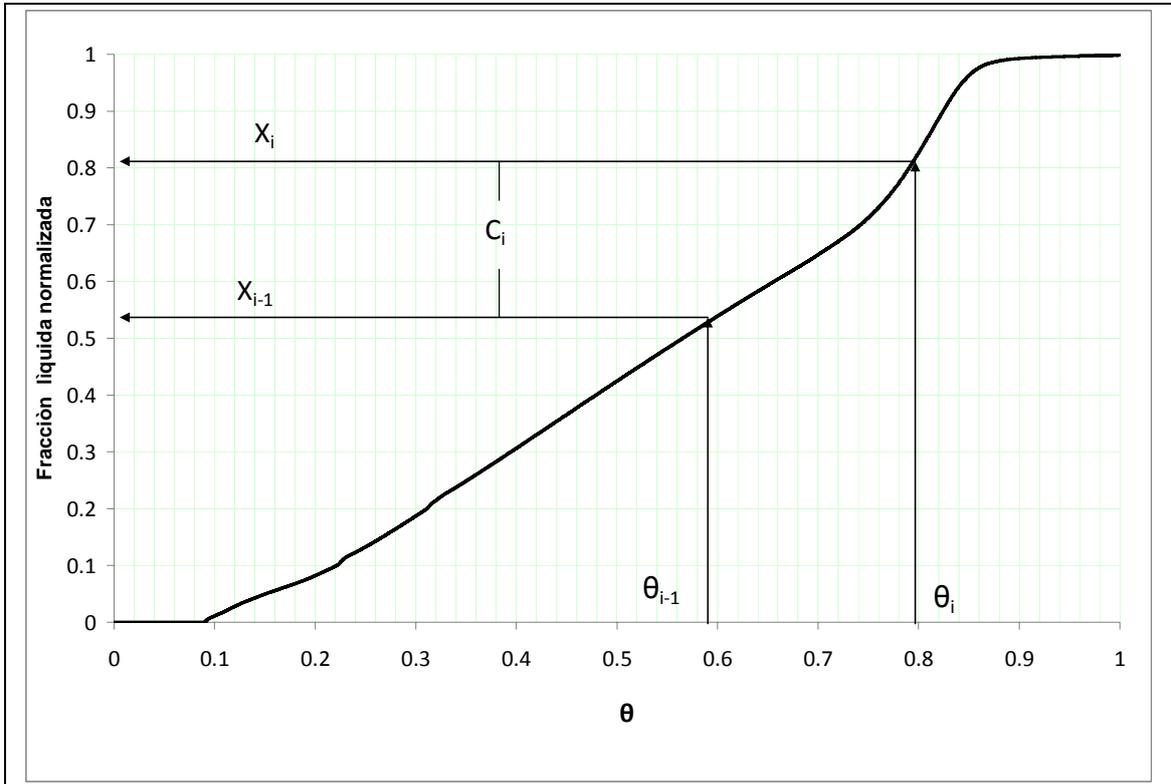


Figura 5.3. Curva de destilación simulada para el crudo Maya

Govindhakannan y Riggs (2007) proponen un método para obtener la concentración continua a partir de un procedimiento de álgebra lineal, Ostrowsky et al (1981) utilizan un procedimiento mediante funciones propias. Considerando nuevamente la concentración total como:

$$C(t) = \int_0^{k \max} c(k,t)D(k)dk , \quad (5.25)$$

la concentración inicial total será:

$$C(0) = \int_0^{k \max} c(k,0)D(k)dk . \quad (5.26)$$

Para obtener la concentración $c(k,0)$ a partir de (5.26) Govindhakannan y Riggs (2007) expresan la ecuación (5.25) de manera que:

$$\sum_{i=0}^N c_i(0) = \int_0^{k \max} c(k,0)D(k)dk , \quad (5.27)$$

$$\sum_{i=1}^5 c_i(0) = \sum_{i=1}^{N-1} \int_{k_i}^{k_{i+1}} c(k,0)D(k)dk, \quad (5.28)$$

donde k_i corresponde a la reactividad del pseudocomponente i con temperatura adimensional θ_i . La ecuación (5.28) para 5 pseudocomponentes al ser desarrollada queda como:

$$\begin{aligned} \sum_{i=1}^5 c_i = \sum_{i=1}^5 \int_{k_i}^{k_{i+1}} c(k,0)D(k)dk = \int_{k_1}^{k_2} c(k,0)D(k)dk + \int_{k_2}^{k_3} c(k,0)D(k)dk + \int_{k_3}^{k_4} c(k,0)D(k)dk + \\ \int_{k_4}^{k_5} c(k,0)D(k)dk + \int_{k_5}^{k_6} c(k,0)D(k)dk. \end{aligned} \quad (5.29)$$

Para estimar $c(k,0)$ a partir de (5.27) se tiene que resolver el siguiente problema de optimización:

$$\min f = \sum_{i=1}^N [c_i^E(0) - c_i^M(0)]^2, \quad (5.30)$$

variando $c(k,0)$, con las condiciones:

$$c(k,0) \geq 0, \quad (5.31)$$

$$C(0) = \sum_{i=0}^N c_i, \quad (5.32)$$

donde c_i^E es la concentración del pseudocomponente i experimental (obtenida a partir de la curva de destilación) y c_i^M es la concentración obtenida a partir de la ecuación (5.28). Las concentraciones iniciales quedan determinadas por el numero de pseudocomponentes elegidos así como por los parámetros k_{\max} y α . La estimación de los parámetros k_{\max} y α debe considerar la concentración $c(k,t)$ para un numero determinado de tiempos, y es tratado en la siguiente sección.

La función usada para resolver el problema de optimización es la instrucción `fmincom`, la cual esta predefinida dentro del programa Matlab. La función `fmincom` resuelve problemas de minimización no lineal con restricciones usando la matriz Hessiana (ver apéndice A.5)

5.4 Cálculo de los parámetros de ajuste

El modelo que se ha descrito tiene cinco parámetros k_{\max} , α , δ , a_0 y a_1 que deben ser ajustados para describir el comportamiento del crudo de interés. El problema de optimización a resolver es:

$$\min f = \sum_{j=1}^T \sum_{i=1}^N [c_i^E(t_j) - c_i^M(t_j)]^2, \quad (5.31)$$

variando $\underline{x} = (k_{\max}, \alpha, \delta, a_0, a_1)$, con las condiciones:

$$x > 0, \quad (5.32)$$

$$C(t) = \sum_{i=0}^N c_i(t), \quad (5.33)$$

en donde T es el número de tiempos experimentales, $c_i^M(t_j)$ es la concentración de los pseudocomponentes i en el tiempo j calculado a partir de:

$$\sum_{i=1}^N c_i^M(t) = \int_0^{k_{\max}} c^M(k,t) D(k) dk \quad (5.34)$$

y $c^M(k, t_j)$ es la solución del sistema de ecuaciones:

$$\frac{dc^M(k_i, t)}{dt} = -k_i c^M(k_i, t) + \int_{k_i}^{k_{\max}} p(k_i, K) K c^M(K, t) D(K) dK. \quad (5.35)$$

De la misma manera que en la sección anterior, el problema es resuelto usando la función fmincom de MATLAB

5.5 Estructura del algoritmo de solución

Los algoritmos de solución fueron codificados en MATLAB como previamente se mencionó en la sección 5.2. Para el algoritmo de solución de la ecuación (5.18) se utilizaron cuatro subrutinas y un programa principal que se presentan en la tabla 5.2 y los códigos se encuentran en el apéndice B.

Tabla 5.2 Programa para resolver la ecuación diferencial del modelo de Laxminarasimhan

Programa principal

Concentracion_MezclasContinuas(x,tr,c0,Theta,caso)

Calcula la concentración $c(k, t)$ para distintas reactividades en un tiempo deseado. El cálculo se realiza utilizando el modelo de Mezclas Continuas de Laxminarasimhan.

Las entradas del programa son:

x es el vector de parámetros $\underline{x} = (k_{\max}, \alpha, \delta, a_0, a_1)$.

tr es un vector de tiempos deseado o es el tiempo para el que se desea evaluar $c(k, t)$, esta opción depende del valor que tome caso.

c0 es la concentración inicial de la carga.

Theta es la temperatura de ebullición adimensional.

caso puede tomar valor 1 y 2:

Si caso = 1 tr tiene que ser un vector de tiempos.

Si caso = 2 tr es un escalar que indica el tiempo final de Integración.

CAPITULO 5. MODELO CINETICO

Subrutinas
Gk(k,kmax,alpha,delta,a0,a1,N,Kv,cv)
Calcula la contribución de generación de la especie k a partir de las especies con mayor reactividad hasta kmax. Se considera una cinética de primer orden.
Tabla 5.2 Programa para resolver la ecuación diferencial del modelo de Laxminarasimhan (Continuación)
Las entradas del programa son: k es la reactividad de la especie que se esta generando. kmax es la reactividad del componente con mayor TBP adimensional. alpha es un parámetro que relaciona la reactividad con la TBP adimensional. delta, a0, a1 son parámetros correspondientes a la función de distribución de probabilidad
p(k,K) N numero de reactividades en el vector Kv Kv es un vector de reactividades que va de k a kmax cv vector de concentraciones que va de c(k,t) a c(kmax,t);
p(k,K,kmax,alpha,delta,a0,a1,N)
Función de distribución de producción que cuantifica la cantidad de especies producidas con reactividad k a partir de las especies con reactividad K
Dk(k,alpha,kmax,N)
Función de distribución de concentraciones que cuantifica la cantidad de especies con reactividad k
c=ck(k,ckk,kk)
Interpola en forma lineal la concentración $c(k,t)$ dado un vector k y ckk, para dar el valor de $c(k,t)$ con reactividad kk

Hasta aquí se deja la discusión para la solución del modelo de Laxminarasimhan. En el próximo capítulo se presenta el desarrollo experimental y los resultados obtenidos, para la obtención de un modelo computacional de simulación de la hidrodésintegración de crudo Maya en sistemas de lecho disperso.

CAPITULO 6

Experimentación

En el capítulo presente se describe el desarrollo experimental que se siguió para la obtención de los datos utilizados para el modelamiento de la hidrodeseintegración de crudo Maya. Como precursor del catalizador se usó heptamolibdato de amonio pentahidratado. Previamente a la hidrodeseintegración, el catalizador fue activado *in-situ* dentro de un reactor *batch* completamente agitado. Posteriormente se realizó la hidrodeseintegración de crudo Maya a diversos tiempos de reacción. En la reacción se generan productos líquidos, sólidos y gases. Los productos fueron separados y pesados con excepción del gas cuya masa fue calculada por balance de materia. El producto líquido fue destilado para obtener las curvas de destilación de productos de la hidrodeseintegración. La destilación se llevó a cabo mediante un análisis termogravimétrico (TGA) a condiciones de atmósfera neutra. El TGA consiste en una destilación simple a una rampa de temperatura programada.

Para cuantificar la calidad de los productos obtenidos, se realizó el análisis de cantidad de azufre total por espectroscopia fluorescente de dispersión de rayos X y la medición de la gravedad API. Como se ha señalado en el capítulo primero de este trabajo el valor económico de un crudo depende principalmente de su gravedad API y de su cantidad de azufre, las cuales presentan cambios a lo largo del tiempo de reacción. La gravedad API es importante debido a que ésta da una medida en la cantidad de compuestos ligeros existentes en el crudo, los cuales tienen mayor valor económico. La cantidad alta de azufre implica el tratamiento de estos crudos ya que el costo de su refinado se incrementa.

El principal objetivo de este capítulo es presentar los cambios observados en la calidad de los productos de la hidrodeseintegración con respecto al crudo Maya. Los resultados obtenidos son proporcionados en la tabla 6.4 y de forma gráfica en las figuras 6.3-6.9. Finalmente en este capítulo se analiza la información experimental para constatar los cambios en la distribución de fracciones de los productos de la hidrodeseintegración, así como la calidad obtenida a través del tiempo de reacción.

6.1 Desarrollo Experimental

6.1.1 Pretratamiento

El primer paso previo a la hidrodeseintegración, fue el pretratamiento de 143mL de aceite crudo Maya durante 2hr. Las características del crudo Maya determinadas experimentalmente se muestran en la tabla 6.1. El pretratamiento, como se ha mencionado en el capítulo 3, es necesario para disminuir la formación de coque debido a que en esta etapa se lleva a cabo la saturación de olefinas, así como la activación *in-situ* del catalizador. El crudo Maya es cargado en un reactor por *batch* completamente agitado tipo Pall, con 1000ppm de Mo usando como precursor del catalizador heptamolibdato de amonio pentahidratado con grado ACS. En el pretratamiento inicialmente se alimentan 600 psi de H₂ (a 20°C) y posteriormente se lleva a una temperatura de 350°C condiciones a las cuales las reacciones de hidrodeseintegración y desintegración casi no se presentan. A temperaturas de aproximadamente 300 °C el heptamolibdato de amonio pentahidratado se descompone totalmente a óxido de molibdeno y en condiciones de atmósfera de hidrógeno se reduce a dióxido de molibdeno, finalmente el dióxido de molibdeno reacciona con el azufre existente en el medio para formar disulfuro de molibdeno el cual es el catalizador, (en el capítulo 3 se describió la descomposición del heptamolibdato de amonio pentahidratado). Para fomentar las reacciones anteriormente descritas y evitar una desintegración elevada se eligió la temperatura de 350°C. Se extrajo todo el aire contenido dentro del reactor antes de la alimentación de hidrógeno.

Tabla 6.1 Características experimentales del crudo Maya	
Destilación simulada por TGA (datos corregidos por presión y reportados a 1atm)	
Temperatura (°C)	(%peso)
IBP-177	9.70
177-204	12.96
204-274	22.08
274-316	28.05
316-364	34.94
364-454	47.81
454-538	58.76
>538	100

6.1.2 Hidrodeseintegración

Se llevaron a cabo las reacciones de hidrodeseintegración catalítica en el mismo reactor en el que se llevó el pretratamiento. Posteriormente al pretratamiento, se enfrió el sistema a temperatura ambiente. Para regular la presión en la etapa de reacción se conecto al reactor una bala de 2L la cual sirvió a su vez como suministrador de hidrógeno fresco. La bala fue llenada aproximadamente a 1000 psi de hidrógeno (a 20°C), de tal manera que al ser conectados el reactor y la

CAPITULO 6. EXPERIMENTACIÓN

bala, la presión en el reactor fuese 800psi (a 20°C). El reactor utilizado tiene una válvula de seguridad que se abre a presiones de 1500 psi, por lo que fue necesario el uso de la bala para regular la presión, la cual aumenta por razones de evaporación de crudo y por la formación de gases más ligeros debido a las reacciones de hidrodeseintegración. Se elevó la temperatura del sistema a 400°C, temperatura a la que se llevaron a cabo las reacciones de hidrodeseintegración. Los experimentos se realizaron a diferentes tiempos de reacción: 1 hr, 2 hr, 3 hr, 4 hr, 7.5 hr, 11.5 hr, 17 hr y 24 hr adicionales al pretratamiento. El equipo de reacción en el que se llevaron a cabo los experimentos de hidrodeseintegración se muestra en la figura 6.1. El sistema principalmente consiste en el reactor, el cual se mantiene a condiciones isotérmicas usando una chaqueta de calentamiento. La temperatura de la carga es medida por un termopar y regulada por un controlador de temperatura en forma automatizada. La presión es medida por un manómetro que es parte del reactor y la agitación se lleva por medio de una flecha motorizada a 1400 rpm.



6.1.2 Obtención de las curvas de destilación

Se usó un TGA (Análisis termogravimétrico) para simular las curvas de destilación, utilizando atmosfera de nitrógeno. El uso de atmosfera neutra evita la oxidación de los compuestos existentes en el producto de la hidrodeseintegración. La destilación

simulada se llevó desde temperatura ambiente a 550°C. Debido a que en la destilación simulada una corriente de nitrógeno arrastra los productos destilados, algunos compuestos de mayor punto de ebullición que el registrado por el TGA son arrastrados por dicha corriente. Estas condiciones son similares a las que se presentan cuando la presión es menor a la atmosférica, por lo que la temperatura fue corregida para ser reportada a condiciones atmosféricas a partir de la siguiente ecuación:

$$T_{1atm} = 1.2795T_{TGA} + 58.064 \quad (6.1)$$

La ecuación (6.1) fue obtenida en forma experimental mediante la comparación de temperaturas de ebullición de compuestos puros reportadas por el TGA y su temperatura de ebullición a una presión de 1 atm. En la tabla 6.2 y en la figura 6.2 se muestra la calibración. Se usaron compuestos puros para obtener la relación entre la temperatura reportada por el TGA y la temperatura a presión ambiente.

Tabla 6.2 Datos para la calibración del TGA		
Compuestos	T _{TGA} (°C)	T _{1atm} (°C)
Naftaleno	128.77	218
Fluoreno	189.68	298
4,6 DMDBT	213.56	365
Carbazol	258.2	354.5
Pireno	261.64	393
1,3,5 Trifenilbenceno	321.19	460
Hexatriacontano	333.22	499
nTetracontano	361.35	522

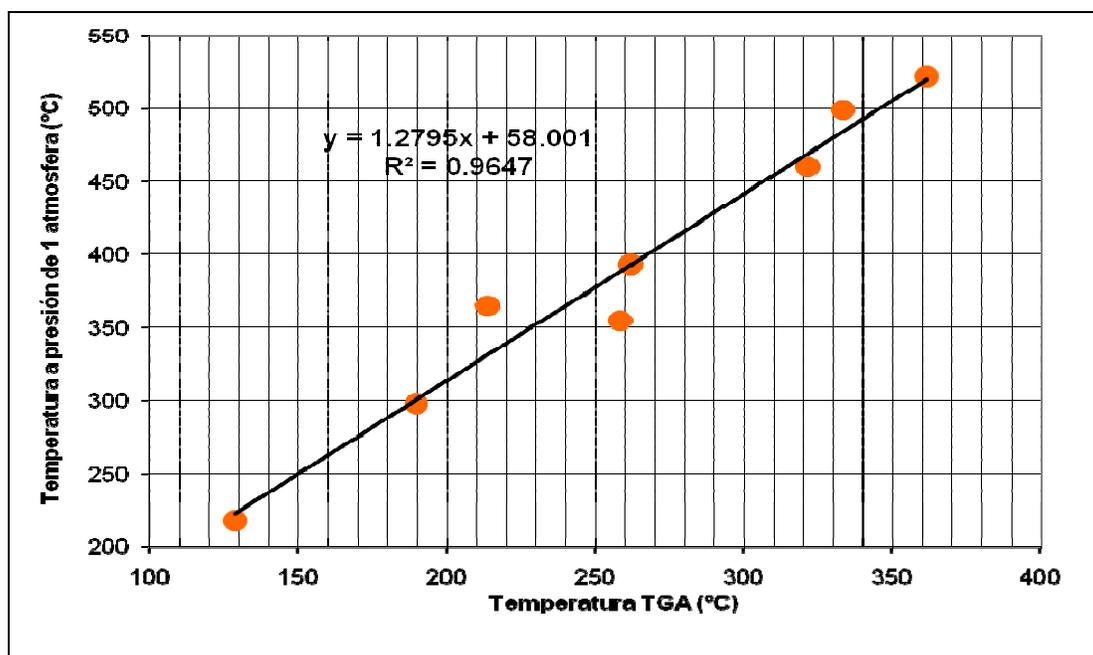


Figura 6.2 Curva de calibración del TGA

CAPITULO 6. EXPERIMENTACIÓN

Los datos reportados por el TGA no corresponden a los datos de una curva TBP. En general, las destilaciones con TBP se llevan a cabo en columnas con 15 a 100 etapas teóricas, a relaciones de reflujo de 5 o mayores. Normalmente la volatilidad de un crudo y fracciones de petróleo se caracteriza en términos de uno o más técnicas de destilación. Debido a que el grado de separación para una prueba TBP es mucho mayor que para una destilación por una prueba ASTM, el punto inicial de ebullición es menor y el punto final de ebullición es mayor para el método TBP cuando se compara con el método ASTM. En la tabla 6.3 se muestra un resumen de los métodos más usados para caracterizar el crudo. Las técnicas ASTM-D-86 y ASTM-D-1160 son destilaciones simples que implican una etapa de ebullición sin reflujo excepto el causado por las pérdidas de calor (Perry et al, 2003). La técnica empleada (TGA) consiste en una destilación simple por lo que se asemeja a las técnicas ASTM-D-86 y ASTM-D-1160. Sin embargo a diferencia de éstas, en el TGA se lleva a una destilación destructiva. Aproximadamente a los 550°C los crudos pesados forman residuos sólidos debido a su carbonización (ASTM-D-524-09, 2009), este hecho permite al TGA dar una idea de la cantidad de carbón Ramsbotton presente en las muestras.

El comportamiento del TGA como una destilación simple sugiere que dicha técnica es comparable con las técnicas ASTM-D-86 y ASTM-D-1160. Si se reportan las curvas de destilación obtenidas por el TGA y corregidas por la ecuación (6.1), las curvas pueden ser comparadas a las obtenidas por la técnica ASTM-D-86, excepto a temperaturas por arriba de 398.89 °C (750 °F) en la cual la norma deja de ser aplicada (debido a la desintegración). El American Petroleum Institute (2000), proporciona una serie de correlaciones que permite convertir curvas de destilación de un tipo a otro. Por lo que es posible relacionar las curvas obtenidas por el TGA (hasta temperaturas de 398.89 °C) a curvas TBP, si se considera que las curvas obtenidas por el TGA son muy similares a las curvas obtenidas por la norma ASTM-D-86. En este trabajo se prefiere trabajar con las curvas reportadas por el TGA.

Tabla 6.3 Técnicas de destilación de laboratorio (Perry et al., 2003)		
Técnicas	Nombre	Observación
ASTM (atmosférico)	ASTM-D-86	Fracciones o productos de petróleo, incluyendo gasolinas, turbosinas, naftas, querosines, gasóleos, combustóleo y disolventes que no se descomponen cuando se vaporiza a 760mmHg
ASTM (vacío, frecuentemente 10torr o 1,3 kPa)	ASTM-D-1160	Fracciones pesadas, productos de petróleo que tienden a descomponerse en el test D-86, pero que pueden evaporarse totalmente o parcialmente a la temperatura máxima del líquido 400°C, a presiones por debajo de 1 torr (0.13kPa)
TBP (atmosférico o 10 torr o 1,3 kPa)	ASTM-D-2892	Crudo y fracciones de petróleo
TBP simulado (cromatografía de gases)	ASTM-D-2887	
EFV (atmosférico, sobreatmosférico o subatmosférico)	Nelson	Crudo y fracciones de petróleo

6.1.3 Azufre total y gravedad API

El azufre total fue determinado mediante espectroscopia fluorescente de dispersión de rayos X. La gravedad API fue calculada a partir de la definición (American Petroleum Institute, 2000) como:

$$^{\circ}API = \frac{141.5}{S_G\left(\frac{60^{\circ}F}{60^{\circ}F}\right)} - 131.5 \quad (6.2)$$

donde $S_G\left(\frac{60^{\circ}F}{60^{\circ}F}\right)$ es la gravedad específica del crudo a 60°F (15.5°C). La gravedad específica fue obtenida experimentalmente usando un picnómetro de aluminio, la muestra se dejó enfriar durante 1 hr a temperatura de 15.5°C y posteriormente se midió en el picnómetro de aluminio con un volumen de 11.5 mL.

6.2 Resultados

Los resultados obtenidos experimentalmente se resumen en la tabla 6.4. En la figura 6.3 y 6.4 se muestran las curvas de destilación simuladas obtenidas por el TGA, para la temperatura reportada por el TGA y la temperatura a condiciones de 1 atmósfera de presión respectivamente. En la figura 6.5 se presentan los rendimientos del sólido, líquido y gas, el cual está definido respectivamente como:

$$\%Rendimiento\ Sólido = \frac{(Masa\ de\ Sólido\ producido\ en\ un\ tiempo)}{(Masa\ total\ de\ crudo\ Maya\ cargado)} \times 100, \quad (6.3)$$

$$\%Rendimiento\ Líquido = \frac{(Masa\ de\ Líquido\ en\ un\ tiempo)}{(Masa\ total\ de\ crudo\ Maya\ cargado)} \times 100, \quad (6.4)$$

$$\%Rendimiento\ Gas = \frac{(Masa\ de\ Gas\ producido\ en\ un\ tiempo)}{(Masa\ total\ de\ crudo\ Maya\ cargado)} \times 100. \quad (6.5)$$

Los productos sólidos y líquidos son separados por decantación y posteriormente pesados en una balanza analítica. La cantidad de gas presente se estima a partir de un balance de materia en donde a la cantidad inicial de crudo maya se le resta la masa de sólidos y líquidos formados.

La figura 6.6 proporciona el rendimiento para algunas fracciones de interés industrial, el cual está definido como:

$$\%Rendimiento = \frac{(Masa\ del\ corte\ de\ interés)}{(Masa\ total\ de\ crudo\ Maya\ inicial)} \times 100. \quad (6.6)$$

En la figura 6.7 se reporta una gráfica de conversión contra tiempo. La conversión

de la hidrodesintegración es definida como:

$$\% Conversion = \frac{M(> 583^{\circ}C)_M - M(> 583^{\circ}C)_t}{M(> 583^{\circ}C)_M} \times 100 \quad (6.7)$$

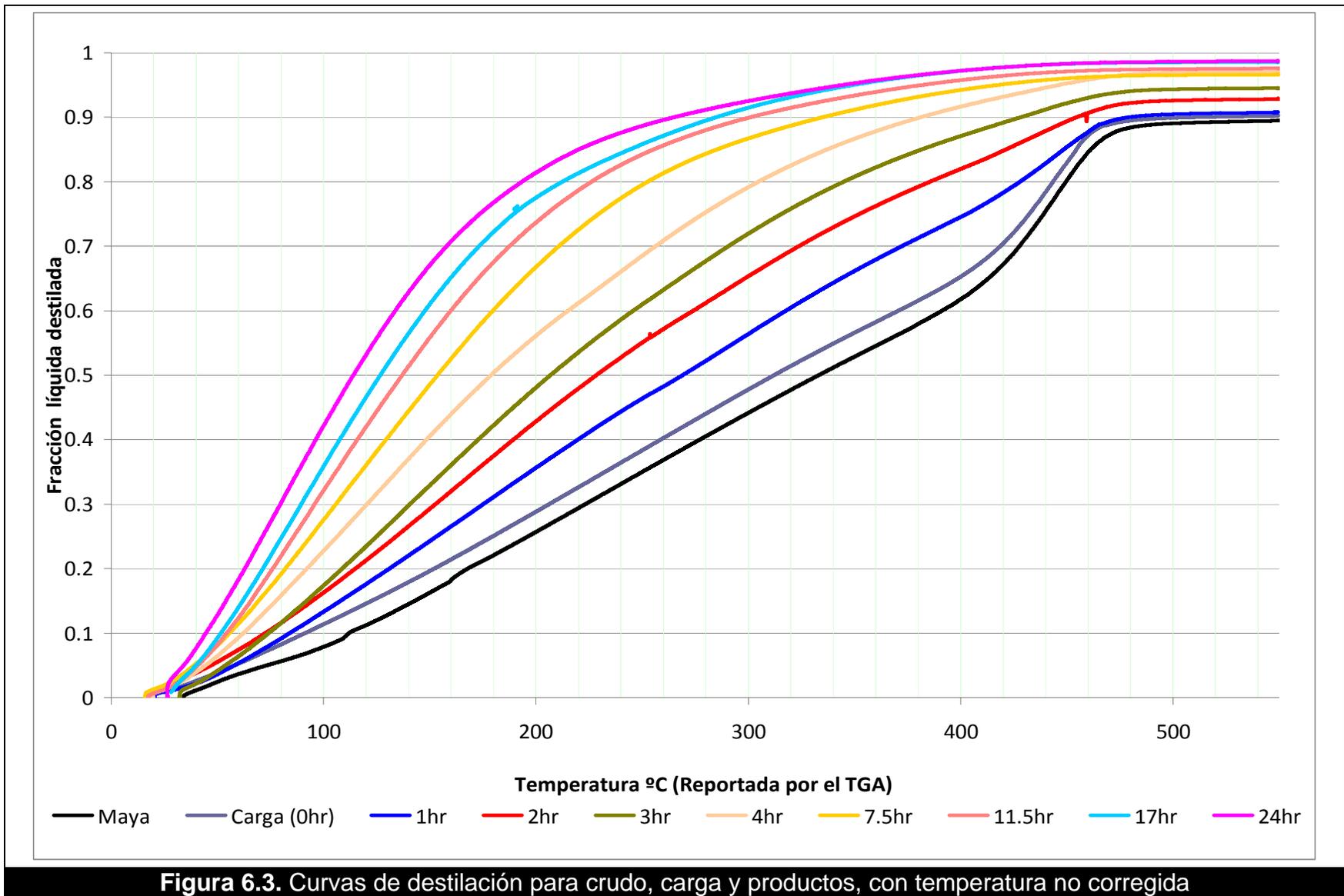
donde $M(> 583^{\circ}C)_M$ y $M(> 583^{\circ}C)_t$ son la masa de aceite crudo Maya con temperatura de ebullición mayor a $538^{\circ}C$ y la masa del líquido producido con temperatura de ebullición mayor a $538^{\circ}C$ respectivamente. La figura 6.8 muestra la gravedad $^{\circ}API$ en función del tiempo. La figura 6.9 presenta la hidrodesulfuración definida como

$$\% HDS = \frac{S_M - S_t}{S_M} \times 100 \quad (6.8)$$

S_M y S_t son la masa de azufre total en el aceite crudo Maya y la masa de azufre total en los líquidos producidos respectivamente.

CAPITULO 6. EXPERIMENTACIÓN

Tabla 6.4 Resultados experimentales										
Tiempo (h)	Maya	0,00	1,00	2,00	3,00	4,00	7,50	11,50	17,00	24,00
Cantidad de Líquido, Gas y Sólido										
Sólido (g)	0,00	0,00	1,84	7,25	12,79	16,90	19,43	21,56	26,06	30,07
Líquido (g)	131,79	125,84	116,40	109,24	102,60	97,17	93,69	87,36	79,00	71,19
Gas (g)	0,00	5,95	13,55	15,30	16,40	17,72	18,67	22,87	26,73	30,52
Rendimiento Líquido, Gas y Sólido										
Sólido %	0,00	0,00	1,40	5,50	9,70	12,82	14,74	16,36	19,78	22,82
Líquido %	100,00	95,49	88,32	82,89	77,85	73,73	71,09	66,29	59,94	54,02
Gas %	0,00	4,51	10,28	11,61	12,45	13,45	14,17	17,35	20,28	23,16
Calidad de crudo Maya, carga y productos										
Densidad específica (15.5°C)	0,93	0,93	0,93	0,91	0,89	0,88	0,86	0,86	0,85	0,84
°API	19,98	20,51	21,36	23,96	26,95	29,01	32,99	33,89	35,51	36,61
S en %peso	3,50	3,51	---	2,77	---	2,60	2,13	2,03	1,91	1,82
Residuos de carbono %peso	10,39	9,67	9,25	7,12	5,51	2,97	3,36	2,44	1,44	1,27
Conversión										
%Conversión	0,00	9,06	36,74	57,03	70,17	81,06	87,71	91,48	94,58	95,59
%HDS	0,00	4,47	---	34,37	---	45,35	56,78	61,57	67,35	71,95
Selectividad de líquidos (>538°C)	---	---	58,71	15,61	8,90	6,77	5,90	5,06	3,85	3,01
Fracción acumulada para el crudo Maya, carga y productos										
IBP-177	0,10	0,10	0,12	0,15	0,15	0,20	0,25	0,29	0,32	0,36
Nafta Pesada 177-204°C	0,13	0,14	0,16	0,20	0,22	0,28	0,34	0,39	0,44	0,49
Querosina 204-274°C	0,22	0,23	0,29	0,34	0,39	0,47	0,56	0,64	0,68	0,73
GO Ligero Primario 274-316°C	0,28	0,29	0,36	0,43	0,49	0,57	0,67	0,74	0,78	0,82
GOL 316-364°C	0,35	0,36	0,44	0,53	0,58	0,66	0,77	0,82	0,84	0,88
GOP 364-454°C	0,48	0,50	0,58	0,67	0,74	0,81	0,88	0,91	0,92	0,93
GOV 454-538°C	0,59	0,61	0,70	0,79	0,84	0,89	0,93	0,95	0,96	0,97
RV >538°C	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00
%Rendimiento de algunos cortes										
IBP-177 °C	9,70	9,81	10,44	12,09	11,90	14,97	17,48	18,93	19,15	19,54
Nafta Pesada 177-204 °C	3,26	3,19	3,96	4,32	4,94	5,48	6,40	7,01	6,92	6,77
Querosina 204-274 °C	9,12	8,97	10,81	12,13	13,37	14,09	15,89	16,18	14,94	13,35
GO Ligero Primario 274-316 °C	5,97	5,84	6,58	7,32	7,61	7,15	8,05	7,01	5,66	4,54
GOL 316-364 °C	6,89	6,82	7,22	7,70	7,67	6,85	7,11	5,54	3,85	3,18
GOP 364-454 °C	12,87	12,64	12,51	12,15	11,98	11,03	7,40	5,45	4,79	3,06
GOV 454-538 °C	10,95	10,72	10,71	9,46	8,09	6,35	3,69	2,66	2,38	1,76
RV >538 °C	41,24	37,50	26,09	17,72	12,30	7,81	5,07	3,51	2,24	1,82



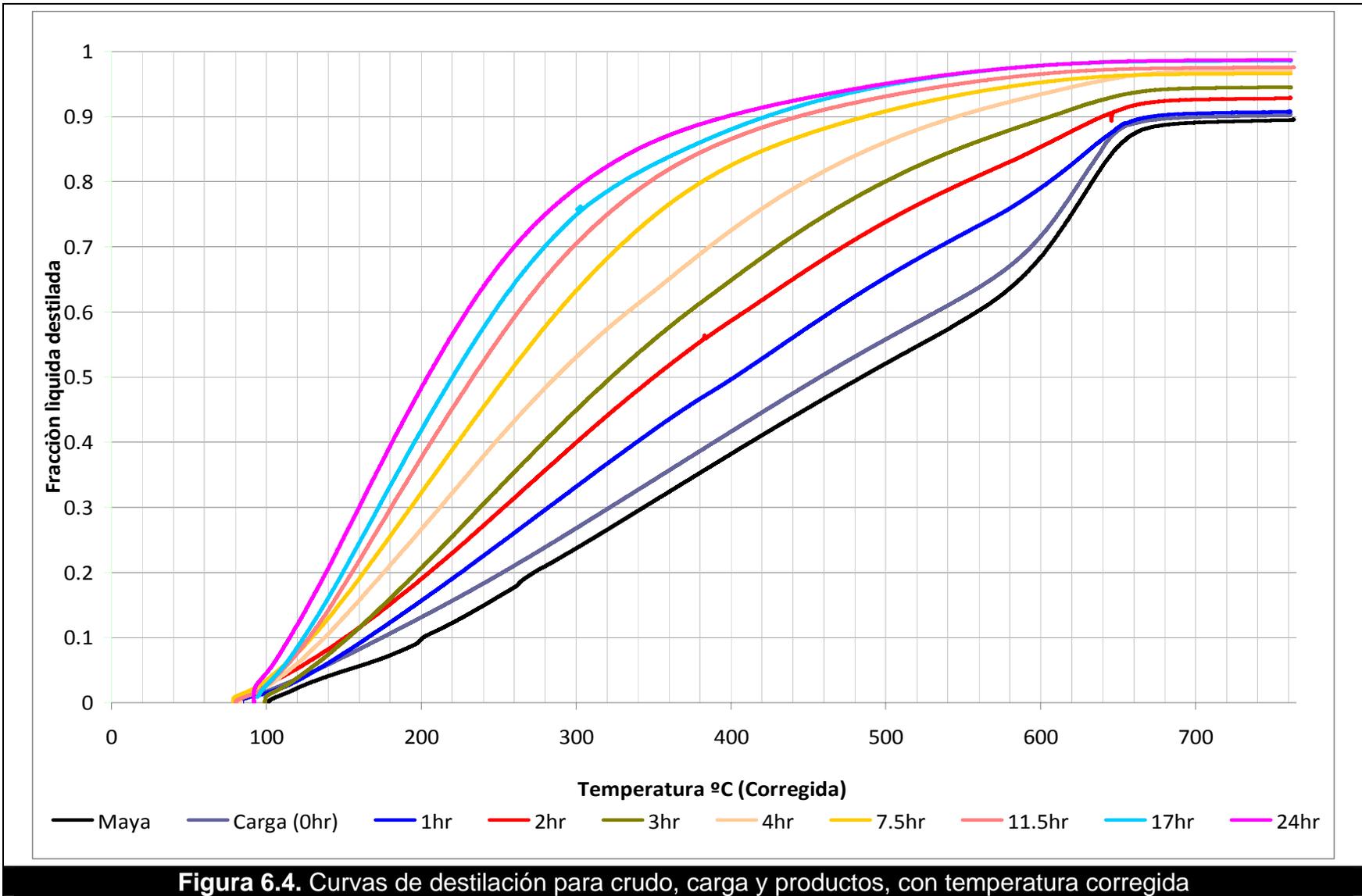


Figura 6.4. Curvas de destilación para crudo, carga y productos, con temperatura corregida

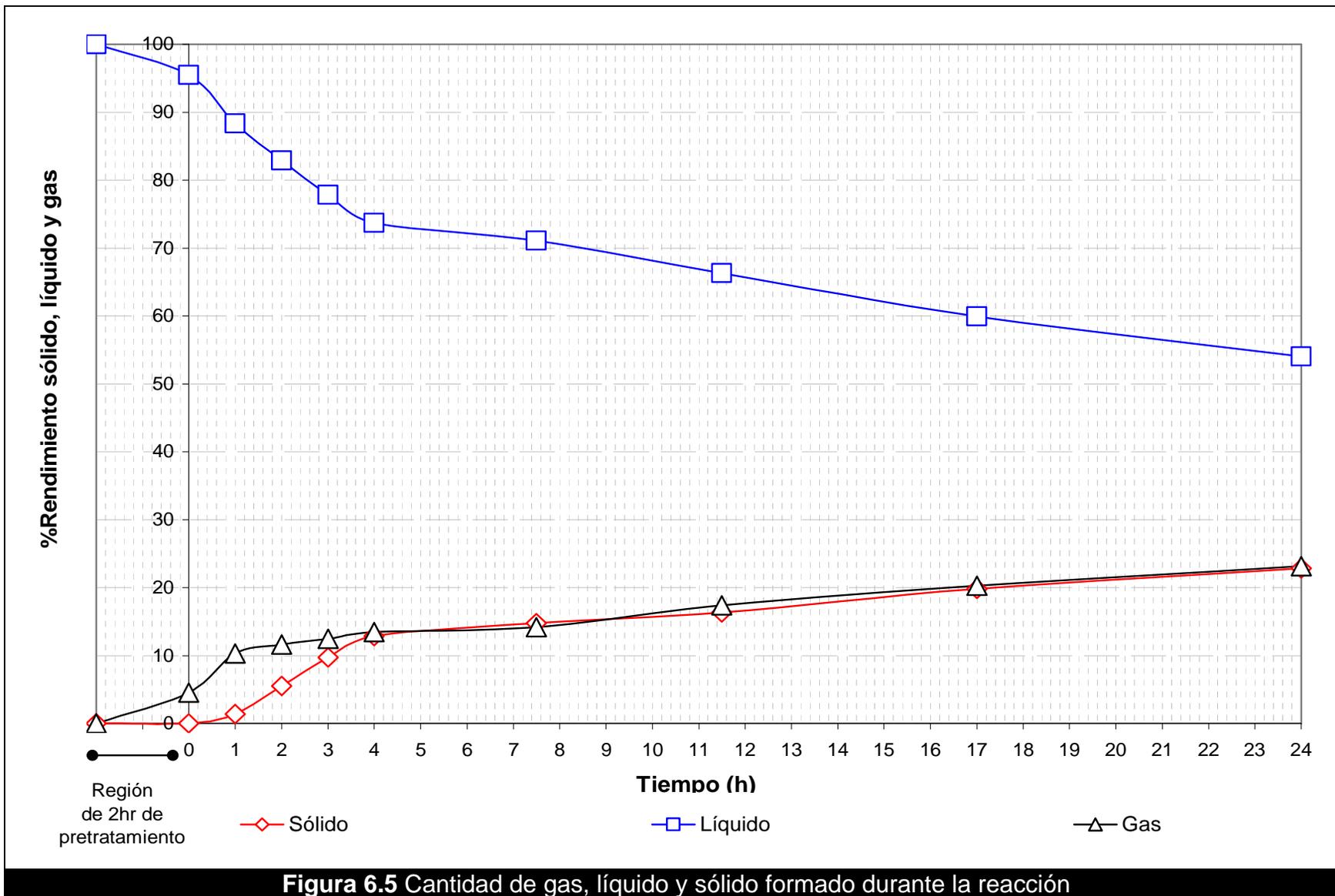
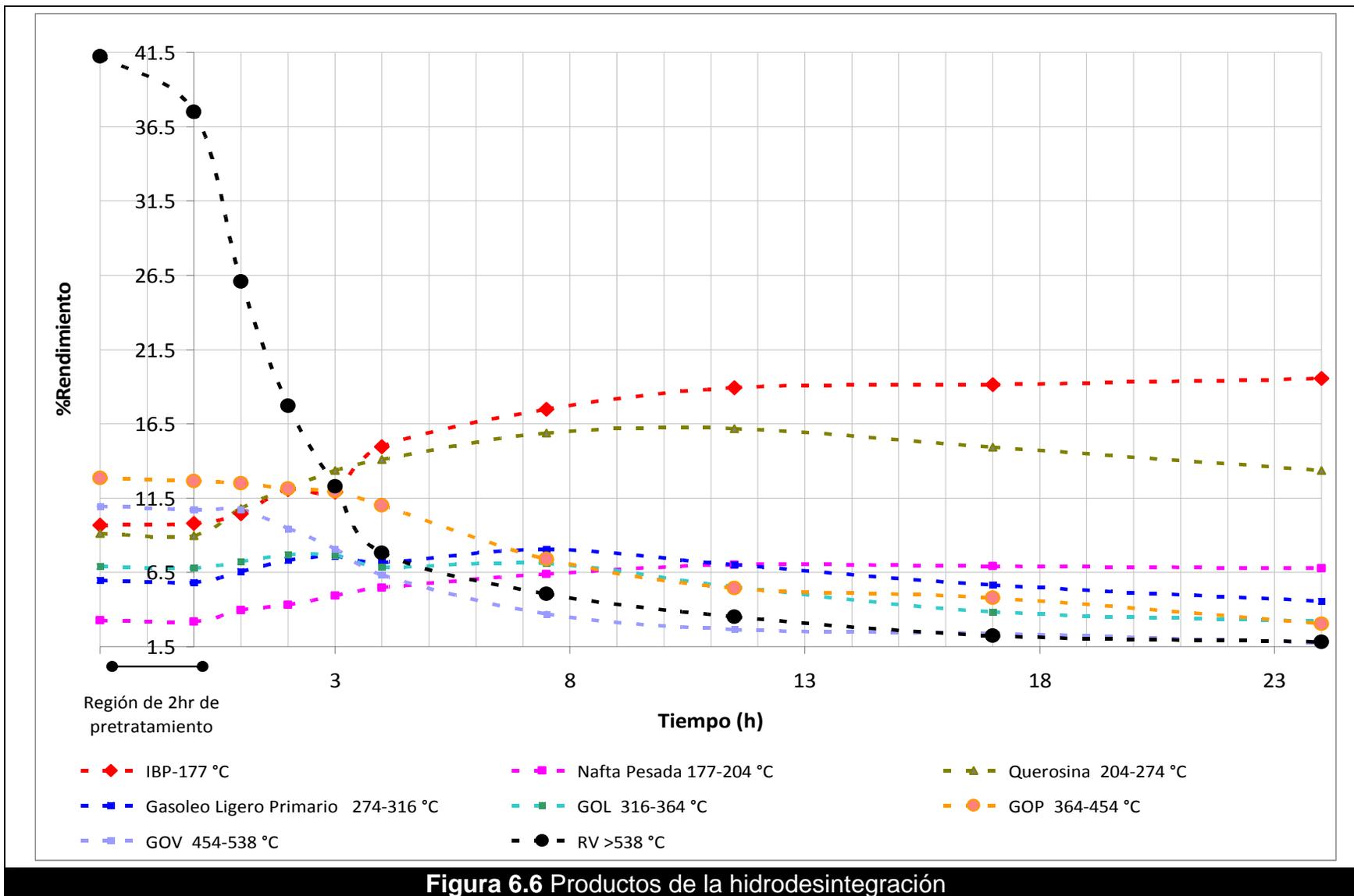
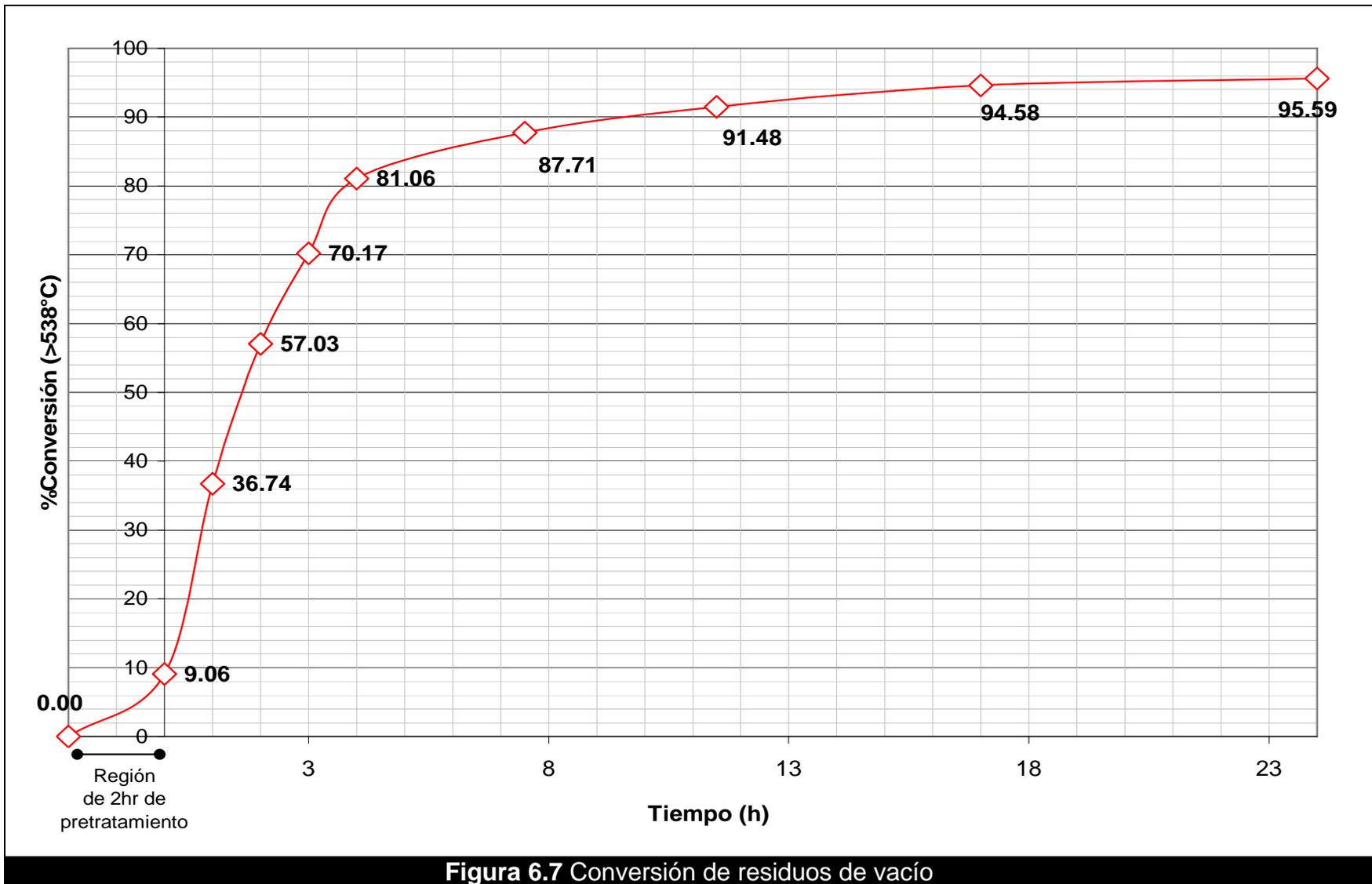


Figura 6.5 Cantidad de gas, líquido y sólido formado durante la reacción





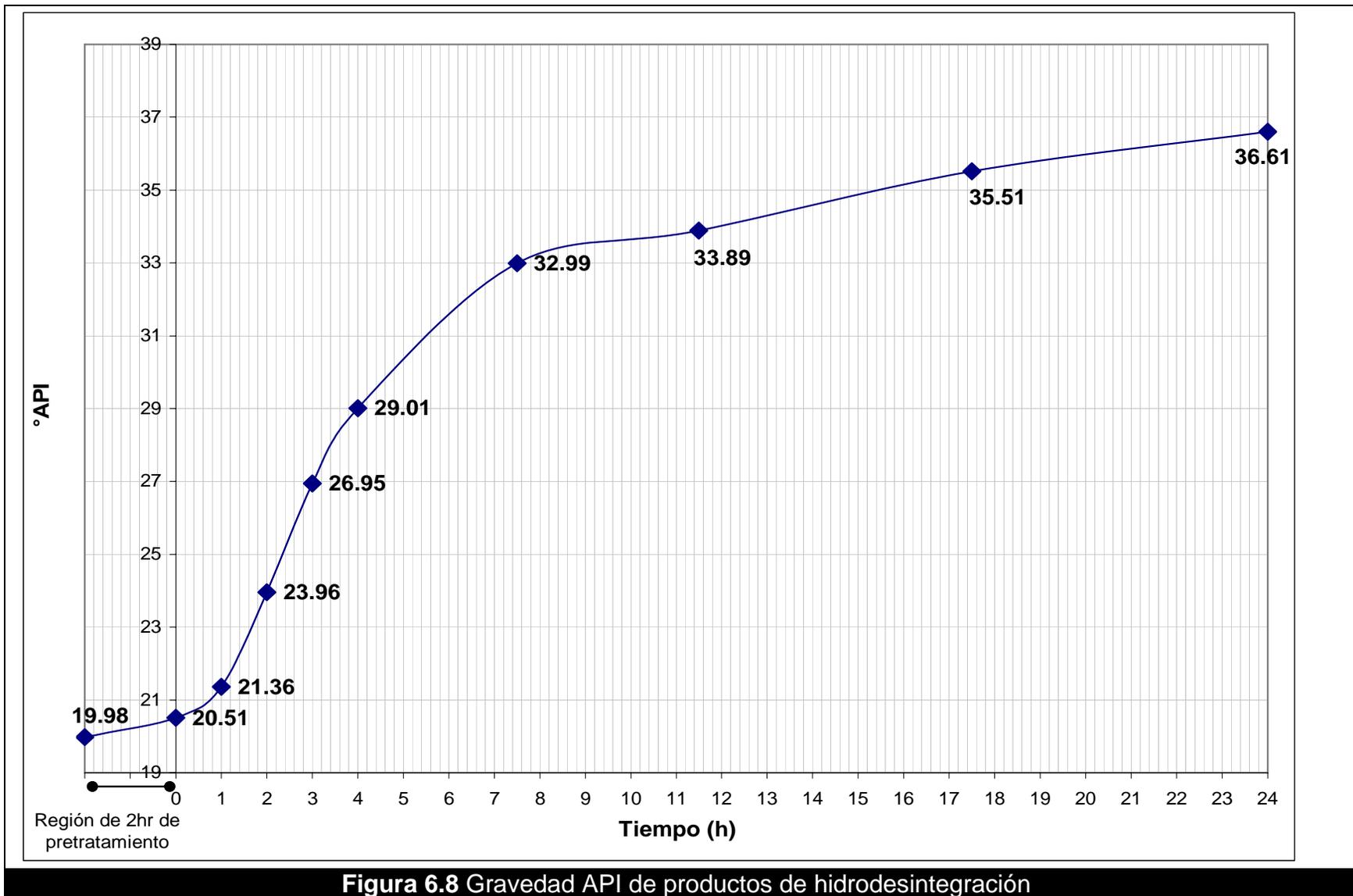
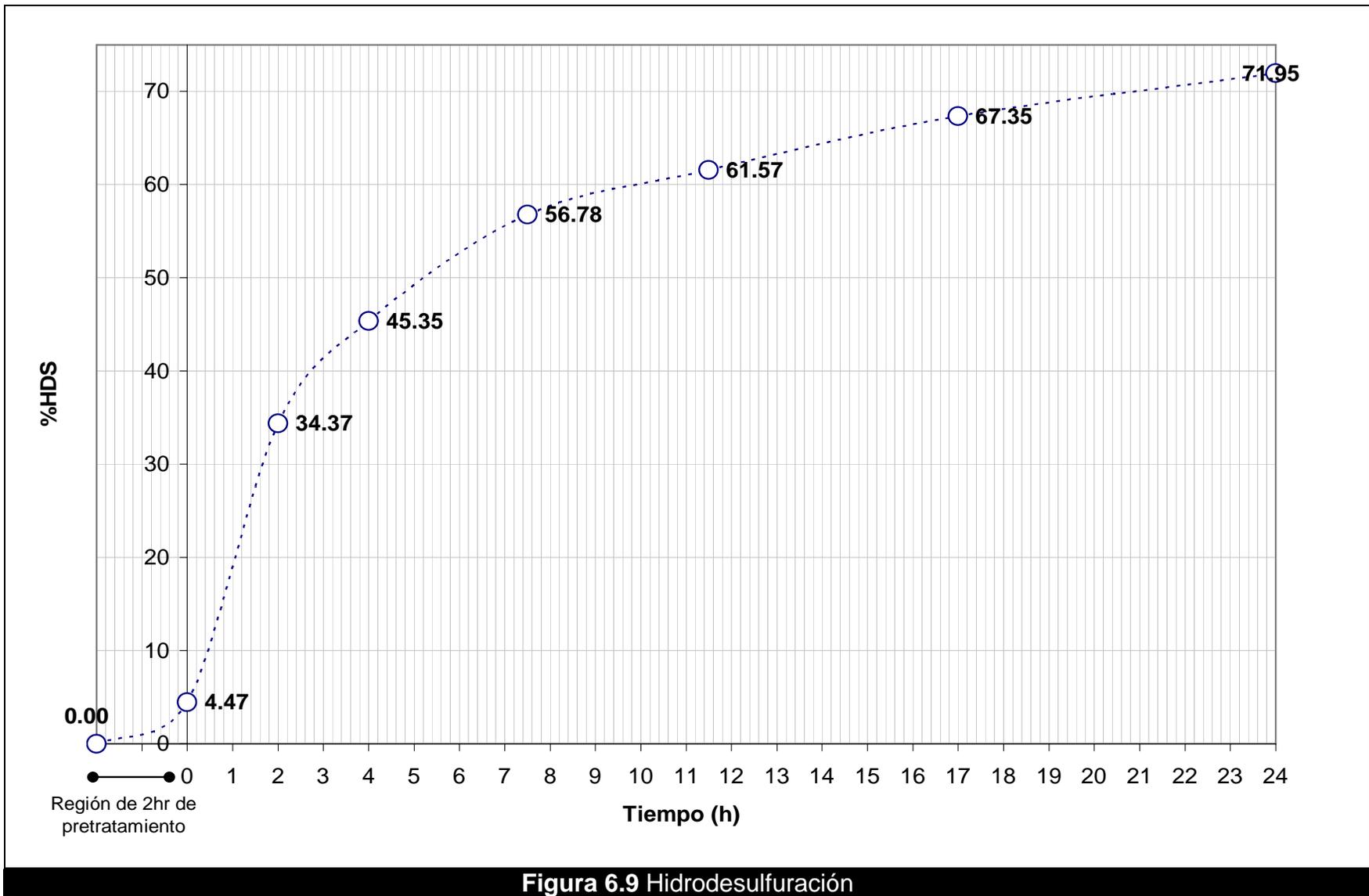


Figura 6.8 Gravedad API de productos de hidrodesintegración



6.3 Análisis de resultados

6.3.1 Curvas de destilación

Los cambios en la curva de destilación a través del tiempo se pueden observar en las figuras 6.3 y 6.4. Las curvas del crudo maya y para el pretratamiento difieren muy poco debido a que la etapa de pretatamiento se lleva a cabo a una temperatura inferior (350°C) a la temperatura a la que se lleva la reacción de hidrodesintegración (400°C). Las variaciones entre el crudo Maya y el producto después del pretratamiento no se pueden atribuir a la saturación de olefinas, debido a que éstas presentan un menor punto de ebullición con respecto a su análogo parafínico. La saturación de olefinas no debe cambiar en gran medida la curva de destilación en comparación con el rompimiento de cadenas de carbono, por lo que el cambio no debe ser perceptible en el caso de que se presente hidrogenación. La curva de pretratamiento difiere en la parte de los compuestos ligeros lo cual es indicativo de que se ha presentado una ligera hidrodesintegración.

En las figuras 6.3 y 6.4 se observa que existe cantidad de materia no evaporada, la cual puede apreciarse al observar que a la temperatura más alta reportada no se llega a una evaporación del 100% de la muestra. La cantidad de materia no evaporada que se puede apreciar en las curvas para el crudo Maya, carga y productos está relacionada con los residuos de carbón Ramsbottom, Los residuos de carbón Ramsbottom consisten en la medición de residuos a partir de una destilación destructiva a temperaturas aproximadas de 550°C, el porcentaje de residuos remanente es un indicador de que tan propensa de formar coque es la muestra aceitosa (ASTM-D-524-09, 2009). En la tabla 6.4 se presentan el porcentaje de residuos debido a la destilación simulada destructiva por el TGA, referida a la temperatura del TGA (550°C, ver figura 6.3), para el crudo Maya se puede observar que el residuo de carbono experimental es muy similar al reportado como residuos de carbón Ramsbottom en la literatura (10.64% peso de acuerdo al análisis ASSAY, Instituto Mexicano del Petróleo, 1995). La temperatura para los fenómenos reactivos es poco influenciada por el fenómeno de arrastre a diferencia de la evaporación, por lo que los residuos de carbón son tomados a 550°C con respecto a la temperatura reportada por el TGA. Como es de esperarse a medida que se incrementa el tiempo de reacción, los residuos de carbón disminuyen.

Como puede verse en las figuras 6.3 y 6.4 en los tiempos cortos (1 hr, 2 hr, 3 hr y 4 hr), la rapidez de reacción de la hidrodesintegración es alta y se ve disminuida a tiempos largos donde se ven presentes reacciones de coquización. La diferencia entre los productos para 11.5 hr y 24 hr de reacción es muy pequeña para la gran diferencia entre estos tiempos de reacción.

Se ha observado que a medida que la fracción ligera se incrementa el error en la medición por TGA se incrementa, debido a que existe una mayor cantidad de compuestos volátiles los cuales tienden a evaporarse con mayor facilidad. En una

CAPITULO 6. EXPERIMENTACIÓN

medición para productos de reacción de 17 hr se observó que alrededor del 15% de la muestra se evaporó a temperatura ambiente. Debido a que existe un mayor arrastre en los productos con alto contenido de fracciones ligeras las mediciones a partir del TGA, tienden a incrementar la incertidumbre en los resultados. El TGA tiene la desventaja que cuando se presenta una disminución rápida de la muestra al inicio del análisis, el TGA no permite la medición de la masa perdida hasta que la masa de la muestra se estabilice. De hecho análisis en los que se ve involucrado destilación simple (e.g. ASTM-D86O) se ha observado que la cantidad inicial de masa cargada no siempre es igual a la suma de las masas residuales y destiladas, por lo que siempre existe la incertidumbre en las fracciones ligeras debido a la pérdida de compuestos volátiles (American Petroleum Institute, 2000). Otros factores en el error experimental en la medición de ligeros son el tiempo en la preparación de la muestra para su análisis termogravimétrico y la pérdida de compuestos ligeros en la separación de los productos líquidos y sólidos. La separación del sólido y líquido se llevo a cabo por decantación a temperatura ambiente por lo que se presentaron perdidas en los compuestos ligeros del líquido, esto puede explicar la gran cantidad de gases formados y su incremento a tiempos largo. En la figura 6.10 se muestran dos mediciones para tiempos de 7.5, 17 y 24 horas, en la cual se puede observar las variaciones presentadas en las mediciones. Los datos tomados para las graficas 6.3 y 6.4 corresponden a las curvas con mayor cantidad de ligeros ya que estas presentan un menor error experimental. En la tabla 6.5 se muestra el error porcentual dado por

$$\%Error = 100 \times \left(\frac{\text{Fracción destilada de la curva con mayor cantidad de ligeros} - \text{Fracción destilada de la curva con menor cantidad ligeros}}{\text{Fracción destilada de la curva con mayor cantidad de ligeros}} \right) \quad (6.9)$$

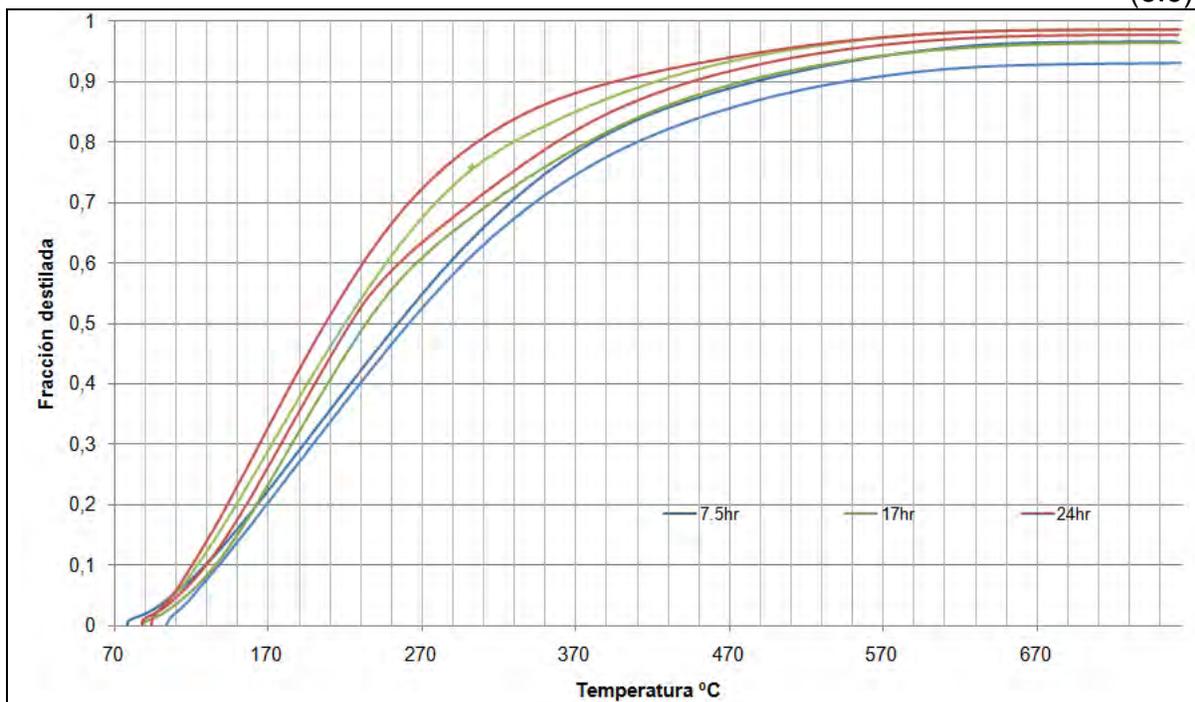


Figura 6.10 Variaciones en la medición de productos a tiempos largos (Temperatura corregida)

CAPITULO 6. EXPERIMENTACIÓN

De acuerdo a los datos reportados en la tabla 6.5, se puede observar que existe un aumento del error porcentual al incrementarse el tiempo de reacción. Las principales variaciones se ven presentes en la fracción más ligera, estas variaciones tienen como máximo un 18.15% a las 24 horas de reacción. Por lo que se concluye que existe una mayor incertidumbre en la medición de fracciones ligeras, lo cual implica que para productos de tiempos largos de reacción la incertidumbre de la medición de las curvas de destilación crece con el tiempo de reacción.

Tabla 6.5 Errores entre mediciones de productos para tiempos de 7.5, 17 y 24 horas.

Tiempo	7.5hr			17hr			24hr		
	Medición 1	Medición 2	%Error	Medición 1	Medición 2	%Error	Medición 1	Medición 2	%Error
IBP-177	0,25	0,23	9,27	0,32	0,27	16,74	0,36	0,29	18,15
Nafta Pesada 177-204°C	0,34	0,32	6,93	0,44	0,38	12,72	0,49	0,42	14,93
Querosina 204-274°C	0,56	0,54	4,12	0,68	0,62	8,95	0,73	0,64	12,02
GO Ligero Primario 274-316°C	0,67	0,64	3,86	0,78	0,70	9,99	0,82	0,73	11,41
GOL 316-364°C	0,77	0,74	4,27	0,84	0,78	7,05	0,88	0,81	7,90
GOP 364-454°C	0,88	0,84	4,09	0,92	0,88	4,12	0,93	0,91	2,50
GOV 454-538°C	0,93	0,90	3,48	0,96	0,93	3,01	0,97	0,95	2,00

6.3.2 Rendimiento de líquido y formación de sólidos y gases.

La figura 6.5 muestra el comportamiento de la cantidad presente del líquido, sólido y gas durante el tiempo de reacción. Inicialmente se considera que el crudo Maya no contiene gases, ni sólidos. De acuerdo a Marroquin (2007) un petróleo crudo o residual se considera un sistema coloidal consistente de asfaltenos, resinas y aceite (saturado) como se muestra en la figura 6.11. En este modelo, los asfaltenos, resinas (incluyendo los aromáticos) y saturados se consideran generalmente como solutos, disolventes y el no disolvente, respectivamente. Esto significa que los asfaltenos permanecen dispersos en un medio menos polar debido a la presencia de resinas. El modelo también indica que la micela de un asfaltano está constituida de un centro molecular insoluble que asociado con las resinas, proporciona una estabilización estérica contra la floculación y precipitación.

Los asfaltenos existen en el crudo pesado y residuos debido a la interacción asfaltano-resina (aromáticos) y los saturados que dan a la molécula un sistema delicadamente balanceado. La desestabilización del asfaltano permite la separación de fases. La oxidación, la conversión catalítica, la degradación térmica, etc., son factores que perturban el equilibrio de la fase, originando la inestabilidad

CAPITULO 6. EXPERIMENTACIÓN

e incompatibilidad. La incompatibilidad de un asfalteno es más significativa a temperaturas de operación altas, bajo tales condiciones, los grupos nafténicos y las cadenas alquilas laterales en las moléculas de asfaltenos se desintegrarán. El centro aromático polinuclear que permanece en el residuo es menos soluble en el medio y tiende a precipitarse para formar los sedimentos o depositarse sobre el catalizador como coque (Marroquin, 2007).

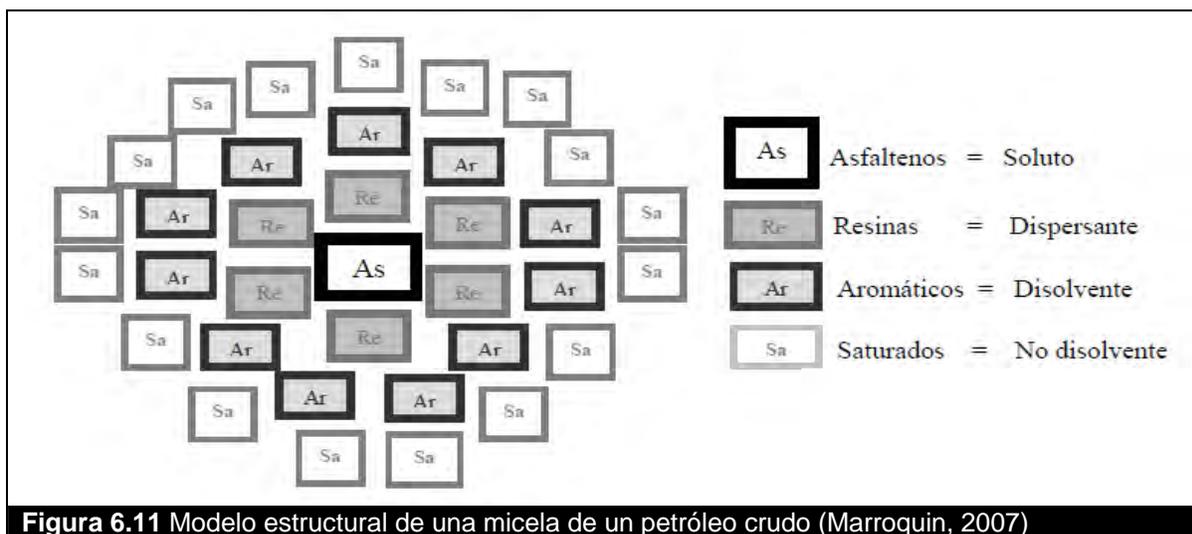


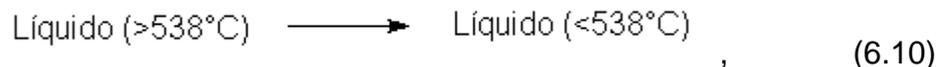
Figura 6.11 Modelo estructural de una micela de un petróleo crudo (Marroquin, 2007)

Durante la reacción el sistema se desestabiliza provocando la precipitación de los asfaltenos, por lo que en muchos procesos industriales se recircula fracciones de crudo pesado o corrientes ricas de aromáticos para la estabilización de los asfaltenos, de esta manera se evita el depósito de sólidos. El crecimiento de sólidos depositados es causado principalmente por la precipitación de asfaltenos y en forma secundaria por la formación de coque mediante los mecanismos explicados en el capítulo 2. Como puede observarse en la figura 6.5, a las cuatro horas se ha formado la mayoría de sólido debido principalmente a la precipitación de asfaltenos.

Los sólidos y gases se incrementan en las primeras horas de reacción, posteriormente la cantidad de sólidos y gases se incrementa con menor rapidez. Inicialmente el gas se produce en forma rápida y alcanza la zona en el que su incremento se hace mas lentamente, a la primer hora. En el caso del sólido el la zona de aumento en la masa de forma súbita dura hasta las primeras 4 horas, y posteriormente se alcanza la zona de incremento de sólidos lenta. Es muy probable que el hidrogeno se agotara a tiempos largos por lo que las reacciones de coquización y formación de gases se presenten en mayor proporción, además la presencia de ligeros implica una mayor pérdida de muestra.

Si se considera a las siguientes reacciones competitivas





se puede definir a la selectividad total de productos ligeros (líquido con temperatura de ebullición menor a 538°C) como:

$$S_T = \frac{M(< 538^{\circ}\text{C})_t}{M(\text{Solidos})_t} \quad (6.11)$$

Las selectividades para los distintos tiempos se presentan en la figura 6.12, la selectividad se ve disminuida en forma rápida a tiempos cortos (de 1 a 4 horas) posteriormente ésta permanece en un régimen en donde disminuye a menor rapidez.

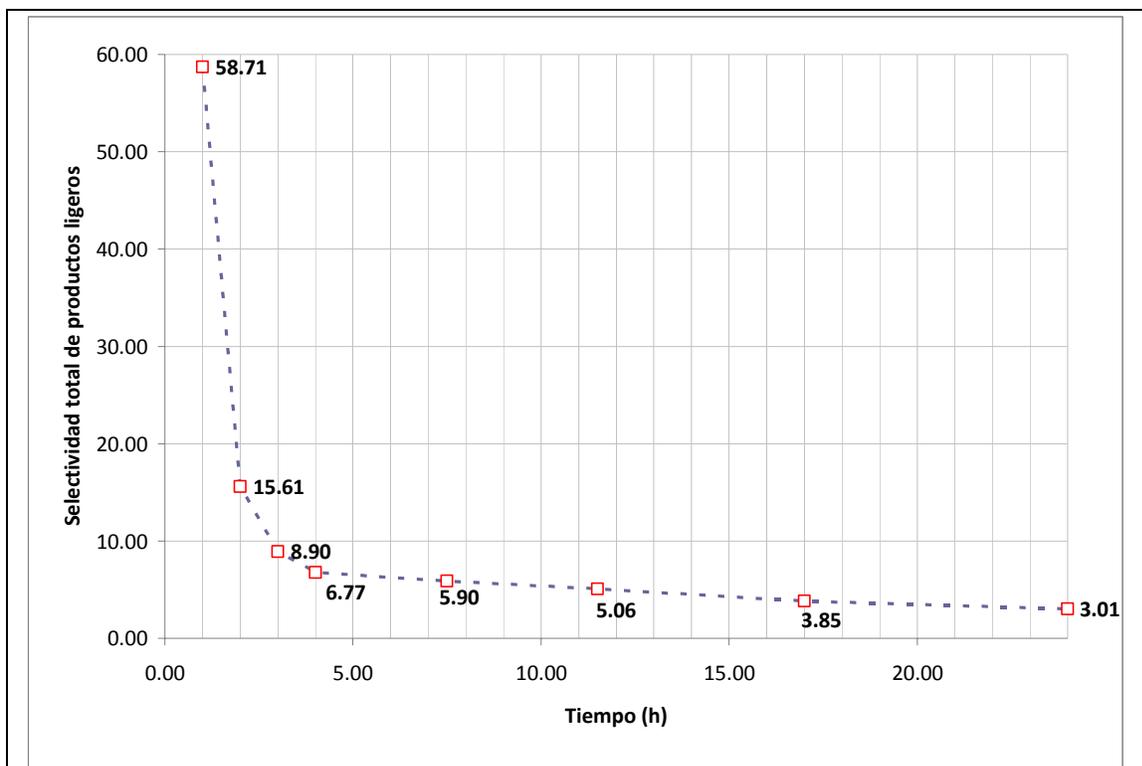
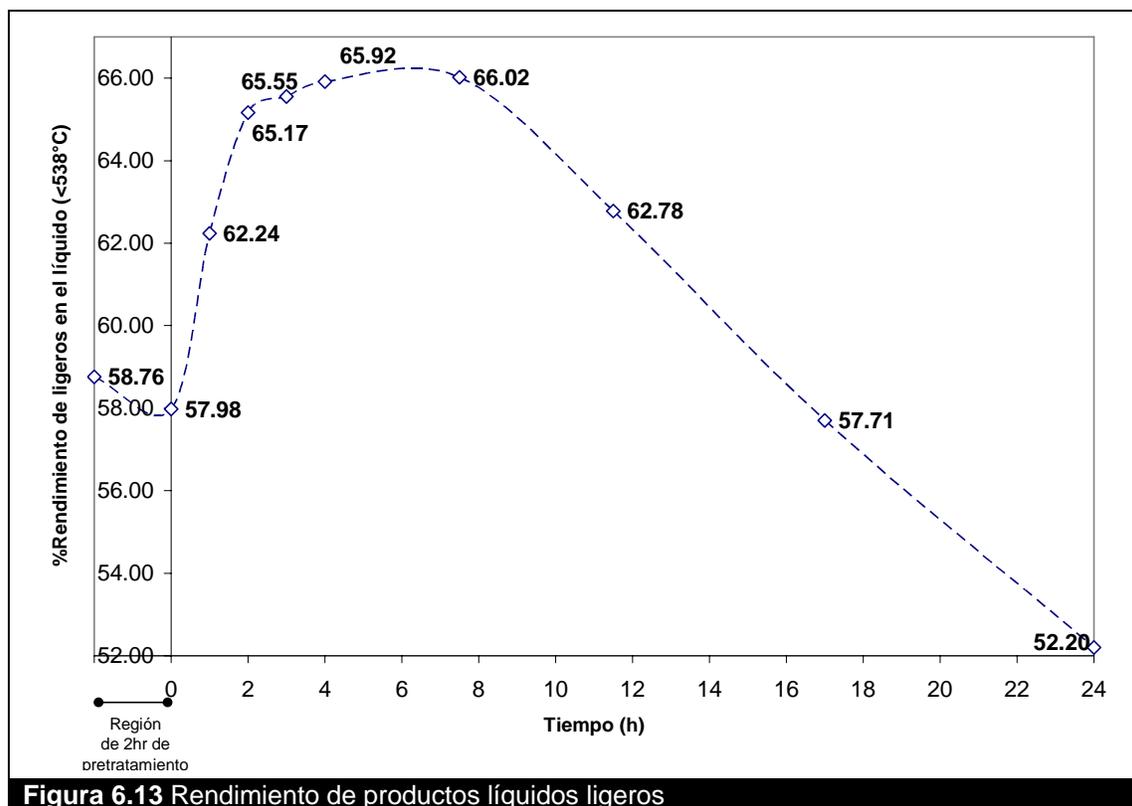


Figura 6.12 Selectividad total de productos ligeros

Aunque la cantidad de líquido se ve disminuida, como se muestra en la figura 6.5, la cantidad de ligeros con temperatura menor a 538°C se incrementa a tiempos cortos de reacción. El rendimiento de productos ligeros en el líquido es definido como

$$\% \text{Rendimiento de productos ligeros en el líquido} = (\text{Líquidos con temperatura de ebullición menores a } 538^{\circ}\text{C} / \text{Cantidad de crudo Maya antes del pretratamiento}) \times 100, \quad (6.12)$$

Éste se presenta en la figura 6.13, donde se observa que existe un punto de mayor rendimiento en el intervalo de tiempos de 4 a 7.5 horas. En el régimen de pretratamiento la carga para la hidrodeseintegración presenta una menor cantidad de líquidos ligeros, debido a que existe formación de gases los cuales se forman a partir de la desintegración térmica de hidrocarburos ligeros.



6.3.3 Fracciones en los productos

La distribución de fracciones o cortes obtenidos en el líquido puede verse en la figura 6.6, estas graficas muestran como se han obtenido, a partir del crudo maya, fracciones más ligeras a tiempos cortos. También se puede observar que los productos más pesados tienen una tendencia a disminuir con respecto al tiempo de reacción. Las fracciones pesadas tales como los residuos de vacío (>538°C), gasóleo pesado de vacío (454-538°C), gasóleo ligero de vacío (364-454°C) y gasóleo primario (316-364°C) tienden a disminuir su rendimiento. Inicialmente el residuo de vacío es del 41.24% y se ve disminuido hasta alcanzar un 1.82%. El gasóleo ligero primario (274-316°C) prácticamente permanece constante en el tiempo, mientras las fracciones más ligeras que éste, incrementan su rendimiento. El mayor rendimiento de productos en el líquido se ve presente en la fracción que se encuentra en el rango de temperaturas de IBP y 177°C, en este rango se encuentra principalmente las gasolinas y las naftas ligeras.

De igual manera se aprecia que las curvas de destilación y la formación de gases y sólidos, las fracciones presentan dos zonas en las que los principales

cambios se ven presentes en las primer zona y que dichos cambios se ven frenados en la segunda zona de reacción. A diferencia de la formación de líquidos, la primera zona termina en las 7.5 horas de reacción donde el residuo de vacío disminuyen de 41.24% en peso de carga inicial a 5.07% en peso y la cantidad de naftas y gasolinas aumenta de 9.70% en peso a 17.48% en peso.

6.3.4 Conversión

En la figura 6.7 se muestran los resultados obtenidos para la conversaron definida por la ecuación (6.7). Se han alcanzado conversiones similares a las reportadas para los procesos industriales (80-95%, Scherzer y Gruia, 1996) después de las primeras 4 horas. Una rápida conversión se lleva a tiempos cortos (de 0 a 4 horas), posteriormente el incremento en la conversión se ve disminuido. Sin embargo los tiempos necesarios para alcanzar conversiones mayores al 95% son altos comparados con el incremento de conversión, por ejemplo durante las primeras 4 horas se ha alcanzado un 81.06% de conversión mientras que a las 7.5 horas (3 hr después) se obtiene el 87.71%, y a las 24 horas el 95.59%.

La figura 6.6 sugiere que a las primeras 4 horas los residuos de vacío disminuyen en forma rápida (cosa que concuerda con el incremento rápido de la conversión en las primeras 4 horas) y posteriormente su cantidad es tan pequeña que la velocidad de reacción se ve disminuida rápidamente y con el aumento en la conversión se torna más lento. Los resultados obtenidos indican que los principales cambios en la curva de destilación se deben a la hidrodeseintegración de residuos de vacío (líquidos con temperatura mayor a 538 °C) y que la dinámica del sistema se reduce al disminuir dichos reactivos.

6.3.5 Gravedad API de productos

El comportamiento de la gravedad API se muestra en la figura 6.8, la cual aumenta con el tiempo de reacción, ya que disminuye la cantidad de pesados presentes en los productos. Los principales cambios de la gravedad API se ven en las primeras 7.5 horas de reacción, donde aumenta hasta 32.99 °API. Como se mencionó en el capítulo 1, el crudo es ligero si su gravedad API es mayor a 31.1°, de acuerdo a este criterio aproximadamente después de 5.5 horas de reacción el crudo es ligero. Entre las 7.5 horas y 11 horas los productos han alcanzado la gravedad API correspondiente al presentado por el Istmo (33.3 °API, Ancheyta y Speight, 2007).

6.3.6 Eliminación de azufre en productos

La hidrodeseulfuración de igual manera que la conversión de ligeros decrece su rapidez aunque a menor medida que la hidrodeseintegración, dicho comportamiento se muestra en la figura 6.9. Este proceso además de ofrecer un aumento en la cantidad de ligeros, produce una hidrodeseulfuración alta de hasta 71.95%. La cantidad de azufre dentro del crudo tratado ha llegado a ser del orden del que se presenta en los crudos ligeros, para el crudo Istmo se ha reportado que su

contenido es de 1.8% en peso (Ancheyta y Speight, 2007), cantidad que se alcanza a las 24 horas de reacción. Para tiempos mas cortos se ha llegado a cantidades de azufre mayores, pero que se ven presentes en crudos ligeros, por ejemplo el crudo Kuwait contiene 2.5% en peso de azufre, cantidad que se alcanza entre las 4 y 7.5 horas.

6.5 Conclusiones experimentales

Los productos obtenidos a partir de la hidrodesintegración de crudo Maya han incrementado su calidad con respecto al crudo Maya original, por lo que el proceso ha presentado gran eficiencia. Después de las 4 horas de reacción la calidad de los productos es comparable a crudos de nivel ligero, con bajo azufre y alta gravedad API. Aproximadamente a las 5 horas de reacción el producto tiene la calidad presentada por el crudo Kuwait (2.5% en peso de azufre y 31.2 °API, OPEC, 2008), y con referencia a los datos mostrados en la tabla 1.6, el valor económico ha aumentado de 84.39 \$USD/barril¹ (correspondiente al crudo Maya) a 91.6 \$USD/barril. Alrededor de las 7.5 horas se obtiene una gravedad API de 32.99 °API y una cantidad de azufre de 2.13% en peso, similar presentada en el crudo Istmo (1.8% en peso de azufre, 33.3 °API y valor económico de 95.22 \$USD/barril, OPEC, 2008). A las 24 horas se obtuvo una gravedad API de 36.6 °API y 1.82% en peso de azufre calidad que es comparable con el crudo Ekofisk (2.5% en peso de azufre y 31.2 °API, OPEC, 2008) cuyo valor económico es 99.4 \$USD/barril (OPEC, 2008).

La fracción correspondiente a los residuos de carbono (líquidos con temperatura de ebullición >538°C) es la fracción que sufre mayor cambio y funge como reactivo limitante. A tiempos cortos su cantidad se ve reducida drásticamente, a las cuatro horas de reacción se ve disminuida del 41.24% en peso a 7.81% en peso. Por lo que la principal razón de que la dinámica del sistema se ve frenada es debido al consumo de los residuos de vacío. La mayoría de la fracción líquida producida corresponde a gasolinas y naftas ligeras, aunque se ha obtenido una gran cantidad de gases, los cuales son constituidos principalmente por propano y butanos (componentes del gas licuable), y en menor medida por azufre y otros hidrocarburos pesados. La cantidad de sólido es alta. Principalmente los sólidos sedimentados en los productos se deben a la precipitación de asfaltenos.

Los datos experimentales muestran que existen dos zonas de reacción. En la primera zona, la cual se encuentra antes de las primeras 4 horas, las reacciones de hidrodesintegración se presentan en forma más dinámica alcanzando conversiones y gravedad API (de hasta 81.06% de conversión y 29.01 °API). En esta primera zona se encuentran los principales cambios que se llevan en a cabo en la reacción. La segunda zona está ubicada después de las 4 horas y es en ésta donde los cambios son menores. El análisis de las dos zonas de reacción permite encontrar un intervalo de tiempo donde la reacción es factible. En las primeras 4

¹ Todos los precios corresponden al promedio anual del 2008

horas la dinámica del sistema es alta y los principales cambios se ven presentes. En las primeras 4 horas se alcanza una conversión de residuos de vacío del 81.06%. Entre las 4 y 7.5 horas de reacción la cantidad se reduce casi a su totalidad los residuos de vacío y se ha alcanzado la mayoría de las naftas formadas. La selectividad de productos ligeros (<538°C) alcanza su máximo en el intervalo de 4 a 7.5 horas de reacción. Por lo que se deduce que las condiciones más factibles, se encuentran entre las 4 y 7.5 horas de reacción. Sin embargo los tiempos largos de operación pueden ser no justificables debido a que la cantidad total de líquido disminuye considerablemente y la cantidad de energía usada para mantener la reacción a 400°C, Por ejemplo a las 7.5 horas de reacción se alcanza una conversión de residuos de vacío del 87.71% y a las 11.5 hora 91.48% por lo que el costo debido al calentamiento del sistema se incrementa por un factor 1.5 en un tiempo de 3 horas adicionales. Para el caso de 24 horas de reacción la conversión es del 95.59% y se incrementan los costos de calentamiento en un factor de 3.2 en relación a las 7.5 horas de reacción.

Aunque no se ha alcanzado las mejores condiciones de temperatura y presión debido a la limitación del equipo de laboratorio, los productos presentan una gran calidad, y se ha alcanzado la conversión de residuos de vacío próximas a las reportadas en la literatura (80-95%, Scherzer y Gruia, 1996). Debe señalarse que para obtener una mejor cantidad de producto es necesario tomar en cuenta los siguientes factores:

- *El incremento en la presión de hidrogeno a niveles de operación de nivel industrial, así como mantener la relación de hidrogeno/ hidrocarburo en forma constante para evitar la disminución de la hidrogenación y promover la hidrogenación de compuestos más pesados y poliaromaticos. Los datos reportados varían para la temperatura y presión, dependiendo de la tecnología. Las condiciones de operación para algunas tecnologías se presentan en la tabla 3.14.*
- *El incremento de la temperatura de reacción. Aunque la velocidad de reacción se incrementa en forma exponencial con la temperatura, las reacciones secundarias tales como la coquización se ven presentes a mayor medida, por lo que la formación de sólidos se incrementa.*
- *En muchos procesos a nivel industrial se le es suministrado una corriente de aromáticos ó de producto pesado al reactor, para la estabilización del sistema micelar que comprende los asfaltenos. De esta manera la precipitación de los asfaltenos se ve reducida.*
- *La dispersión del catalizador es uno de los factores principales en la hidrogenación. Por lo que es necesario desarrollar técnicas para una mayor dispersión del precursor en el medio. Thompson (2008) reporta que en algunos trabajos se usó una relación de agua/aceite de entre 10 al 20% para una ultra dispersión de oxido de molibdeno.*
- *El uso de aditivos tales como el fósforo, los cuales evitan la formación de sólidos.*

En el próximo capítulo se reportarán los parámetros de ajuste del modelo de mezclas continuas, para los datos obtenidos a nivel laboratorio presentados en este capítulo.

CAPITULO 7

Resultados del Modelo

En este capítulo se reportan los resultados obtenidos a partir del modelo implementado, así como la discusión de resultados y los análisis de regresión realizados. En la primera parte del capítulo se muestra el tratamiento previo a las curvas de destilación usadas para la búsqueda de los parámetros de ajuste. Debido a que se presentan residuos de carbono la masa destilada no fue completamente evaporada, por lo que no se conoce la curva de destilación en todo el intervalo de temperatura. El tratamiento de los datos en la curva de destilación implica la normalización de éstos con lo que se logra que todas las curvas de destilación lleguen a la unidad. Los datos normalizados pueden ser interpretados como la fracción líquida que se puede destilar, la cual no incluye a los compuestos que generan residuos de carbono a partir de una destilación destructiva.

Posteriormente se realiza un análisis de sensibilidad para determinar el comportamiento de las curvas de destilación calculadas por el modelo mediante la variación de cada parámetro. En la sección 7.3 se reporta los parámetros de ajuste obtenidos por el método de mínimos cuadrados. Asimismo, se propone un modelo para la estimación de los residuos de carbono el cual es utilizado para transformar las curvas de destilación normalizadas a curvas de destilación que incluyan los residuos de carbono.

Para verificar la bondad del ajuste, en la sección 7.4 se realiza un análisis de regresión para los resultados obtenidos con el modelo de mezclas continuas implementado. El análisis de regresión incluye la estimación de intervalos de confianza y el análisis de errores residuales. Se calculan los intervalos de confianza de los parámetros y de la suma de los cuadrados del error utilizando como estimadores los resultados arrojados por la optimización de los parámetros.

En la sección 7.5 se proponen algunos modelos para estimar el rendimiento de líquido, gas y sólido formados así como la gravedad API y la cantidad de azufre total en los productos. Como se ha subrayado a lo largo de los capítulos precedentes, estas propiedades son indicativas de la calidad de un crudo o de una fracción de petróleo, por lo que es de gran interés la estimación de dichas propiedades.

7.1 Fracción líquida normalizada y temperatura adimensional

En el capítulo anterior se presentaron los resultados de las curvas de destilación obtenidas por el análisis termogravimétrico (TGA), para el crudo Maya y productos de reacción de la hidrodeseintegración, los cuales deben ser normalizados ya que el modelo utilizado considera solo los componentes presentes en la fracción líquida. De acuerdo a lo explicado en el capítulo 5, la formulación del modelo se basa en la caracterización de los compuestos a partir de su temperatura de burbuja, y a la variación de las curvas de destilación con el tiempo. Adicionalmente la fracción acumulada de líquido en la temperatura de ebullición más alta corresponderá al límite de fracción destilada que puede el modelo predecir. Debido a que en el modelo el pseudocompuesto con la temperatura de ebullición más alta no tiene términos de generación para este componente, el modelo se restringe a tomar la cantidad destilada inicial como la máxima. Por ejemplo para la curva de destilación en el tiempo cero, solamente se puede destilar el 90% de la carga (debido a la formación de residuos de carbono) y el modelo supondrá que la cantidad total de materia es la equivalente al 90% de fracción destilada y el modelo no podrá estimar la eliminación de residuos de carbono observados en la figura 6.4. Por lo que se propone la normalización de los datos para la fracción destilada y de esta manera indicarle al modelo que la máxima cantidad de destilado posible es 100%.

La fracción masa del líquido o fracción del líquido normalizada está relacionada con la cantidad de muestra no destilada, en la forma:

$$X = \frac{M(0) - M}{M(0) - M(f)}, \quad (7.1)$$

donde X es la fracción masa del líquido normalizada, $M(0)$ la masa de la muestra inicial, $M(f)$ la masa de la muestra residual, M la masa la muestra de líquida a una temperatura dada. Los datos normalizados se presentan en la figura 7.1 y en la tabla 7.1. El tratamiento descrito excluye a la fracción que no puede ser destilada debido a su carbonización, por lo que la fracción normalizada puede ser interpretada como la fracción líquida que es capaz de ser destilada. Más adelante en este capítulo se propone un método para el cálculo de la fracción destilada real la cual incluye la cantidad no destilada debido a la formación de residuos de carbono.

Como temperatura de ebullición del compuesto más ligero $T(l)$ se consideró de 35°C la cual es la temperatura normal de ebullición del n-pentano, la temperatura del componente más pesado $T(h)$ se tomó como 763°C la cual es la temperatura corregida más alta obtenida por el TGA. Se seleccionaron 21 puntos experimentales tales que su temperatura adimensional fuese igualmente espaciada, para la iteración de los parámetros de ajuste. En la tabla 7.1 se muestra la fracción de destilado para todos los tiempos a diferentes temperaturas.

CAPITULO 7. RESULTADOS DEL MODELO

Para el ajuste de parámetros se usaron los datos correspondientes a la carga y productos de tiempos de reacción de 1hr, 2hr, 3hr, 4hr, 7.5hr y 11.5hr. Algunas pruebas muestran que para tiempos largos como 17 y 24hr el modelo de Laxminaradimhan deja de predecir. La convergencia del ajuste de los parámetros al usar los datos para estos tiempos, es desalentadora al predecir una mayor cantidad de destilados de los que se presentan experimentalmente. Por otra parte se ha determinado que el error experimental se incrementa a tiempos largos por lo que se descartan los resultados para 17 y 24hr debido a que la medición de ligeros en el TGA de estas muestras es menor a la cantidad real presente en los productos. Adicionalmente, de acuerdo a los datos obtenidos para el rendimiento de ligeros (>538°C), en las primeras 11.5hr se presenta el máximo rendimiento. Los resultados en la conversión muestran que en las primeras 11.5hr los incrementos en ésta son altos (para las 11hr la conversión es de 91.48% y para 24hr es de 95.59%). En comparación a tiempos largos de reacción. De igual manera muchas de las propiedades presentadas en el capítulo anterior indican que a tiempos próximos a las 11.5hr los cambios presentados en la dinámica del proceso caen drásticamente. Por lo que dentro del rango de 0 a 11.5hr se encuentran los cambios más apreciables del sistema.

Tabla 7.1 Fracción de líquido normalizada y temperatura adimensional

	t(h)	Maya	0	1	2	3	4	7,5	11,5	17	24
T(°C)	θ	Fracción de líquido normalizada									
35	0	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000
71,4	0,05	0,0001	0,0001	0,0001	0,0002	0,0001	0,0003	0,0002	0,0001	0,0000	0,0000
107,8	0,1	0,0111	0,0272	0,0231	0,0398	0,0211	0,0383	0,0518	0,0456	0,0396	0,0514
144,2	0,15	0,0493	0,0703	0,0741	0,0957	0,0872	0,1203	0,1470	0,1540	0,1743	0,2070
180,6	0,2	0,0821	0,1186	0,1368	0,1768	0,1710	0,2192	0,2668	0,3071	0,3348	0,4132
217	0,25	0,1326	0,1692	0,2042	0,2414	0,2628	0,3235	0,3920	0,4513	0,4909	0,5497
253,4	0,3	0,1870	0,2226	0,2741	0,3233	0,3577	0,4275	0,5135	0,5843	0,6280	0,6848
289,8	0,35	0,2485	0,2800	0,3457	0,4070	0,4504	0,5224	0,6260	0,6959	0,7338	0,7798
326,2	0,4	0,3064	0,3392	0,4164	0,4880	0,5375	0,6041	0,7208	0,7810	0,8045	0,8447
362,6	0,45	0,3658	0,3993	0,4843	0,5629	0,6155	0,6759	0,7968	0,8434	0,8522	0,8871
399	0,5	0,4246	0,4593	0,5456	0,6296	0,6849	0,7460	0,8526	0,8862	0,8913	0,9153
435,4	0,55	0,4825	0,5185	0,6097	0,6922	0,7505	0,8061	0,8915	0,9171	0,9227	0,9363
471,8	0,6	0,5409	0,5758	0,6736	0,7545	0,8089	0,8559	0,9209	0,9400	0,9473	0,9539
508,2	0,65	0,5936	0,6299	0,7325	0,8065	0,8579	0,8953	0,9448	0,9581	0,9650	0,9688
544,6	0,7	0,6475	0,6822	0,7858	0,8534	0,8980	0,9267	0,9642	0,9731	0,9787	0,9806
581	0,75	0,7125	0,7445	0,8383	0,8954	0,9315	0,9516	0,9793	0,9848	0,9888	0,9894
617,4	0,8	0,8271	0,8541	0,9052	0,9414	0,9622	0,9729	0,9904	0,9930	0,9953	0,9952
653,8	0,85	0,9624	0,9793	0,9799	0,9827	0,9885	0,9906	0,9966	0,9973	0,9986	0,9980
690,2	0,9	0,9926	0,9945	0,9961	0,9962	0,9980	0,9984	0,9987	0,9989	0,9996	0,9991
726,6	0,95	0,9964	0,9972	0,9987	0,9983	0,9997	0,9997	0,9994	0,9997	0,9999	0,9996
763	1	1,0000	1,0000	1,0000	1,0000	1,0000	1,0000	1,0000	1,0000	1,0000	1,0000

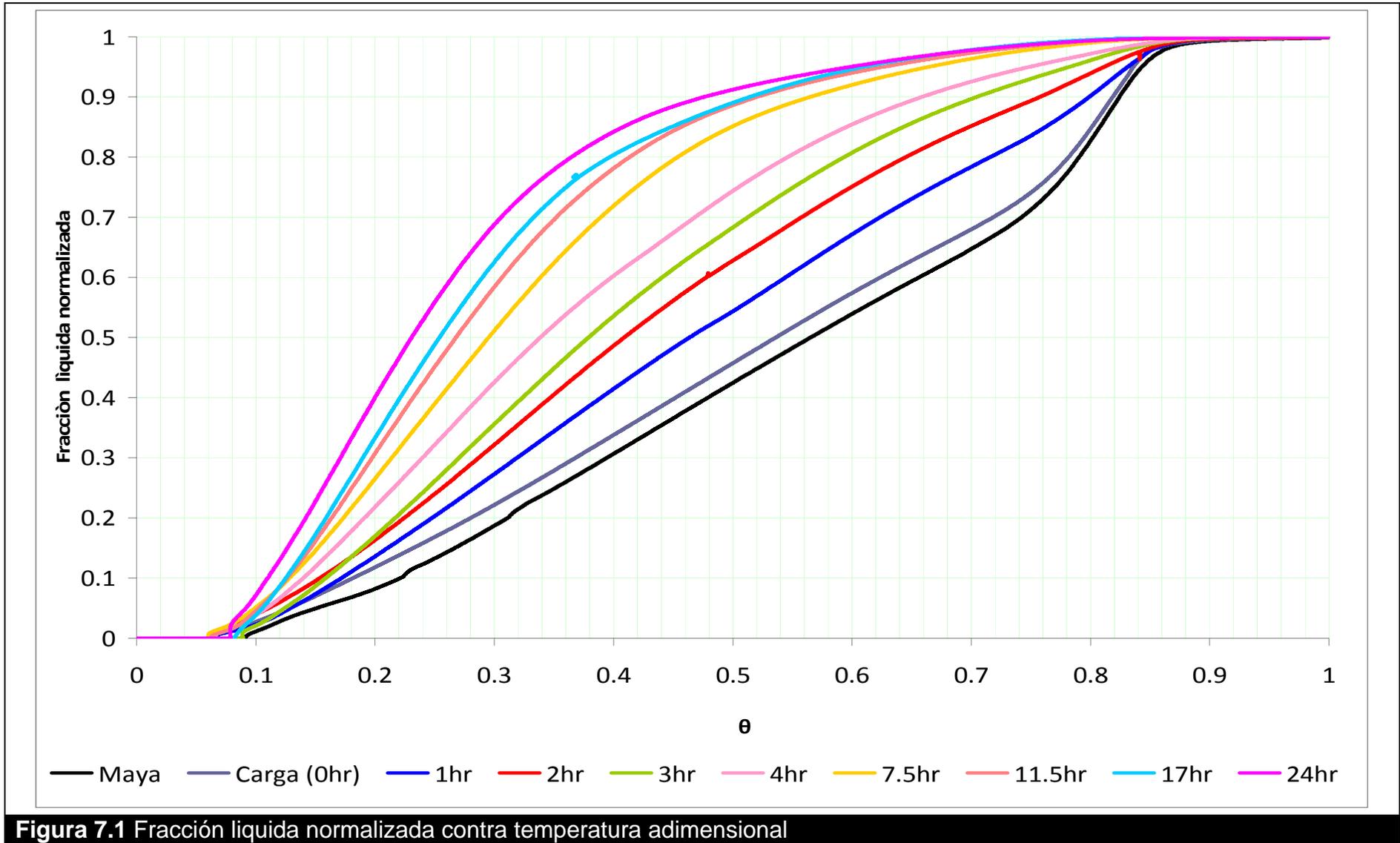


Figura 7.1 Fracción líquida normalizada contra temperatura adimensional

7.2 Análisis de sensibilidad para los parámetros del modelo

Se determinó el comportamiento de la función objetivo en los dos problemas de optimización, descritos en las secciones 5.3 y 5.4 de este trabajo, a partir de la variación de los parámetros k_{\max} , α , δ , a_0 y a_1 .

7.2.1 Sensibilidad en el problema de optimización de la concentración inicial continua

Para este análisis de sensibilidad, se consideran los resultados obtenidos en forma experimental para la carga, los cuales se presentan en la tabla 7.1. Las figuras 7.2 y 7.3 muestran la variación de los coeficientes cinéticos a distintos valores de α y k_{\max} respectivamente. En la figura 7.2 se toma el valor de k_{\max} como constante ($k_{\max} = 0.5h^{-1}$) cuando se varía α . En la figura 7.3 se toma a α como constante ($\alpha = 0.5$) y se varía k_{\max} .

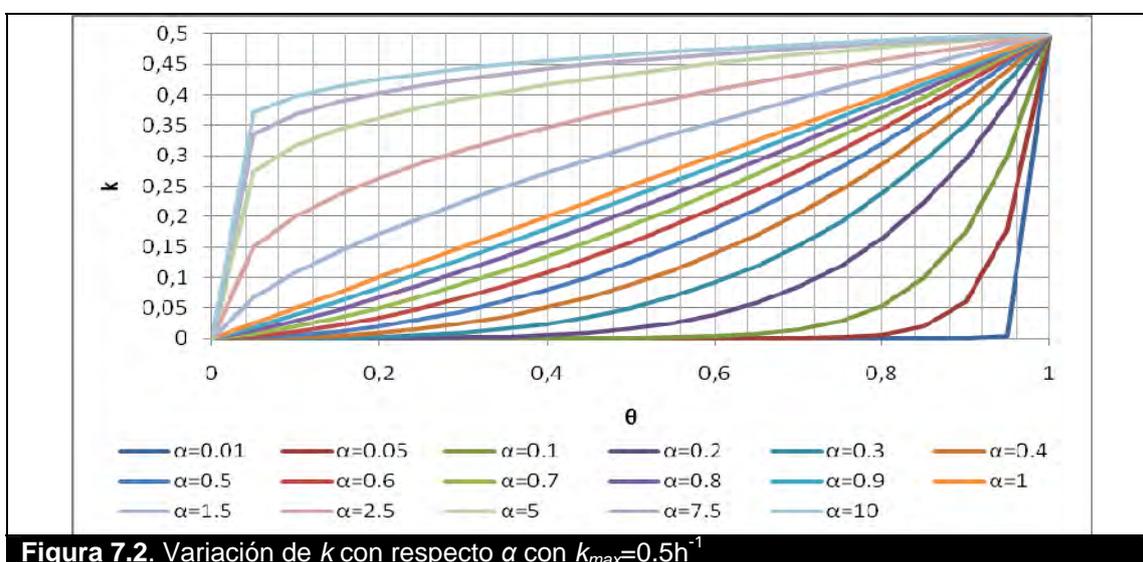


Figura 7.2. Variación de k con respecto α con $k_{\max}=0.5h^{-1}$

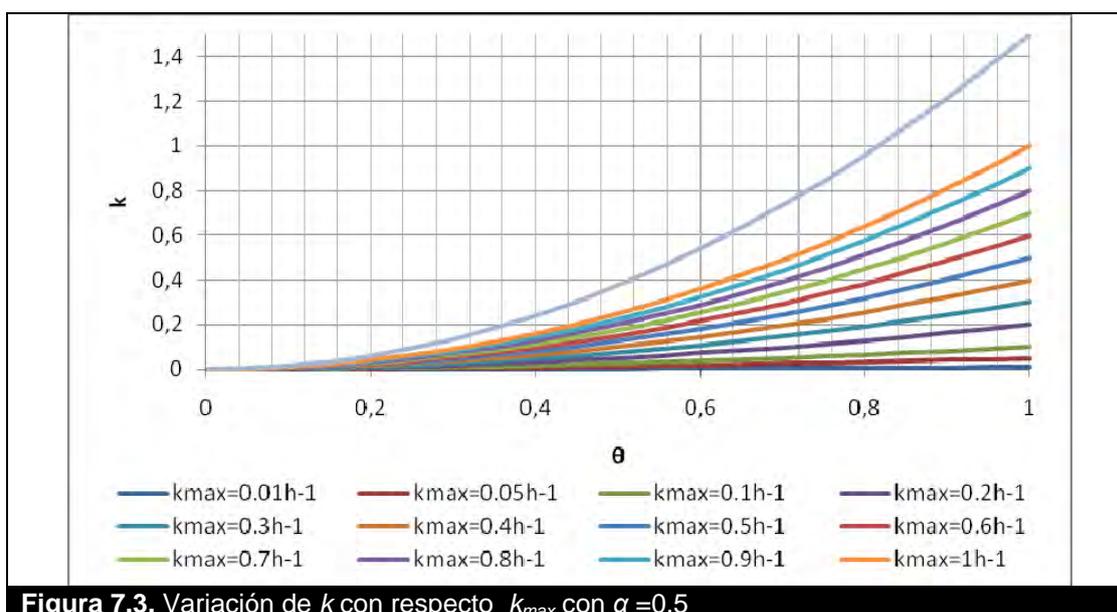


Figura 7.3. Variación de k con respecto k_{\max} con $\alpha = 0.5$

CAPITULO 7. RESULTADOS DEL MODELO

Como puede observarse en la figura 7.2 existe una zona de poca variación para las curvas entre $\alpha=0.5$ y $\alpha=1$, por lo que resultan valores similares de k para cada θ y esto implica que las concentraciones iniciales continuas son próximas en la región de $\alpha=0.5$ y $\alpha=1$. En el caso en que $\alpha \leq 0.2$ el modelo implementado presenta una mayor rigidez debido al crecimiento lento y posteriormente súbito de k , por lo que se presentan dificultad y errores en la convergencia del modelo.

En la figura 7.4 y 7.5 se presentan las concentraciones continuas iniciales estimadas a partir de la variación de α y k_{max} respectivamente. Como puede observarse en las figuras 7.4 y 7.5, las concentraciones iniciales continuas son poco sensibles a la variación de los parámetros α y k_{max} , en el caso del parámetro α las concentraciones iniciales continuas tienen una mayor sensibilidad con respecto a las variaciones observadas debido a la variación del parámetro k_{max} .

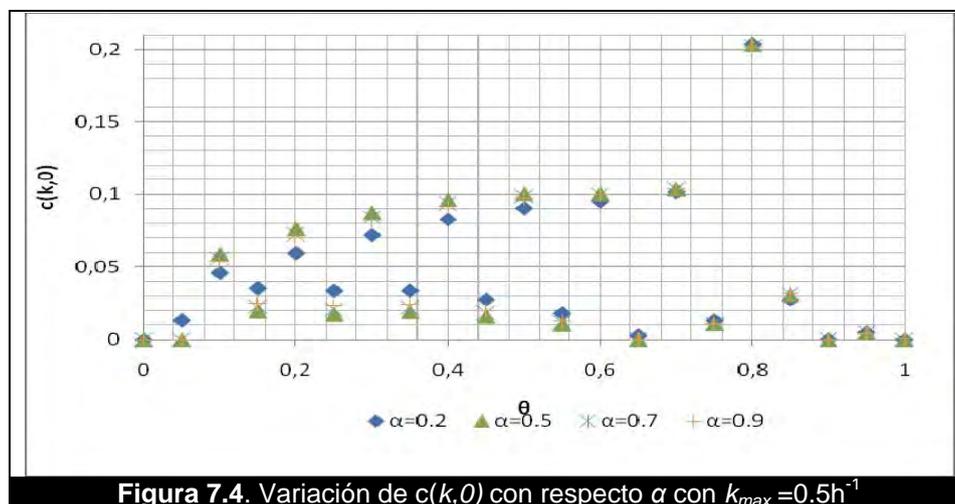


Figura 7.4. Variación de $c(k,0)$ con respecto α con $k_{max}=0.5h^{-1}$

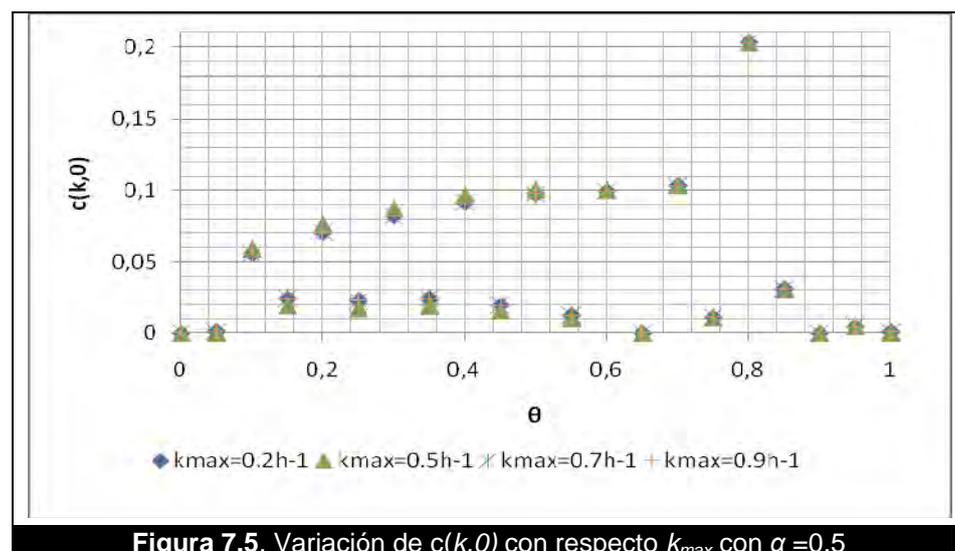
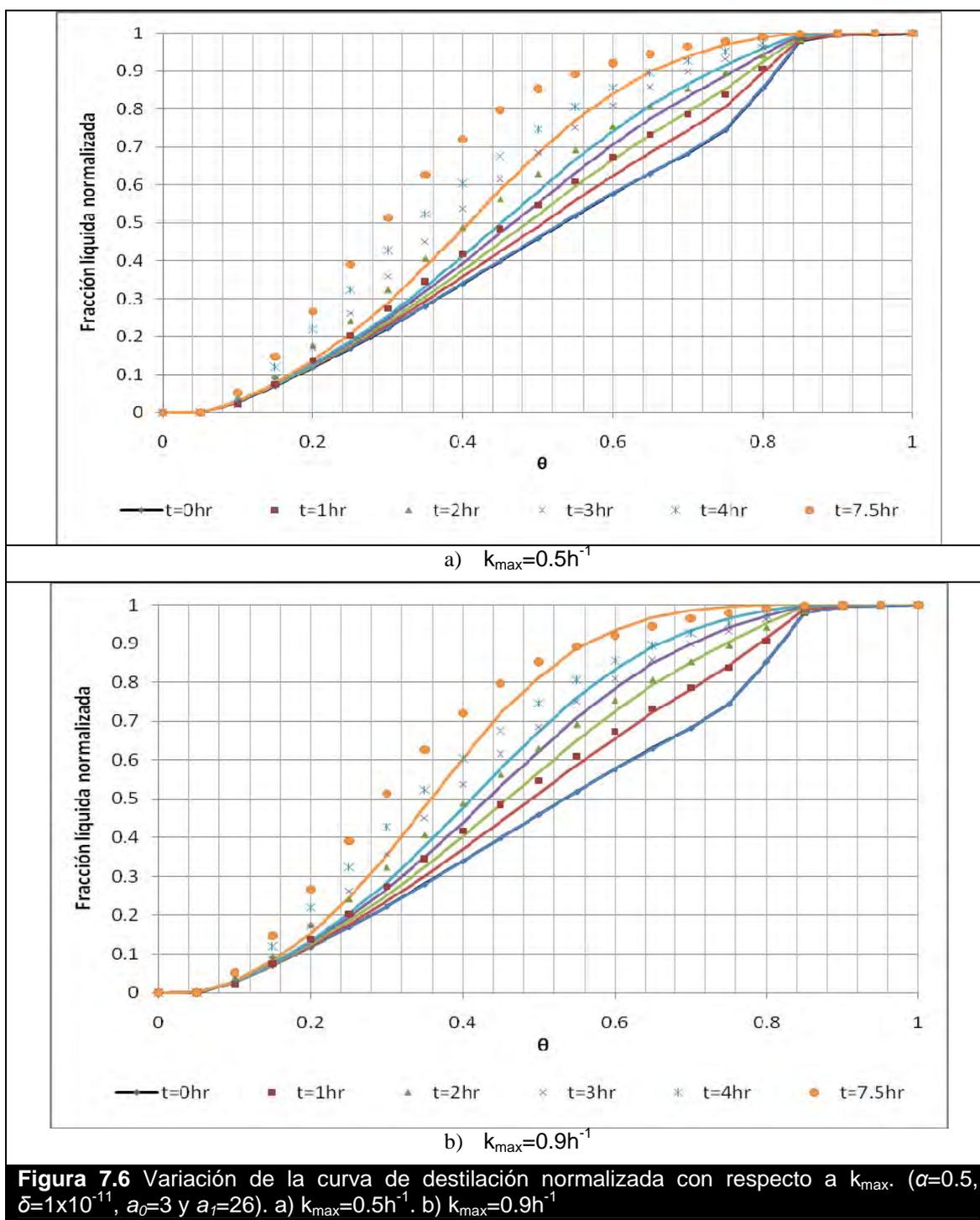
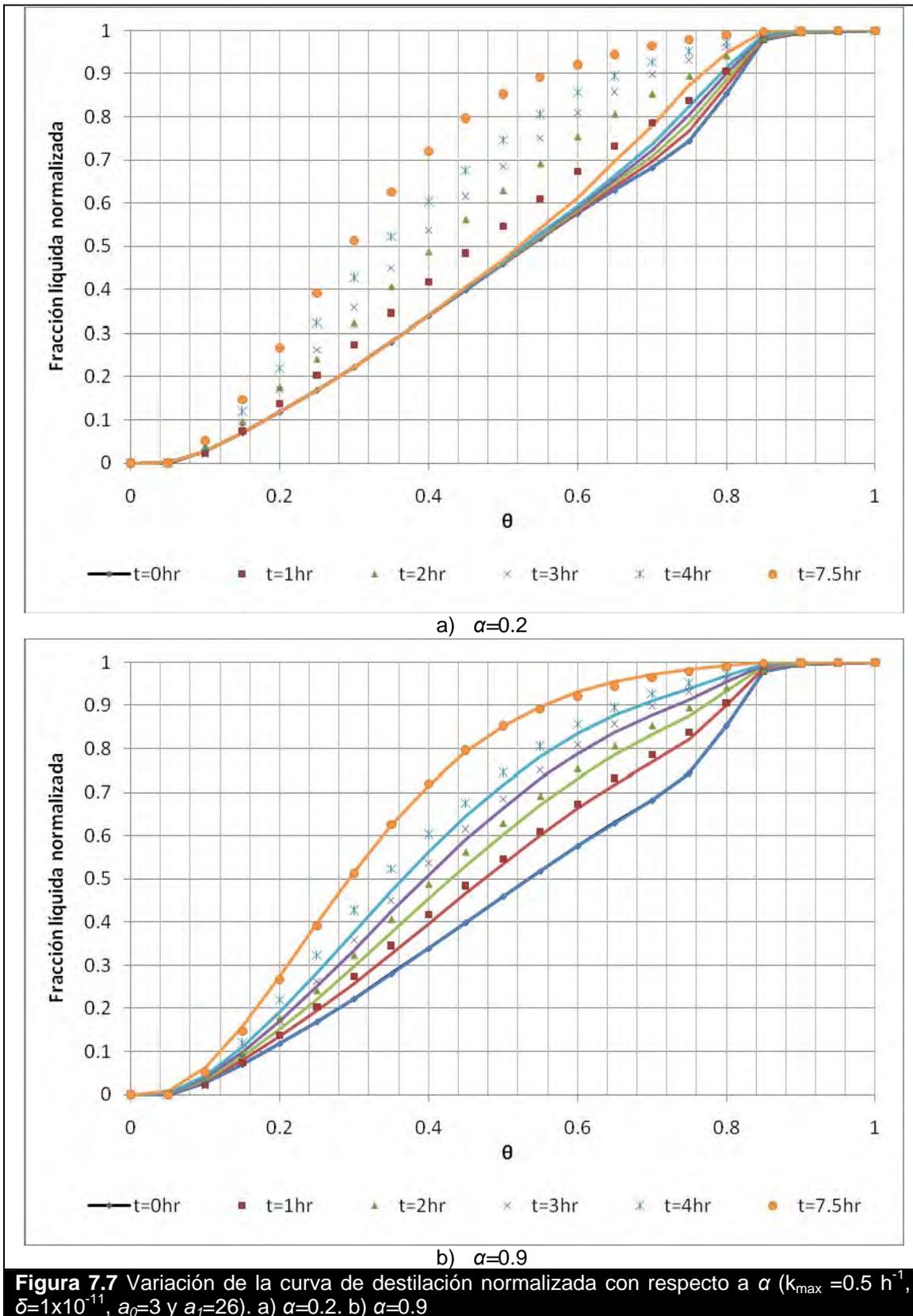


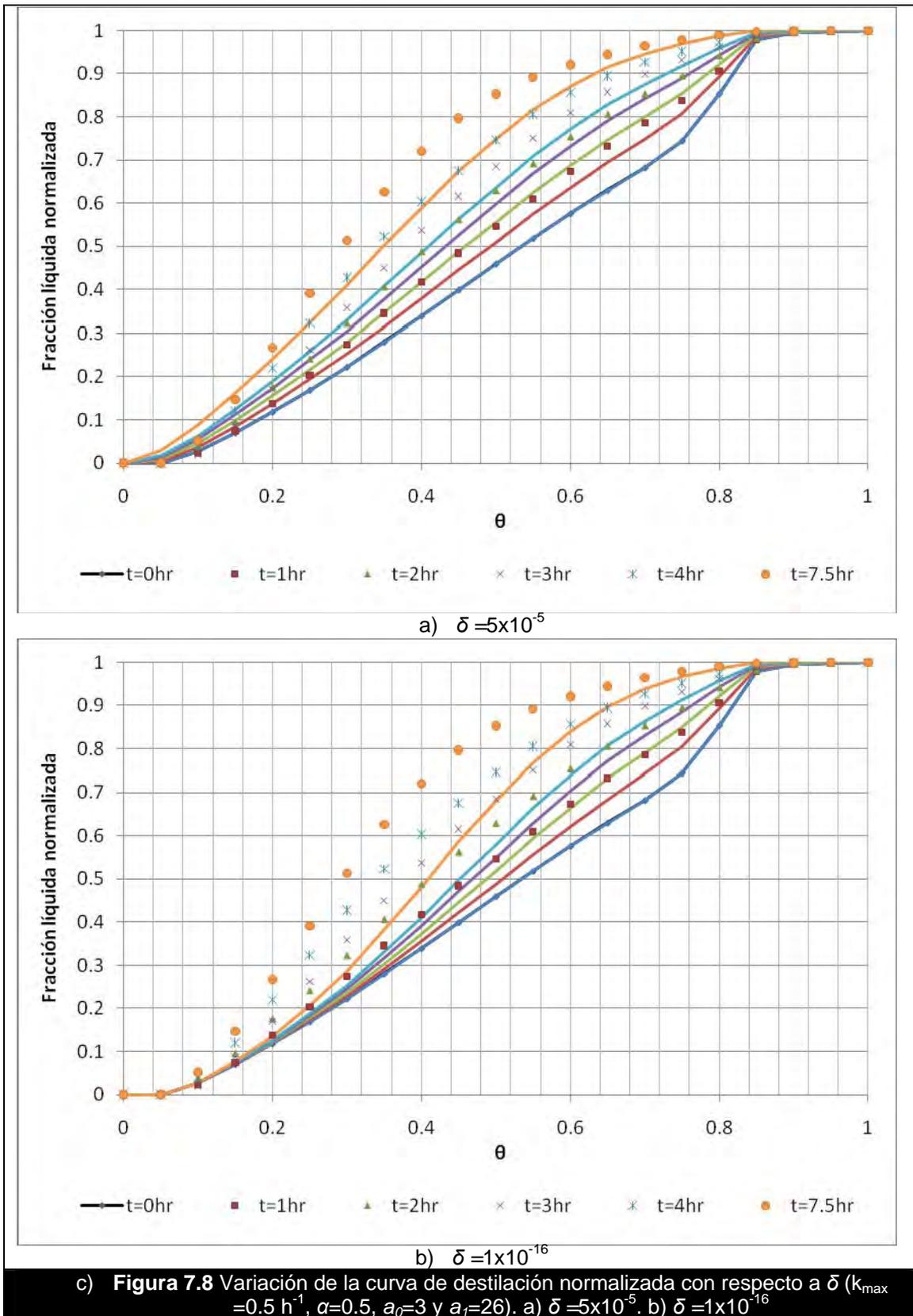
Figura 7.5. Variación de $c(k,0)$ con respecto k_{max} con $\alpha=0.5$

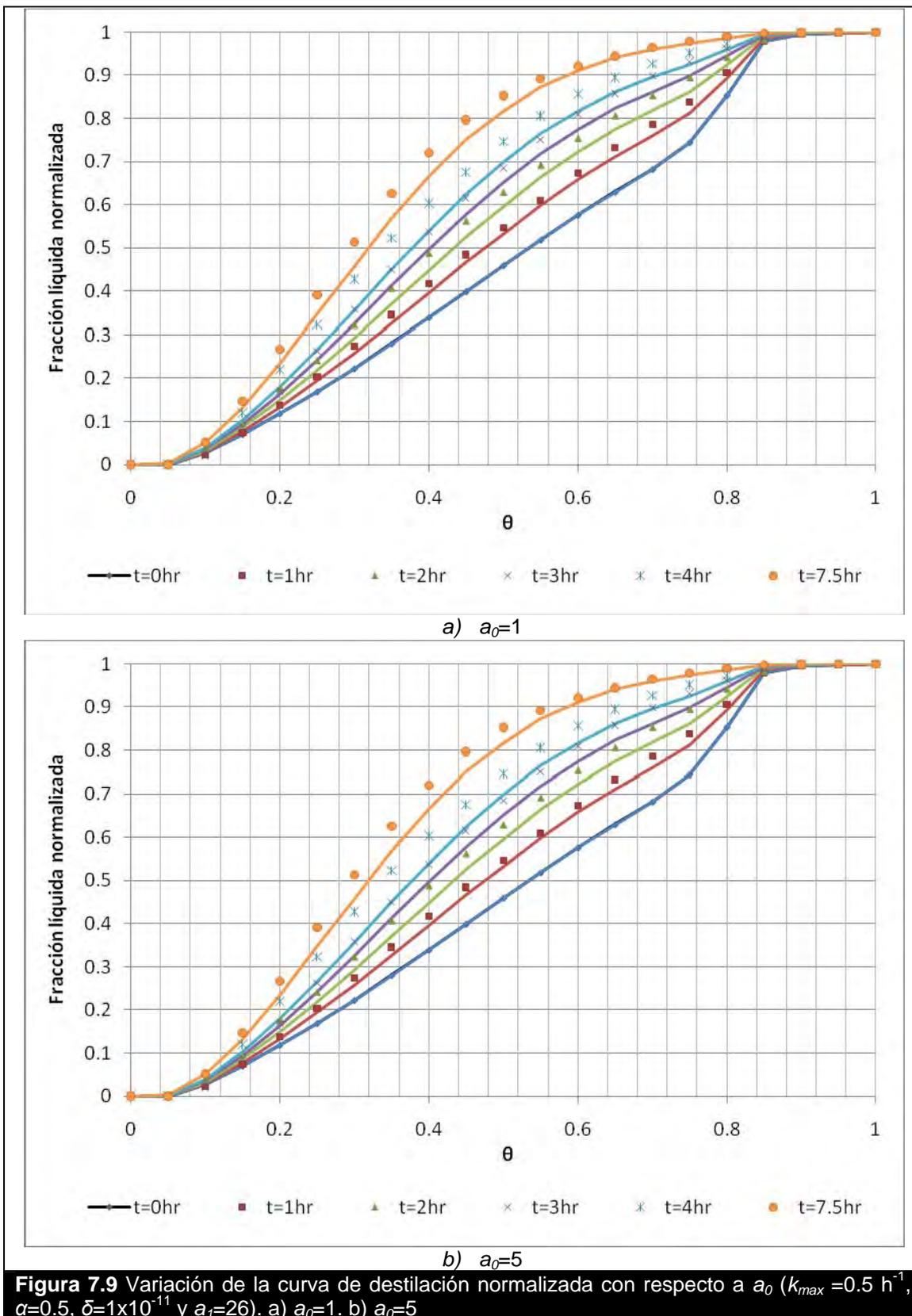
7.2.2 Sensibilidad en el problema de optimización de concentración a cualquier tiempo

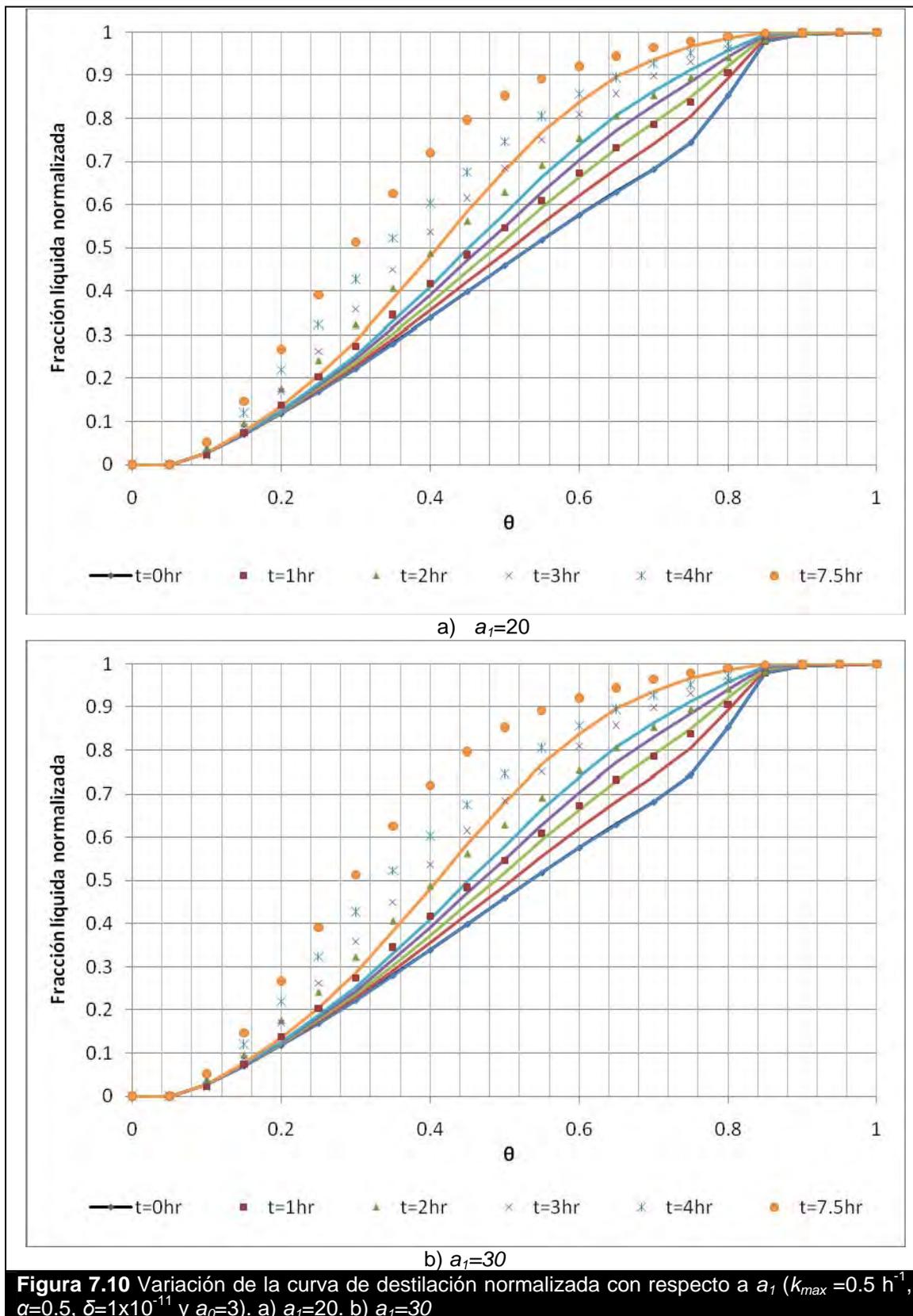
En las figuras 7.6, 7.7, 7.8, 7.9 y 7.10 se muestran las curvas de destilación normalizadas para distintos tiempos, variando diferentes parámetros. En cada grafica se varió un parámetro tomando los parámetros restantes como constantes. Note que a diferencia de las concentraciones continuas iniciales, las concentraciones para los productos de reacción a partir del modelo son altamente sensibles a la variación de los parámetros.











De las figuras se puede concluir que

- Al aumentar el valor de k_{max} se incrementa la fracción normalizada de líquido para un tiempo y una temperatura adimensional dados.

- Al aumentar el calor de α se incrementa la fracción normalizada de líquido para un tiempo y temperatura adimensional dados.
- Las fracciones normalizadas son más sensibles a las variaciones de α , que en las variaciones de k_{max} .
- El incremento en las fracciones ligeras normalizadas es proporcional al valor de los parámetros α y k_{max} , siendo más sensible al valor de α .
- Las fracciones normalizadas son prácticamente invariantes con respecto a valor de los parámetros a_0 y a_1
- Las fracciones normalizadas ligeras son más sensibles que las fracciones pesadas a la variación del parámetro δ .

7.3 Optimización de los parámetros del modelo

Los parámetros obtenidos con el mínimo error se indican en la tabla 7.2. El gradiente y matriz Hessiana se presentan en la tabla 7.3, los cuales están definidos como:

$$\nabla S = \left(\frac{\partial S}{\partial k_{max}}, \frac{\partial S}{\partial \alpha}, \frac{\partial S}{\partial \delta}, \frac{\partial S}{\partial a_0}, \frac{\partial S}{\partial a_1} \right), \quad (7.2)$$

$$\underline{\underline{H}} = \begin{pmatrix} \frac{\partial^2 S}{\partial k_{max}^2} & \frac{\partial^2 S}{\partial k_{max} \partial \alpha} & \frac{\partial^2 S}{\partial k_{max} \partial \delta} & \frac{\partial^2 S}{\partial k_{max} \partial a_0} & \frac{\partial^2 S}{\partial k_{max} \partial a_1} \\ \frac{\partial^2 S}{\partial \alpha \partial k_{max}} & \frac{\partial^2 S}{\partial \alpha^2} & \frac{\partial^2 S}{\partial \alpha \partial \delta} & \frac{\partial^2 S}{\partial \alpha \partial a_0} & \frac{\partial^2 S}{\partial \alpha \partial a_1} \\ \frac{\partial^2 S}{\partial \delta \partial k_{max}} & \frac{\partial^2 S}{\partial \delta \partial \alpha} & \frac{\partial^2 S}{\partial \delta^2} & \frac{\partial^2 S}{\partial \delta \partial a_0} & \frac{\partial^2 S}{\partial \delta \partial a_1} \\ \frac{\partial^2 S}{\partial a_0 \partial k_{max}} & \frac{\partial^2 S}{\partial a_0 \partial \alpha} & \frac{\partial^2 S}{\partial a_0 \partial \delta} & \frac{\partial^2 S}{\partial a_0^2} & \frac{\partial^2 S}{\partial a_0 \partial a_1} \\ \frac{\partial^2 S}{\partial a_1 \partial k_{max}} & \frac{\partial^2 S}{\partial a_1 \partial \alpha} & \frac{\partial^2 S}{\partial a_1 \partial \delta} & \frac{\partial^2 S}{\partial a_1 \partial a_0} & \frac{\partial^2 S}{\partial a_1^2} \end{pmatrix}, \quad (7.3)$$

donde S es la suma de los cuadrados de los errores entre la concentración discreta experimental $c_{j,i}^E(t_i)$ y la concentración discreta obtenida con el modelo $c_{j,i}^M(t_i)$, definida por

$$S = \sum_{j=1}^N \sum_{i=1}^n (c_{j,i}^E(t_i) - c_{j,i}^M(t_i))^2 \quad (7.4)$$

Tabla 7.2 Parámetros de ajuste para el crudo maya.	
k_{max} (h^{-1})	0.7462
α	0.7186
δ	7.7672E-6
a_0	3.0784
a_1	26.1330
Suma de los cuadrados del error	0.007136

CAPITULO 7. RESULTADOS DEL MODELO

Tabla 7.3 Matriz Hessiana y Gradiente para la suma de los cuadrados del error					
Matriz Hessiana					
	1	2	3	4	5
1	1.76E+04	2.37E+03	-2.19E+05	-2.42E+03	-4.88E+02
2	2.37E+03	3.88E+02	-7.23E+04	-2.92E+02	-6.36E+01
3	-2.19E+05	-7.23E+04	3.91E+08	2.04E+04	5.13E+02
4	-2.42E+03	-2.92E+02	2.04E+04	3.49E+02	6.86E+01
5	-4.88E+02	-6.36E+01	5.13E+02	6.86E+01	1.45E+01
Gradiente					
	1	2	3	4	5
1	0.01146	0.002371	60.8864	0.001047	3.6110E-05

En la tabla 7.4 se da las concentraciones discretas experimentales y obtenidas con el modelo, y en las figuras 7.11 y 7.12 se muestran gráficamente dichos resultados para la fracción normalizada y la fracción real respectivamente. La fracción del líquido está definida como:

$$X_r = 1 - \frac{M}{M(0)}. \quad (7.5)$$

Las masas iniciales para todos los tiempos se reportan en la tabla 7.5.

Tabla 7.4 Concentraciones discretas experimentales y calculadas														
θ	0hr		1hr		2hr		3hr		4hr		7.5hr		11.5hr	
	c^E	c^M												
0	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000
0.05	0.0001	0.0000	0.0001	0.0020	0.0002	0.0039	0.0001	0.0058	0.0003	0.0076	0.0002	0.0141	0.0216	0.0001
0.1	0.0271	0.0277	0.0230	0.0304	0.0396	0.0332	0.0211	0.0361	0.0380	0.0393	0.0516	0.0517	0.0689	0.0455
0.15	0.0431	0.0422	0.0510	0.0471	0.0559	0.0525	0.0660	0.0582	0.0820	0.0645	0.0952	0.0894	0.1222	0.1084
0.2	0.0482	0.0493	0.0628	0.0557	0.0811	0.0628	0.0838	0.0708	0.0990	0.0794	0.1198	0.1126	0.1508	0.1530
0.25	0.0506	0.0492	0.0673	0.0587	0.0646	0.0691	0.0918	0.0800	0.1042	0.0911	0.1253	0.1280	0.1593	0.1442
0.3	0.0534	0.0546	0.0699	0.0652	0.0819	0.0764	0.0949	0.0876	0.1041	0.0984	0.1214	0.1280	0.1420	0.1330
0.35	0.0574	0.0560	0.0716	0.0690	0.0837	0.0814	0.0928	0.0926	0.0949	0.1020	0.1125	0.1198	0.1154	0.1116
0.4	0.0593	0.0606	0.0707	0.0727	0.0810	0.0832	0.0871	0.0916	0.0817	0.0975	0.0948	0.1003	0.0827	0.0851
0.45	0.0601	0.0589	0.0679	0.0722	0.0749	0.0819	0.0780	0.0878	0.0718	0.0904	0.0760	0.0808	0.0563	0.0624
0.5	0.0600	0.0613	0.0613	0.0719	0.0668	0.0778	0.0694	0.0795	0.0701	0.0780	0.0559	0.0592	0.0346	0.0428
0.55	0.0592	0.0579	0.0641	0.0687	0.0626	0.0724	0.0656	0.0712	0.0601	0.0667	0.0389	0.0429	0.0208	0.0308
0.6	0.0573	0.0585	0.0639	0.0651	0.0623	0.0644	0.0584	0.0596	0.0498	0.0528	0.0294	0.0281	0.0112	0.0229
0.65	0.0541	0.0526	0.0589	0.0588	0.0520	0.0563	0.0490	0.0497	0.0394	0.0419	0.0238	0.0187	0.0061	0.0181
0.7	0.0523	0.0541	0.0533	0.0533	0.0469	0.0466	0.0401	0.0382	0.0314	0.0301	0.0195	0.0108	0.0028	0.0150
0.75	0.0622	0.0603	0.0526	0.0519	0.0419	0.0412	0.0335	0.0312	0.0249	0.0228	0.0151	0.0066	0.0014	0.0116
0.8	0.1096	0.1116	0.0669	0.0719	0.0460	0.0461	0.0307	0.0295	0.0213	0.0188	0.0110	0.0038	0.0006	0.0082
0.85	0.1252	0.1233	0.0747	0.0728	0.0413	0.0430	0.0264	0.0255	0.0177	0.0150	0.0063	0.0024	0.0003	0.0043
0.9	0.0152	0.0167	0.0162	0.0096	0.0135	0.0055	0.0094	0.0031	0.0079	0.0018	0.0021	0.0002	0.0000	0.0016
0.95	0.0028	0.0023	0.0026	0.0012	0.0021	0.0007	0.0017	0.0004	0.0013	0.0002	0.0007	0.0000	0.0000	0.0008
1	0.0028	0.0028	0.0013	0.0014	0.0017	0.0007	0.0003	0.0004	0.0003	0.0002	0.0006	0.0000	0.0000	0.0003

Tabla 7.5 Masa inicial y final en la destilación simulada por el TGA										
Tiempo	Maya	0hr	1hr	2hr	3hr	4hr	7.5hr	11.5hr	17hr	24hr
Masa inicial (mg)	14.3757	43.2597	52.1945	48.5046	39.8329	43.4982	52.8083	12.6577	41.6037	13.4943
Masa final (mg)	1.49405	4.18405	4.829	3.4545	2.1967	1.29088	1.77603	0.3088	0.6032	0.1715

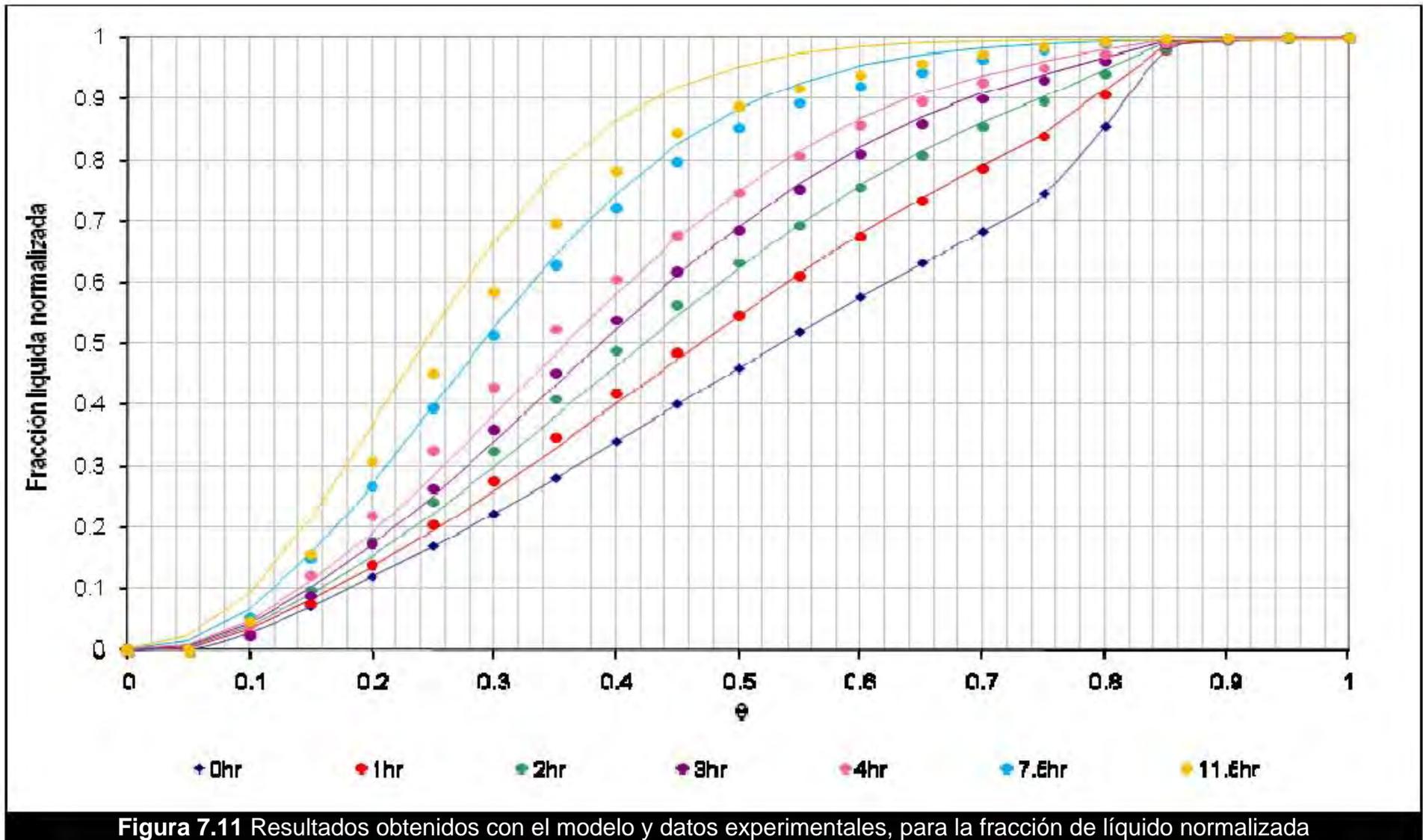
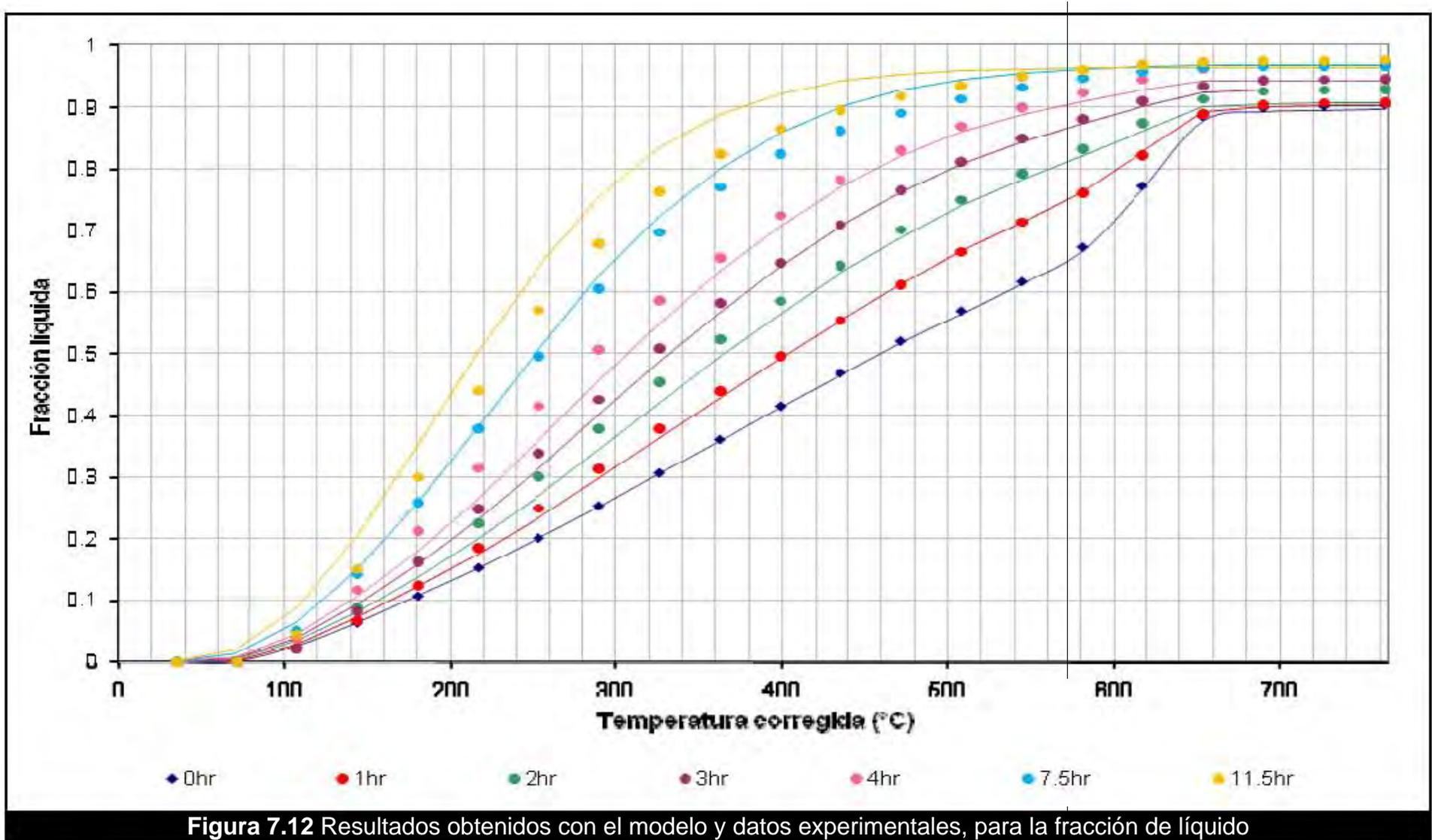


Figura 7.11 Resultados obtenidos con el modelo y datos experimentales, para la fracción de líquido normalizada



CAPITULO 7. RESULTADOS DEL MODELO

Para la obtención de los datos de la fracción líquida que se muestran en la figura 7.12, a partir de los datos normalizados, es necesario conocer las masas iniciales y finales del destilado, de acuerdo a las ecuaciones (7.1) y (7.5). Para cuestiones practicas estos valores no se conocen, pero se puede demostrar que la relación entre la fracción normalizada y la fracción líquida real es:

$$X = \frac{X_r}{1 - RC}, \quad (7.6)$$

donde RC es la fracción de residuos de carbono, la cual puede ser estimada a partir de una ecuación cinética de la forma:

$$\frac{dRC}{dt} = -k_{RC} RC^\beta. \quad (7.7)$$

A partir de un ajuste por mínimos cuadrados, el cual se representa en la figura 7.13, se llega a que el orden de reacción β es 1.6576, y la constante cinética k_{RC} es 1.0385 h^{-1} . Integrando (7.7) y fijando que la fracción de residuos de carbono inicial es RC_0 , se llega a

$$RC = \left[-(1 - \beta)k_{RC}t + RC_0^{1-\beta} \right]^{1/(1-\beta)} \quad (7.8)$$

y con los parámetros cinéticos estimados

$$RC = \left[0.6829 \text{ h}^{-1} t + 0.0967^{-0.66} \right]^{-1/0.66} \quad (7.9)$$

con coeficiente de determinación $r^2=0.9305$.

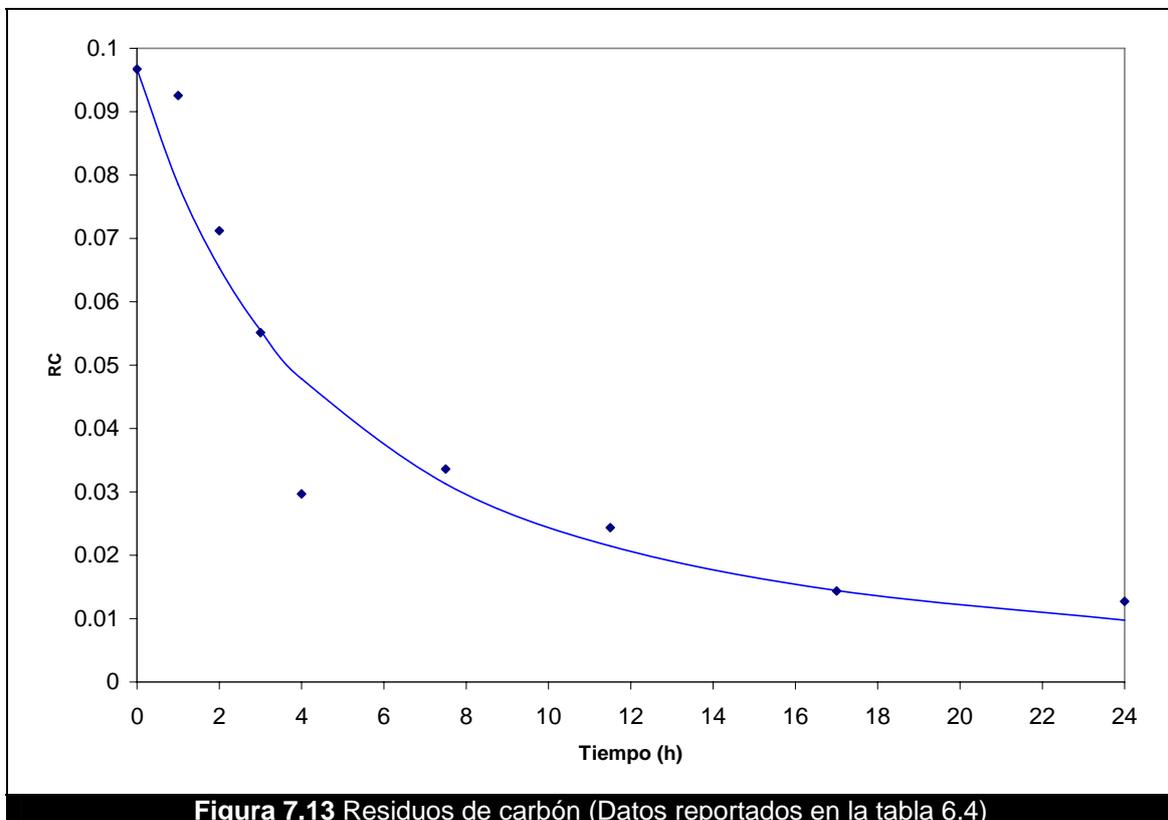
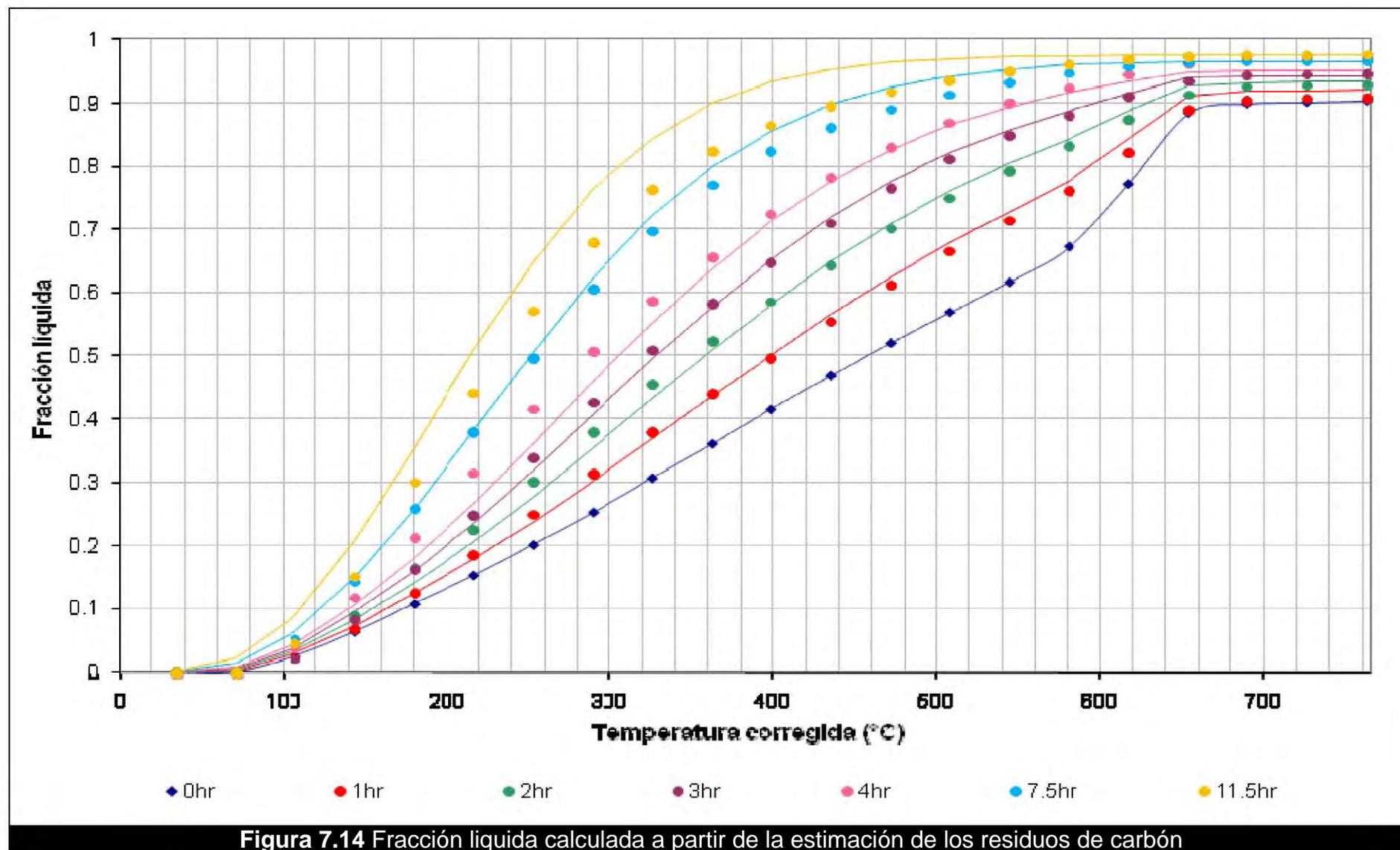


Figura 7.13 Residuos de carbón (Datos reportados en la tabla 6.4)



CAPITULO 7. RESULTADOS DEL MODELO

En la tabla 7.6 se muestran las fracciones normalizadas y reales calculadas a partir de la estimación del residuo de carbono para varios cortes de petróleo de interés a nivel industrial.

Tabla 7.6 Fracciones normalizada y real para algunos cortes de petróleo														
Fracción normalizada experimental y calculada														
Tiempo (h)	0.00		1.00		2.00		3.00		4.00		7.50		11.50	
Fuente	M	E	M	E	M	E	M	E	M	E	M	E	M	E
35-177°C	0.11	0.11	0.13	0.13	0.15	0.16	0.16	0.16	0.18	0.21	0.26	0.26	0.35	0.30
177-204°C	0.15	0.15	0.17	0.18	0.20	0.22	0.22	0.23	0.25	0.29	0.35	0.35	0.47	0.40
204-274°C	0.25	0.25	0.30	0.32	0.34	0.37	0.39	0.41	0.44	0.48	0.59	0.58	0.73	0.66
274-316°C	0.32	0.32	0.38	0.40	0.44	0.46	0.50	0.52	0.55	0.59	0.72	0.69	0.84	0.76
316-343°C	0.37	0.40	0.48	0.48	0.55	0.57	0.61	0.61	0.67	0.68	0.83	0.80	0.92	0.84
343-454°C	0.55	0.55	0.65	0.64	0.73	0.72	0.79	0.78	0.84	0.83	0.94	0.91	0.98	0.93
454-538°C	0.67	0.68	0.78	0.77	0.85	0.85	0.90	0.89	0.93	0.92	0.98	0.96	0.99	0.97
>538°C	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00
Fracción real experimental y calculada a partir de la estimación de los residuos de carbono														
Tiempo (h)	0.00		1.00		2.00		3.00		4.00		7.50		11.50	
Fuente	M	E	M	E	M	E	M	E	M	E	M	E	M	E
RC	0.097	0.097	0.079	0.093	0.066	0.072	0.056	0.055	0.048	0.030	0.032	0.034	0.022	0.024
Fuente	M	E	M	E	M	E	M	E	M	E	M	E	M	E
35-177°C	0.10	0.10	0.12	0.12	0.14	0.15	0.15	0.15	0.17	0.20	0.25	0.25	0.34	0.29
177-204°C	0.14	0.14	0.16	0.16	0.18	0.20	0.21	0.22	0.24	0.28	0.34	0.34	0.46	0.39
204-274°C	0.23	0.23	0.27	0.29	0.32	0.34	0.37	0.39	0.42	0.47	0.57	0.56	0.71	0.64
274-316°C	0.29	0.29	0.35	0.36	0.41	0.43	0.47	0.49	0.53	0.57	0.69	0.67	0.82	0.74
316-343°C	0.33	0.36	0.44	0.44	0.51	0.53	0.58	0.58	0.64	0.66	0.80	0.77	0.90	0.82
343-454°C	0.49	0.50	0.60	0.58	0.68	0.67	0.75	0.74	0.80	0.81	0.91	0.88	0.96	0.91
454-538°C	0.61	0.61	0.72	0.70	0.80	0.79	0.85	0.84	0.89	0.89	0.95	0.93	0.97	0.95
>538°C	0.90	0.90	0.92	0.91	0.93	0.93	0.94	0.94	0.95	0.97	0.97	0.97	0.98	0.98

M: Modelo. E: Experimental

Cómo puede observarse en la tabla 7.6, los valores predichos por la ecuación (7.8) para los residuos de carbono proporcionan una muy buena estimación para la fracción real de compuestos destilados. Para la carga se observa que los valores son prácticamente exactos. También puede concluirse que las concentraciones calculadas de los pseudocomponentes tienden a ser más exactas a medida que los pseudocomponentes se definen en intervalos de temperatura mayores. En cuestiones prácticas los intervalos de temperatura que corresponden a los cortes como la Nafta, Querosina, Gasóleo y otros, son de gran interés. Las fracciones acumuladas estimadas de igual manera presentan un menor error en comparación con las fracciones por pseudocomponente, aunque la función objetivo en el problema de optimización de parámetros está definida en términos de los compuestos en forma no acumulada.

Con el procedimiento anteriormente explicado se ha logrado estimar las curvas de destilación tomando en cuenta la fracción no destilada debido a la formación de residuos de carbono, cosa que no ha sido propuesto en la teoría de mezclas continuas. En la siguiente sección se analizan los resultados arrojados por el modelo y los resultados experimentales utilizando técnicas de inferencia estadística.

7.4 Análisis de regresión

7.4.1 Análisis en los residuales

Muchos de los procedimientos en la inferencia estadística suponen que el error ó residual de la forma:

$$\varepsilon_{j,i} = c_{j,i}^E(t_i) - c_{j,i}^M(t_i), \quad (7.10)$$

es normal. Para comprobar que lo anterior es verdad en la figura 7.15 se proporciona un grafico de residuales o errores definidos a partir de la ecuación (7.10), contra el numero de datos experimentales.

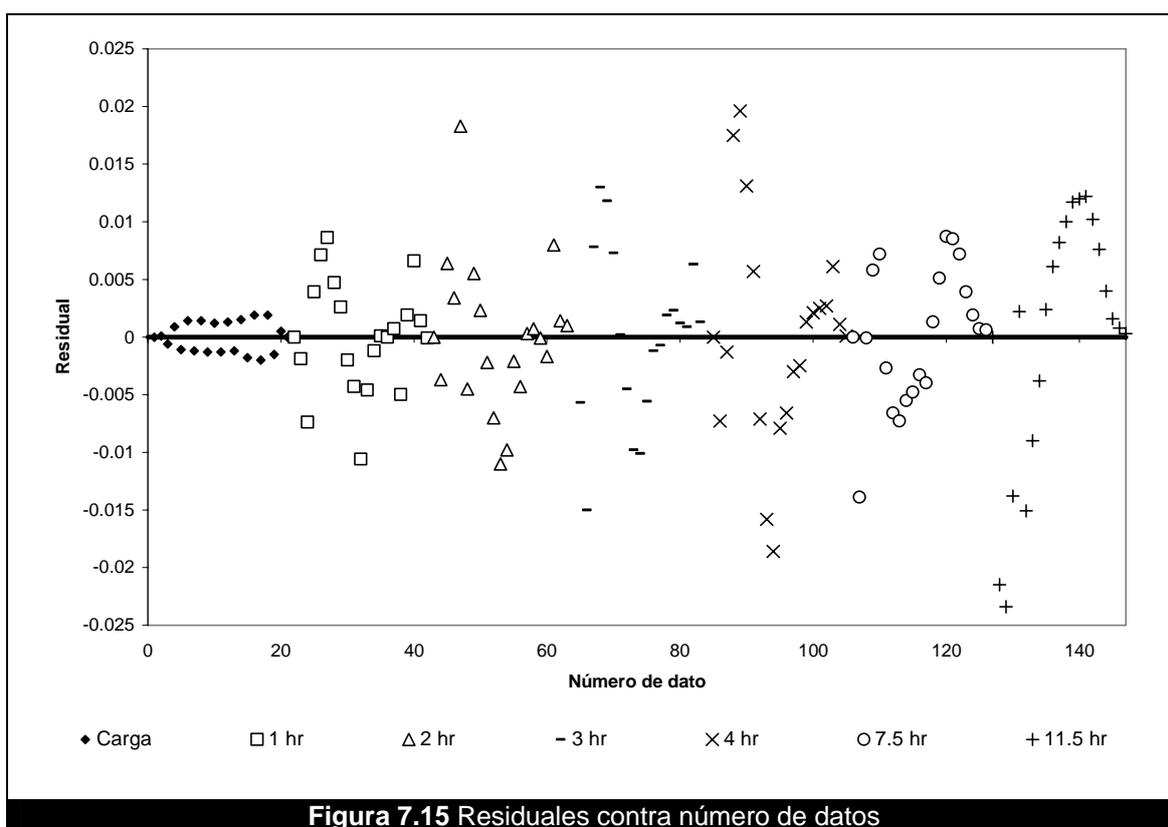


Figura 7.15 Residuales contra número de datos

En la figura 7.15 el número de datos está designado para distinguir entre tiempos de reacción (por ejemplo los primeros 21 datos corresponden a los residuales de la carga, y del dato 22 al 42 corresponden a los residuales de los productos en la primer hora). La numeración se asigna de tal manera que el primer dato para un tiempo dado corresponda a la temperatura adimensional del compuesto más ligero y al incrementar el número de datos se incrementa la temperatura adimensional (por ejemplo el dato 43 corresponde a la temperatura adimensional con valor 0 y el dato 44 a la temperatura adimensional con valor 0.05, para 2 horas de reacción).

En la figura 7.15 se observa una homogeneidad en la distribución de residuales positivos y negativos lo cual indica que el modelo tiene la misma probabilidad de predecir valores subestimados que sobreestimados. Adicionalmente, en la figura 7.16 se muestra un grafico de fracción normalizada experimental

(acumulada) contra fracción normalizada calculada (acumulada), el cual presenta una tendencia central alrededor de una línea con pendiente de 45 grados.

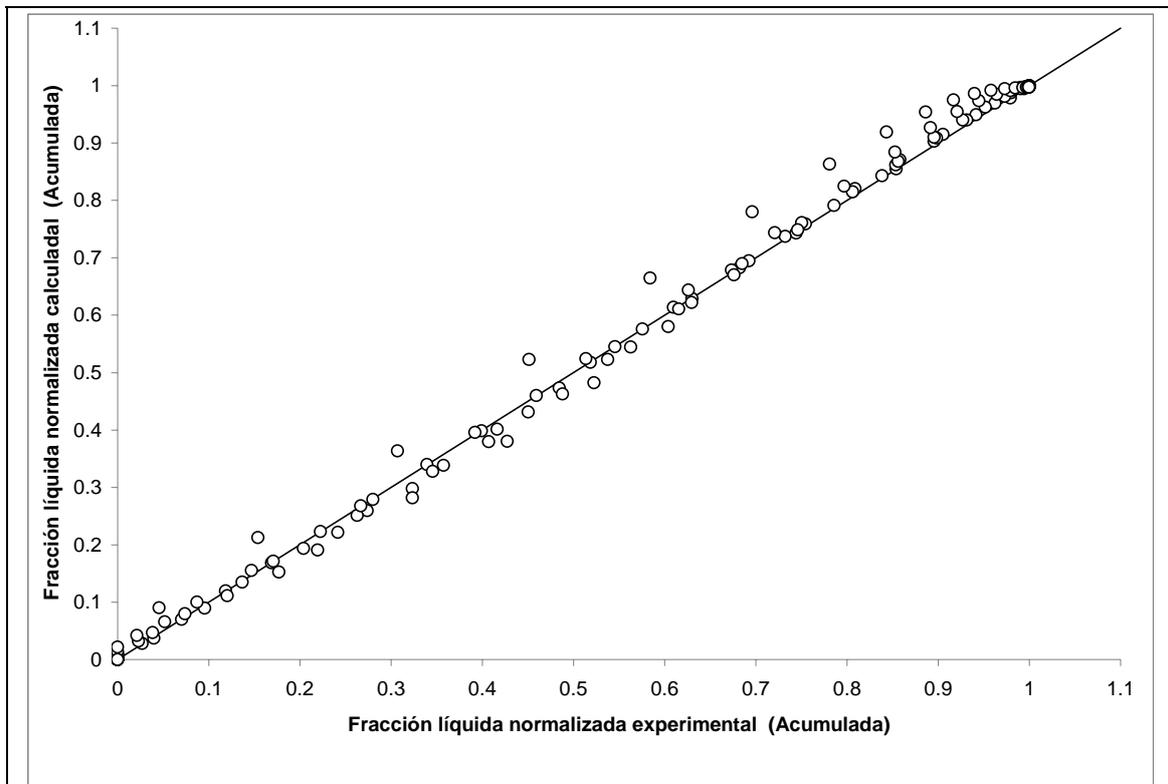


Figura 7.16 Fracción acumulada normalizada experimental contra calculada

7.4.2 Intervalos de confianza

La teoría para el análisis de regresión no lineal está resumida en el apéndice A.6. Dado un conjunto de concentraciones discretas observadas experimentalmente $c_{j,i}^E(t_i)$, con $j=1,2,\dots,N$ y $i=1,2,\dots,n$, donde N es el número de pseudocomponentes tomados y n es el número de observaciones a través del tiempo; para el análisis presentado se tiene $N=21$ y $n=7$ (0, 1, 2, 3, 4, 7.5, 11.5 hr). El modelo de multirespuesta no lineal está dado por

$$c_{j,i}^E(t_i) = c_{j,i}^M(t_i) + \varepsilon_{j,i}, \quad (7.11)$$

donde $c_{j,i}^M(t_i)$ son las concentraciones discretas obtenidas por el modelo matemático implementado y $\varepsilon_{j,i}$ es el elemento $[j,i]$ de la matriz de errores $\underline{\underline{\varepsilon}}$ definida como

$$\varepsilon_{j,i} = c_{j,i}^E(t_i) - c_{j,i}^M(t_i). \quad (7.12)$$

CAPITULO 7. RESULTADOS DEL MODELO

Sea $\hat{x} = [\hat{k}_{\max} \quad \hat{\alpha} \quad \hat{\delta} \quad \hat{a}_0 \quad \hat{a}_1]^T$ el vector de los parámetros de ajuste estimados por el método de mínimos cuadrados, cuyos valores se indican en la tabla 7.2 y sea:

$$S(\hat{x}) = \sum_{j=1}^N \sum_{i=1}^n (c_{j,i}^E(t_i) - c_{j,i}^M(t_i))^2 \quad (7.13)$$

la suma de cuadrados obtenidas con el vector de parámetros \hat{x} ; los cuales son estimaciones del vector de parámetros real $x = [k_{\max} \quad \alpha \quad \delta \quad a_0 \quad a_1]^T$ que minimizan a la suma de cuadrados y la suma de cuadrados del error $S(x)$, respectivamente. Si el error (7.12) sigue una distribución normal multivariable $N(0, \underline{\underline{\Omega}})$ (Saber, 1989), entonces se puede seguir que los verdaderos valores óptimos de los parámetros se encuentran en el intervalo de confianza:

$$\hat{x}_r - t_{\alpha_s/2, \nu} \sqrt{a_{r,r}} \leq x_r \leq \hat{x}_r + t_{\alpha_s/2, \nu} \sqrt{a_{r,r}}, \quad (7.14)$$

$$\underline{a} = 2S(\hat{x}) (\nu \underline{\underline{H}})^{-1} \quad (7.15)$$

donde r es el índice que denota el elemento del vector de parámetros (en este caso $r = 1, 2, 3, 4, 5$), $t_{\alpha_s/2, \nu}$ es la distribución t con un valor de significancia de α_s y $\nu = Nn - p$ grados de libertad, p es el numero de parámetros (en este caso 5); y $\underline{\underline{H}}$ es la matriz Hessiana estimada por \hat{x} . El intervalo de confianza para el error mínimo real es:

$$S(x) \leq S(\hat{x}) + \frac{S(\hat{x})}{Nn - p} p F_{\alpha_s, p, \nu}. \quad (7.16)$$

Los intervalos de confianza para la suma de los cuadrados de los errores y los parámetros de ajuste se presentan en la tabla 7.7. Todos los intervalos de confianza corresponden a un nivel de significancia de 5%.

Tabla 7.7 Intervalos de confianza para la suma de los cuadrados de los errores y parámetros de ajuste.

Datos generales				
$p = 5$	$\alpha_s = 0.05$	$\nu = 142$	$F_{\alpha_s, p, \nu} = 2.2779$	$t_{\alpha_s/2, \nu} = 2.2654$
Intervalo de confianza para la suma de los cuadrados de los errores				
$S(x) \leq 0.008280$				
Intervalo de confianza para los parámetros de ajuste				
Parámetro	Valor del parámetro	$\pm \sqrt{a_{r,r}} t_{\alpha_s/2, \nu}$	Intervalo	
$k_{\max} (h^{-1})$	0.7462	0.004854	$0.7414 \leq k_{\max} \leq 0.7511$	
α	0.7186	0.01299	$0.7056 \leq \alpha \leq 0.7316$	
δ	7.7672×10^{-6}	1.6056×10^{-6}	$6.1616 \times 10^{-6} \leq \delta \leq 9.3728 \times 10^{-6}$	
a_0	3.0784	0.02679	$3.0516 \leq a_0 \leq 3.1052$	

CAPITULO 7. RESULTADOS DEL MODELO

a_1	26.1330	0.03190	$26.1011 \leq a_1 \leq 26.1649$
-------	---------	---------	---------------------------------

El coeficiente de determinación para el modelo está definido como:

$$r^2 = \frac{SSR}{SST} = 1 - \frac{SSE}{SST} \quad (7.17)$$

donde SSE es la suma cuadrática de los errores, SSR es la suma cuadrática debido a la regresión y SST es la suma de cuadrados totales, los cuales están relacionados como:

$$SST = SSR + SSE \quad (7.18)$$

y

$$SST = \sum_{j=1}^N \sum_{i=1}^n (c_{j,i}^E)^2 + \left(\sum_{i=1}^n \sum_{j=1}^m c_{j,i}^E \right)^2 / Nn. \quad (7.19)$$

Debido a que el coeficiente de determinación se incrementa cuando se agregan parámetros al modelo es preferible estimar el coeficiente de determinación ajustado:

$$r_{ajustado}^2 = 1 - \frac{SSE/(Nn - p)}{SST / Nn} = 1 - \left(\frac{Nn}{Nn - p} \right) (1 - r^2). \quad (7.20)$$

En la tabla 7.8 se dan los resultados para ambos coeficientes

Tabla 7.8 Análisis de varianza de la regresión y coeficientes de determinación				
Fuente de variación	Suma de cuadrados	Grados de libertad	Cuadrado medio	F_0
Regresión	$SSR = 0.1955$	$p = 5$	$MSR = 0.03910$	778.30
Error o residual	$SSE = 0.007136$	$Nn - p = 147 - 5$ $Nn - p = 142$	$MSE = 5.0250 \times 10^{-5}$	
Total	$SST = 0.2027$	$Nn = 7 \times 21 = 147$		
Donde MSR es el cuadrado medio de regresión, MSE es el cuadrado medio del residual. $MSR = SSR / p$, $MSE = SSE / (Nn - p)$, $F_0 = MSR / MSE$				
Coeficientes de determinación				
$r^2 = 0.9648$				
$r_{ajustado}^2 = 0.9636$				

Como puede observarse en la tabla 7.8, el 96.48% de la variación de las concentraciones discretas es explicada por el modelo cinético implementado. Adicionalmente, si se comparan los coeficientes de determinación ajustado y no ajustado se observa una pequeña diferencia, lo que es indicativo de que no se han incluido términos en el modelo no significativos.

7.5 Estimación de propiedades y de cantidad líquida total.

En esta sección se presentan modelos para la estimación de la cantidad de líquido, sólido y gas presente en los distintos tiempos. Además se propone un método para la obtención de la gravedad API y la cantidad de azufre total

mediante la técnica de mezclas continuas. Debe señalarse que dentro de la literatura referente a mezclas continuas, no existe información publicada para la estimación de propiedades del petróleo tales como la gravedad API, por lo que se proponen modelos basados en la teoría de mezclas continuas para la estimación de la gravedad API y la cantidad de azufre.

7.5.1 Estimación de la cantidad de azufre a partir del modelo de mezclas continuas

Tomando como base el modelo de mezclas continuas aplicado en este trabajo, se pueden proponer ecuaciones que estimen la cantidad de azufre total en el líquido y los grados API de los productos. Si $s_i(t)$ es la cantidad de azufre en un pseudocomponente (o fracción de petróleo) que está entre la temperatura adimensional de ebullición θ_i y $\theta_i + d\theta$, el azufre total es:

$$S_t(t) = \sum_{i=1}^N s_i(t) . \quad (7.21)$$

El azufre contenido puede ser caracterizado por un coeficiente cinético $k_{s,i}$, si se aplica una transformación de coordenadas de la misma manera que la propuesta por Chou y Ho (1988). Si el Jacobiano de transformación es $D_s(k_s)$ (el cual también puede ser interpretado como una función de distribución de tipo de especies de azufre contenidas en una mezcla compleja de hidrocarburos) y se sigue el procedimiento descrito en la sección 4.4 la concentración continua de azufre $s(k_s, t)$ está relacionada con cantidad de azufre total de la forma:

$$S_t(t) = \int_{k_{s \min}}^{k_{s \max}} s(k_s, t) D(k_s) dk \quad (7.22)$$

donde k_s es la reactividad del compuesto de azufre, $k_{s \min}$ la reactividad del compuesto de azufre contenido en la fracción más ligera y $k_{s \max}$ la reactividad del compuesto de azufre contenido en la fracción más pesada. Se propone que la relación entre coeficiente cinético y temperatura adimensional sea:

$$\ln k_s = \ln k_{s \min} - \sigma \theta \quad (7.23)$$

Donde σ es un parámetro de ajuste. La definición (7.23) cumple que para un compuesto de azufre contenidos en una fracción ligera su reactividad es alta, en cuanto a fracciones pesadas su reactividad disminuye (de acuerdo con lo dicho en el capítulo 2 los compuestos de azufre que se encuentran en las fracciones pesadas, tales como los dibenzotiofenos tienden ser desulfurados con mayor dificultad que compuestos ligeros como los mercaptanos).

A partir de (7.23) el Jacobiano de transformación $D_s(k_s)$ es

$$D_S(k_S) = -N \frac{1}{\sigma k_S} \quad (7.24)$$

en donde N es el numero de pseudocomponentes considerados. La ecuación (7.24) se obtiene de la misma manera que se obtiene el Jacobiano de transformación para los hidrocarburos descrito en la sección 5.1. Nótese que la ecuación (7.24) cumple con las condiciones de normalización descritas en el capítulo 5 (ecuación 5.6). En la ecuación (7.24) el signo negativo implica que la reactividad decae al incrementarse la temperatura de ebullición, se observa que la reactividad es inversamente proporcional al Jacobiano, esto implica que cuando k_S tiende a su valor máximo $k_{S\min}$ (o la reactividad del compuesto más ligero) la cantidad de especies de azufre presentes disminuye. El anterior hecho implica que las fracciones más pesadas contienen mayor cantidad de azufre, cosa que se observa en forma experimental. Al ser sustituida la ecuación (7.24) en (7.22) parecería que se estiman cantidades de azufre negativas, sin embargo hay que recordar que por la definición (7.23) se cumple que $k_{S\min} > k_{S\max}$ (no se debe confundir el significado de estos dos términos, $k_{S\min}$ es la reactividad de azufre en la fracción más ligera y a su vez toma el valor máximo que puede tomar la reactividad, mientras que $k_{S\max}$ es la reactividad de azufre en la fracción más pesada y a su vez toma el valor mínimo que puede tomar la reactividad).

Tomando en consideración que la hidrodesulfuración es irreversible e independiente de la hidrodesintegración, se puede postular la siguiente ecuación cinética:

$$\frac{\partial s(k_S, t)}{\partial t} = -k_S s(k_S, t)^n \quad (7.25)$$

con la condición iniciales de que se cumpla:

$$S_t(0) = \int_{k_{S\min}}^{k_{S\max}} s(k_S, 0) D(k_S) dk \quad (7.26)$$

En (7.25) se supone que el orden de reacción n es el mismo para todos los compuestos de azufre presentes.

Se puede estimar la concentración total en una fracción $\Sigma_i(t)$ como:

$$s_i(t) = \Sigma_i(t) \left(\frac{c_i(t)}{C(t)} \right) = \Sigma_i(t) w_i \quad (7.27)$$

$$\Sigma_i(t) = s_i(t) / w_i \quad (7.28)$$

donde $C(t)$ es la concentración total del hidrocarburo y w_i es la fracción masa de la fracción de petróleo deseada.

7.4.2 Estimación de la gravedad API a partir del modelo de mezclas continuas

Para estimar la gravedad API se define una función de distribución de gravedad API $api_D(k)$ que asigne a cada especie con reactividad k una gravedad API, por lo que la gravedad API de la mezcla puede ser calculada como

$$API(t) = \frac{\int_0^{k_{\max}} api_D(k)c(k,t)D(k)dk}{\int_0^{k_{\max}} c(k,t)D(k)dk} . \quad (7.29)$$

Se propone que la distribución de gravedades API es de forma exponencial de la forma:

$$api_D(k) = \lambda_{API} e^{-\eta k} . \quad (7.30)$$

El signo negativo en (7.30) en el exponente implica que las fracciones pesadas tendrán un menor grado API de acuerdo con la evidencia experimental. A diferencia de la cantidad de azufre, la distribución $api_D(k)$ debe ser invariante con respecto al tiempo, ya que la densidad de un hidrocarburo puro no cambia con respecto a tiempo. El efecto en los cambios que aparecen en el tiempo para una fracción de petróleo se debe a que la composición de la mezcla cambia, pero no cambian las gravedades API de los compuestos que la conforman. La gravedad API de una fracción de petróleo que esta entre las temperaturas θ_{i-1} y θ_{i+1} es:

$$api_i(t) = \frac{\int_{k_{i-1}}^{k_i} api_D(k)c(k,t)D(k)dk}{\int_0^{k_{\max}} c(k,t)D(k)dk} \quad (7.31)$$

por lo que la gravedad API por fracción es:

$$\Pi_i(t) = api_i(t) / w_i \quad (7.32)$$

7.4.3 Parámetros de ajuste para el modelo de cantidad de azufre total y gravedad API

Las ecuaciones (7.24) y (7.25) contienen 3 parámetros de ajuste ($k_{S_{\min}}$, σ y n) para la estimación de la cantidad de azufre, en cuanto a la estimación de la gravedad API la ecuación (7.30) contiene 2 parámetros de ajuste (λ_{API} y η). La obtención de los parámetros que caracterizan al sistema que se quiere modelar implica resolver los problemas de optimización:

$$\text{Minimizar } \sum_{i=1}^n [S_Y^E(t) - S_T^M(t)]^2, \text{ variando } k_{S_{\min}}, \sigma \text{ y } n \quad (7.33)$$

y

$$\text{Minimizar } \sum_{i=1}^n [API^E(t) - API^M(t)]^2, \text{ variando } \lambda_{API} \text{ y } \eta. \quad (7.34)$$

Recordando que los superíndices M y E denotan la propiedad obtenida por el modelo y la propiedad medida experimentalmente. Los problemas de

CAPITULO 7. RESULTADOS DEL MODELO

optimización (7.33) y (7.34) pueden ser definidos de una mejor manera si se conoce la cantidad de azufre total por fracción $\Sigma_i(t_j)$ y la gravedad API por fracción $\Pi_i(t_j)$, estas dos propiedades en cada tiempo de reacción j . Entonces los problemas de optimización son

$$\text{Minimizar } \sum_{j=1}^m \sum_{i=1}^n \left[\Sigma_{i,j}^E - \Sigma_{i,j}^M \right]^2, \text{ variando } k_{S_{\min}}, \sigma \text{ y } n \quad (7.35)$$

$$\text{Minimizar } \sum_{j=1}^m \sum_{i=1}^n \left[\Pi_{i,j}^E - \Pi_{i,j}^M \right]^2, \text{ variando } \lambda_{API} \text{ y } \eta. \quad (7.36)$$

Lamentablemente en el presente estudio no se realizaron determinaciones experimentales de azufre y gravedad API para las diferentes fracciones producidas, por lo que la cantidad de azufre y gravedad API se estiman solamente para la mezcla total de productos.

Las concentraciones de azufre iniciales de la carga fueron estimadas al tomar los datos reportados en la literatura para el crudo Maya de cada corte (ASSAY, Instituto Mexicano del Petróleo, 1995). Para obtener la distribución inicial de azufre en la carga se supuso que el azufre existía en la misma proporción que en el crudo Maya. Si es $S_i^{(Maya)}$ la cantidad de azufre acumulada hasta la fracción i y $S_t^{(Maya)}$ es el azufre total en el crudo Maya respectivamente, se puede estimar la cantidad de azufre acumulado en cada corte para la carga $S_i^{(Carga)}$ como

$$S_i^{(Carga)} = S_i^{(Maya)} \frac{S_t^{(Carga)}}{S_t^{(Maya)}} \quad (7.37)$$

donde $S_t^{(Carga)}$ es la cantidad de azufre total en la carga. En la tabla 7.9 se reportan la cantidad de azufre para el crudo Maya y el estimado para la carga. Cabe recordar que la carga (o tiempo cero de reacción) fue tratada durante dos horas para la activación *in-situ* del catalizador. Sin embargo la cantidad de azufre total no difiere significativamente con el reportado para el crudo Maya en el ASSAY del Instituto Mexicano del Petróleo (1995).

Tabla 7.9 Azufre por fracción para el crudo Maya y carga				
Fracción	%Masa de azufre por fracción ^a	%Masa de destilado para cada corte ^a	Fracción acumulada de azufre en el crudo Maya.	Fracción acumulada de azufre en la carga.
C5-77°C	0.0252	3.19	0.0008	0.0008
71-177	0.17	10.14	0.02	0.02
177-204	0.42	3.20	0.03	0.03
204-274	1.11	8.27	0.12	0.12
274-316	1.92	5.34	0.23	0.22
316-343	2.03	3.40	0.29	0.29
343-454	2.38	14.58	0.64	0.64
454-538	2.98	11.32	0.98	0.98
>538	6.28	40.54	3.53	3.51

a. ASSAY, Instituto Mexicano del Petróleo (1995)

CAPITULO 7. RESULTADOS DEL MODELO

Los resultados obtenidos para la carga y productos de la hidrodesintegración se muestran en las tablas 7.10 y 7.11, y figuras 7.17 y 7.18.

Tabla 7.10 Azufre total estimado y experimental					
Tiempo (h)	0	2	4	7.5	11.5
S_Y^E %peso	3.51	2.77	2.60	2.13	2.03
S_Y^M %peso	3.51	2.81	2.51	2.21	2.01
$k_{S \min} = 7.6964h$, $\sigma = 1.2233$ y $n = 3.6363$ Suma de los cuadrados del error = 0.01649 Coeficiente de determinación = 0.9882					

Tabla 7.11 Gravedad API estimado y experimental							
Tiempo (h)	0	1	2	3	4	7.5	11.5
API^E	20.51	21.36	23.96	26.95	29.01	32.99	33.89
API^M	20.43	22.65	24.58	26.28	27.79	31.90	35.12
$\lambda_{API} = 53.4496$ y $\eta = 3.6906h$. Suma de los cuadrados del error = 6.6899 Coeficiente de determinación = 0.9596							

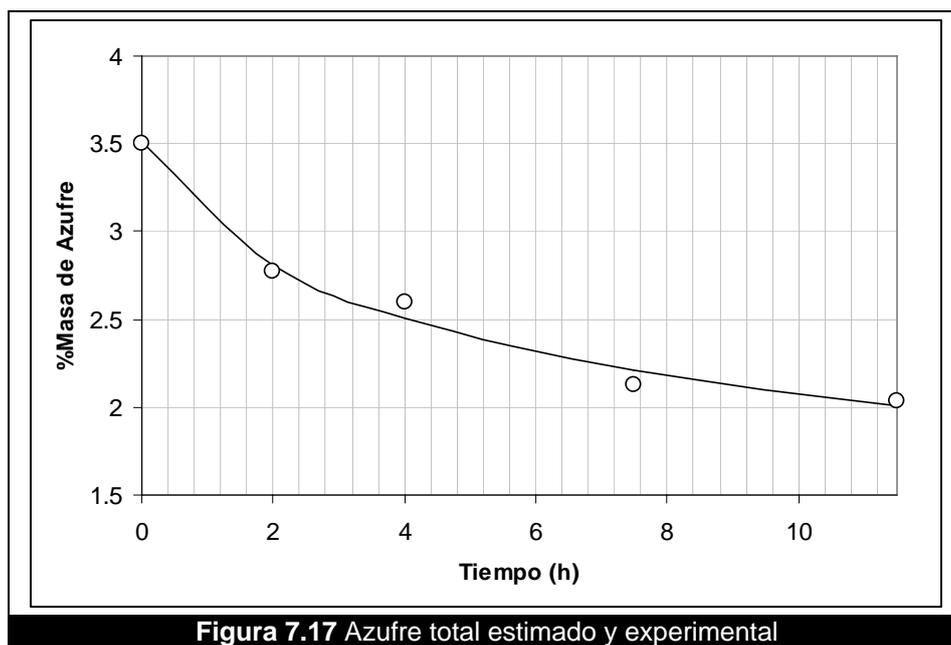


Figura 7.17 Azufre total estimado y experimental

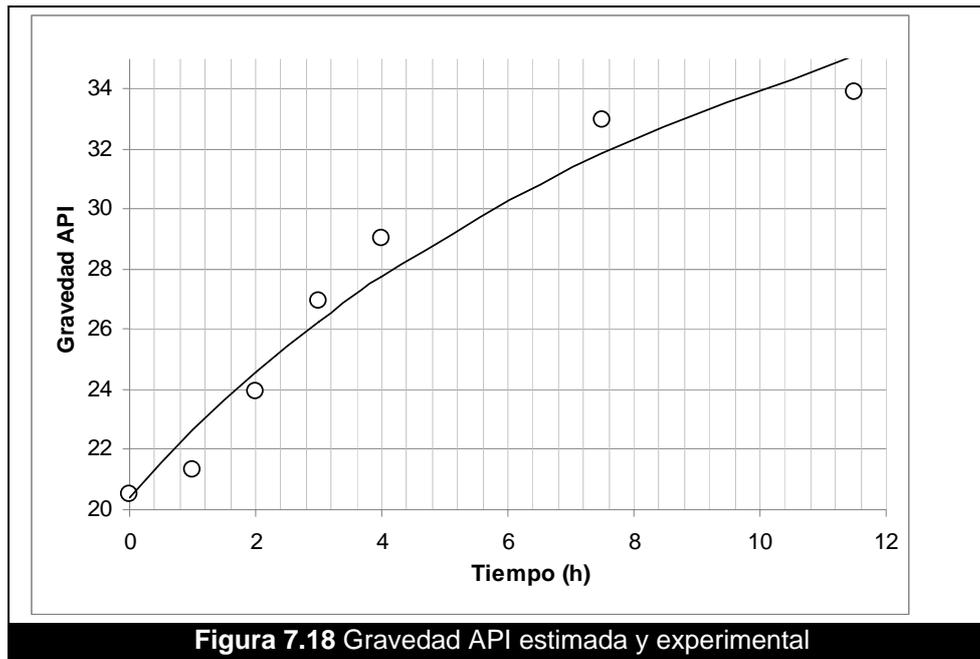


Figura 7.18 Gravedad API estimada y experimental

7.5.4 Estimación de cantidad total de líquido, sólido y gas

Se propuso el siguiente modelo para estimar la cantidad de masa formada para las tres fases:

$$\frac{dL}{dt} = \frac{-k_L(L - L_s)}{(1 + K_L L + K_S S + K_G G)^\gamma} \quad (7.38)$$

$$\frac{dS}{dt} = P_s \frac{k_L(L - L_s)}{(1 + K_L L + K_S S + K_G G)^\gamma} \quad (7.39)$$

$$\frac{dG}{dt} = P_G \frac{k_L(L - L_s)}{(1 + K_L L + K_S S + K_G G)^\gamma} \quad (7.40)$$

En las anteriores ecuaciones los términos corresponden a

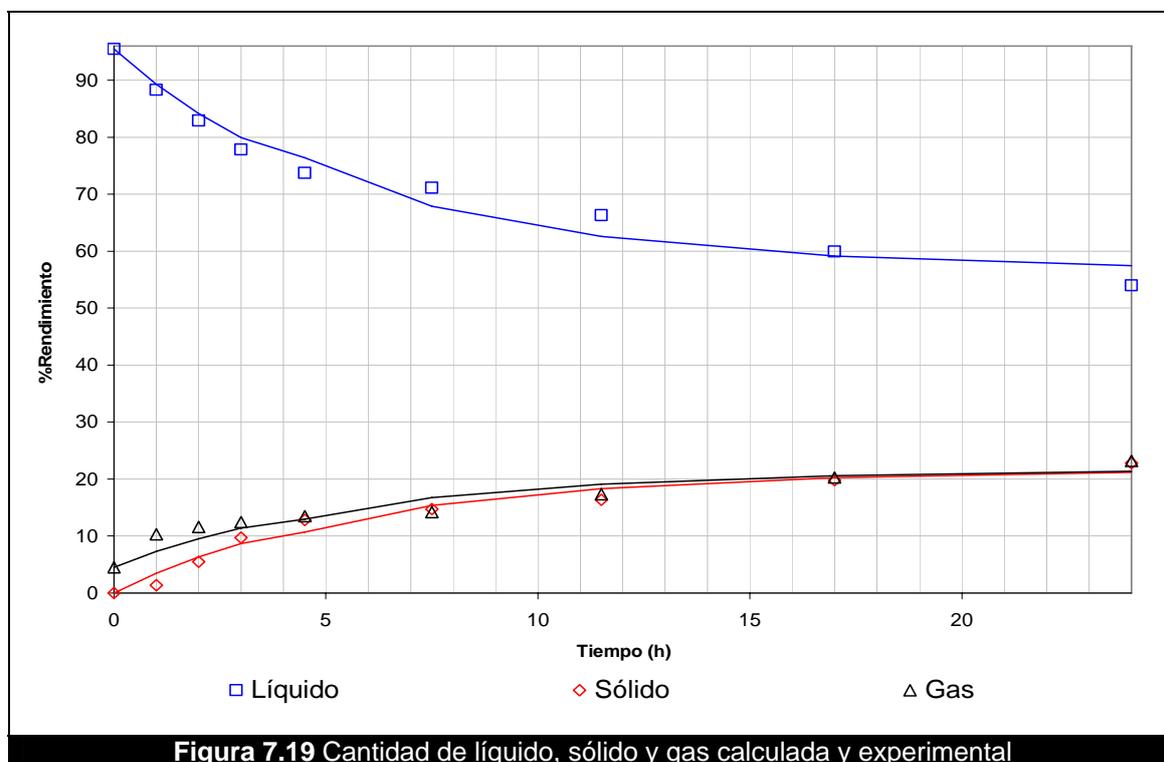
- L porcentaje de líquido (%masa)
- S porcentaje de sólido (%masa)
- G porcentaje de gas (%masa)
- k_L coeficiente cinético (h^{-1})
- K_L , K_S y K_G constantes para el líquido, sólido y gas respectivamente.
- L_s cantidad mínima de líquido.
- P_s y P_G probabilidad de que se forme sólido a partir del líquido y probabilidad de que se forme gas a partir del líquido (dichos parámetros cumplen $P_s + P_L = 1$).
- γ potencia.

Los resultados para el ajuste se muestran en la tabla 7.12 y en la figura 7.19

CAPITULO 7. RESULTADOS DEL MODELO

Tabla 7.12 Cantidad de líquidos sólidos y gases calculado y experimental.						
Tiempo	Calculada			Experimental		
	L (%masa)	S (%masa)	G (%masa)	L (%masa)	S (%masa)	G (%masa)
0.00	95.49	0.00	4.51	95.49	0.00	4.51
1.00	89.26	3.47	7.27	88.32	1.40	10.28
2.00	84.15	6.32	9.54	82.89	5.50	11.61
3.00	79.91	8.68	11.42	77.85	9.70	12.45
4.50	76.37	10.65	12.98	73.73	12.82	13.45
7.50	67.86	15.39	16.75	71.09	14.74	14.17
11.50	62.60	18.32	19.08	66.29	16.36	17.35
17.00	59.16	20.24	20.61	59.94	19.78	20.28
24.00	57.45	21.19	21.37	54.02	22.82	23.16

$k_L = 26.6044h^{-1}$, $K_L = 66.4207$, $K_S = 150.3235$, $K_G = 79.7209$, $P_S = 0.5569$
 $P_G = 0.4431$, $\gamma = 0.569$
 Suma de los cuadrados del error = 95.49101
 Coeficiente de determinación = 0.9962



Las ecuaciones (7.37) son más empíricas que teóricas debido a que no se dedujeron en forma teórica, pero están basadas en leyes cinéticas complejas las cuales se ven involucradas cuando las reacciones se llevan a cabo por más de un paso elemental. Por lo que se puede sugerir que el mecanismo de reacción para los pseudocomponentes (Líquido, Sólido y Gas)



involucra más de una etapa en la reacción. De hecho los mecanismos de hidrodesintegración presentados en los capítulos 2 y 3 presentan más de un paso elemental.

7.6 Conclusiones del modelo matemático

El modelo matemático basado en el concepto de mezclas continuas que ha sido implementado, proporciona un buen ajuste a tiempos cortos de reacción (entre 0 a 7.5hr), el cual estima la cantidad de cortes de petróleo en forma precisa. El análisis de regresión presenta intervalos con 95% de confianza pequeños para la suma de cuadrados del error y los parámetros de ajuste. Esto es indicativo de un buen ajuste del modelo con los datos experimentales.

A tiempos largos el modelo no puede ajustar de forma eficiente debido a la rápida disminución en la velocidad de reacción entre las 11.5 y 24 horas que se ve presente en los datos experimentales, sin embargo la conversión alcanzada a las 11.5 horas (91.48%) es mayor a la conversión que presentan la mayoría de los procesos industriales (90% de conversión, ver tabla 3.14). De hecho la conversión reportada en la literatura va 80% a 95% (Scherzer y Gruia, 1996) con un valor promedio de 87.5%, conversión que es superada a las 7.5 horas de reacción (87.71%). Para tiempos que se encuentran dentro del intervalo de 7.5-11.5 horas las estimaciones son gruesas y se incurre a un error del modelo como máximo 18%, sin embargo el error del modelo se presenta a mayor medida en las fracciones ligeras. Se ha observado que a tiempos largos en los que se presenta una mayor cantidad de ligeros, el análisis termogravimétrico presenta un mayor error en la medición de los resultados experimentales debido a que existe una evaporación rápida de ligeros, la cual evita la medición exacta de la masa inicial en la destilación simulada. Las variaciones en la medición (como caso máximo se ha observado una variación del 18.15%, ver tabla 6.5) por lo que son comparables con el error presentado por el modelo de implementado para el intervalo de tiempo de 7.5-11.5 horas. Para tiempos mayores (11.5-24 horas) los errores del modelo matemático implementado se incrementan en forma significativa. A pesar de lo anterior se ha determinado experimentalmente (de acuerdo a las conclusiones realizadas en el capítulo 6) que los tiempos de reacción más factibles se encuentran en el intervalo de 4 a 7.5 horas, por lo que no es de interés la simulación de tiempos largos de reacción tales como 24 horas.

El modelo de mezclas continuas puede predecir el perfil de concentraciones en el líquido adecuadamente hasta 11.5 horas de reacción, aunque no incluya la formación de sólidos debido principalmente a la precipitación de asfaltenos. El modelo de mezclas continuas solamente puede predecir la distribución de las fracciones líquidas presentes en el líquido, fracciones líquidas que sólo pueden ser destiladas (la cual no incluye a la fracción líquida que se carboniza). Por lo que se desarrolló un modelo capaz de estimar la cantidad de residuos de carbono y de esta manera complementar al modelo de mezclas continuas

La formación de sedimentos puede ser la principal razón por la que el modelo de mezclas continuas estima una gran cantidad de ligeros a tiempos

largos ya que considera que las fracciones pesadas solo forman fracciones más ligeras. Para estimar la cantidad de sólidos, líquidos y gases formados y que no puede determinar el modelo de mezclas continuas, se propuso un modelo que predice las cantidades de líquido, sólido y gas formados a lo largo de la reacción, y de esta manera complementar al modelo de mezclas continuas.

Se ha logrado a su vez la estimación de la cantidad de azufre y de grados API a lo largo del tiempo de reacción, lo cual permite predecir la calidad presentada en los productos. La estimación de estas variables de enorme interés para la industria de la refinación del petróleo no sea había realizado con anterioridad a partir del método de mezclas continuas.

De hecho, también es posible implementar procedimientos similares para predecir la viscosidad del líquido producto y de las diferentes fracciones producidas. Sin embargo, la estimación de propiedades no se limita a las anteriores mencionadas, si no que pueden seguirse procedimientos para la estimación de la desmetalización y desnitrógenación entre otras. Por lo que la teoría de mezclas continuas es una herramienta poderosa que permite calcular propiedades globales, así como propiedades por fracción de producto.

En el próximo capítulo se presenta las conclusiones generales de este trabajo, las cuales incluyen las conclusiones más importantes de los capítulos 6 y 7. El objetivo del capítulo 8 es conjuntar y reportar las conclusiones obtenidas en forma global del presente trabajo. El capítulo 8 tiene un carácter general y es complementado con el análisis de resultados y las conclusiones hechas en este capítulo y el capítulo 6.

CAPITULO 8

Conclusiones Generales

El petróleo mexicano ligero ha sido explotado en forma excesiva y en la actualidad el crudo pesado constituye la mayor parte de las reservas existentes tanto en México como en el mundo. Adicionalmente, en el 2004 México alcanzó el cenit en la producción de petróleo, lo cual implica la disminución de las reservas de petróleo mexicanas. Debido a lo anterior, es necesario diseñar procesos en los cuales se mejore la calidad del crudo pesado para obtener la mayor remuneración económica posible. Una descripción completa del comportamiento químico del crudo mexicano, permitiría el diseño de un proceso propio para el tratamiento del crudo Maya.

En este trabajo se realizaron experimentos de hidrodésintegración de crudo Maya en sistemas de lecho disperso y se desarrolló e implementó un modelo cinético basado en el concepto de mezclas continuas para describir los cambios en la composición líquida a lo largo del tiempo de reacción. Con el modelo desarrollado se puede predecir la cantidad de líquido, sólido y gas formados, la cantidad total de azufre presente en el líquido y la gravedad API de los productos líquidos a lo largo del tiempo de reacción, a las condiciones experimentales a las cuales se trabajó, es decir, temperatura de 400°C, cantidad de hidrogeno inicial de 1000 psi contenidas en un volumen de 2 L, a condiciones ambiente, y empleando como catalizador Mo_2S en concentraciones de 1000 ppm de Mo. Del análisis de los resultados experimentales y al análisis hecho con el modelo propuesto, se derivan las siguientes conclusiones:

- La hidrodésintegración del crudo Maya presenta una mayor tendencia a la formación de fracciones ligeras con temperatura de ebullición de 35 a 177 °C (fracción que está constituida por gasolina y naftas ligeras) que a la formación de fracciones líquidas tales como naftas pesadas, gasóleos, querosines y turbosinas.
- Con el catalizador usado, los residuos de vacío (>538 °C) presentaron conversiones de hasta 95.59% alcanzadas a las 24 horas de reacción. Se incrementó la gravedad API de 19.98 °API a 36.61 °API en las 24 horas de reacción, lo cual implica que los productos obtenidos caen en la clasificación de petróleo ligero, el cual es de mayor valor económico. Todos los anteriores cambios muestran que la hidrodésintegración en lechos

dispersos es una opción interesante para el mejoramiento de crudo Maya. De acuerdo a lo anterior, el proceso presentó una gran efectividad, lográndose una hidrodesulfuración del 71.95% a las 24 horas de reacción.

- La mayor selectividad de productos líquidos ligeros con temperatura de ebullición menor a 538 °C, se presenta a conversiones de residuo de vacío entre 81.06% a 87.71% (tiempos de reacción entre 4 y 7.5 horas). Dichas conversiones se encuentran dentro del intervalo reportado para los procesos industriales, los cuales van de 80 a 95%.
- El modelo de mezclas continuas presentado en este trabajo tiene la capacidad de predecir en forma muy precisa las curvas de destilación, medidas en forma experimental en el intervalo de 0 a 7.5 horas de reacción (87.71% de conversión), y su precisión disminuye gradualmente a tiempos de reacción más altos.
- La cantidad de compuestos volátiles en los productos en tiempos de reacción altos no permite la elaboración precisa de las curvas de destilación por lo que no puede estimarse con precisión el error en la predicción del modelo.

Adicionalmente al modelo de mezclas continuas había sido utilizado exclusivamente para estimar curvas de destilación, en este trabajo se proponen modelos complementarios que sirven para predecir los siguientes resultados:

1. **Modelo de la formación de residuos de carbono:** Permite estimar los residuos de carbono y puede ser usado para predecir las curvas de destilación incluyendo los residuos de carbono presentados en una destilación destructiva. Este modelo puede ser usado para el intervalo de 0 a 7.5 horas de reacción, proporcionando estimaciones muy precisas de las curvas de destilación y los residuos de carbono.
2. **Modelo de formación de sólidos, líquidos y gases:** Debido a que el modelo de mezclas continuas no puede determinar la cantidad de sólido y gas formado, este modelo es útil para predecir la masa total de las fracciones líquidas y el rendimiento sólido, líquido y gas. Este modelo permite pronosticar la cantidad de sólidos, líquidos y gases, con gran precisión en intervalo de 0 a 24 horas de reacción.
3. **Modelo de gravedad API basado en mezclas continuas:** Este modelo permite la estimación de la gravedad API, y de esta manera pronosticar la calidad del producto a lo largo de la reacción. El modelo predice la gravedad API hasta 11.5 horas de reacción.
4. **Modelo de cantidad de azufre total basado en mezclas continuas:** Modelo que permite determinar la cantidad de azufre total, uno de los indicativos en la calidad del crudo. Este modelo permite estimar la cantidad de azufre total con gran precisión hasta tiempos de reacción de 11.5 horas.

Mediante el uso de los modelos anteriormente descritos es posible pronosticar la calidad del crudo así como la cantidad de las fracciones producidas. Con esto es posible determinar el valor económico de los productos. La estimación de la gravedad API y la cantidad de azufre total, permite el cálculo del costo del crudo. La estimación de la cantidad de productos destilables puede determinar el valor económico de los productos fraccionados. Por lo tanto el modelo permite la estimación del valor agregado del crudo y productos, así como el comportamiento químico del sistema.

A lo largo de este trabajo se ha logrado:

1. Aportar conocimiento científico muy importante sobre aspectos cinéticos, efectos de condiciones de reacción y composición del catalizador durante el tratamiento del crudo Maya mediante la hidrodeseintegración en reactores de lecho disperso.
2. Describir cualitativamente y cuantitativamente el sistema de reacción, hasta una conversión del 87.71% de residuos de vacío (7.5 horas de reacción).
3. Proporcionar información relevante sobre el efecto del tiempo de reacción en la composición y calidad de los productos obtenidos. Los análisis presentados en este trabajo indican que para el sistema de reacción estudiado, el tiempo de reacción óptimo podría estar entre 4 y 7.5 horas.
4. Modelar el sistema de reacción, estimando las principales propiedades que caracterizan a un crudo de tipo pesado y ligero (curva de destilación, gravedad API y cantidad de azufre).
5. Construir modelos basados en la teoría de mezclas continuas para la estimación de la gravedad API y la cantidad de azufre total, propiedades de enorme interés industrial, y que no habían sido calculadas en trabajos previos a partir del concepto de mezclas continuas, de acuerdo a la revisión bibliográfica revisada durante el desarrollo de la presente tesis.
6. Elaborar modelos que complementan al modelo de mezclas continuas y que son capaces de estimar la distribución de fracciones en el líquido y los residuos de carbono, así como la cantidad de sólidos, líquidos y gases formados.

La importancia de modelos precisos radica en la estimación de propiedades. Existe la posibilidad de aplicar el modelo para el diseño de un proceso propio para el tratamiento de crudo Maya. Partiendo del análisis económico el cual indicaría cual es el intervalo de tiempo con mayor remuneración económica, se puede dimensionar el reactor y equipos de proceso a escala industrial, y eventualmente el diseño de los controladores del proceso y la optimización del proceso. Las curvas de destilación pueden ser usadas para el diseño de torres de destilación, las cuales permiten separar al líquido en fracciones de petróleo. La gravedad API puede ser usada para correlacionar la capacidad calorífica de los productos con los diferentes puntos de operación del reactor. La determinación de la capacidad calorífica permite el dimensionamiento de intercambiadores de calor. De igual manera la predicción de la viscosidad de los productos de reacción permite el diseño del equipo de bombeo.

APENDICE A

Matemática

A.1 Ecuaciones Integro-diferenciales

La ecuación

$$\varphi(x) = f(x) + \lambda \int_a^x K(x,t)\varphi(t)dt \quad (\text{A.1})$$

donde $f(x)$ y $K(x,t)$ son funciones conocidas, $\varphi(x)$ es una función incógnita y λ un parámetro numérico, se llama ecuación integral lineal de Volterra de segunda especie. La función $K(x,t)$ se denomina núcleo de la ecuación de Volterra. Si $f(x) = 0$ la ecuación (A.1) toma la forma

$$\varphi(x) = \lambda \int_a^x K(x,t)\varphi(t)dt \quad (\text{A.2})$$

y se llama ecuación homogénea de Volterra de segunda especie. La ecuación

$$f(x) = \int_a^x K(x,t)\varphi(t)dt \quad (\text{A.3})$$

es la ecuación integral de Volterra de primera especie. La ecuación integral lineal de Fredholm de segunda especie es del tipo

$$\varphi(x) = f(x) + \lambda \int_a^b K(x,t)\varphi(t)dt. \quad (\text{A.4})$$

El núcleo $K(x,t)$ debe estar definido en el cuadrado $\Omega\{a \leq x \leq b, a \leq t \leq b\}$, en el plano (x,t) y es continuo en Ω , o sus discontinuidades son tales que la integral doble

$$\int_a^b \int_a^b |K(x,t)|^2 dxdt \quad (\text{A.5})$$

tiene un valor finito. Los límites de la integral a y b en la ecuación (A.4) pueden ser finitos o infinitos.

Se llama solución de la ecuación integral de Volterra o Fredholm a cualquier función $\varphi(x)$ que al ser sustituida en dicha ecuación, cumpla con la igualdad en el intervalo de integración (Krasnov et al, 1977).

Una ecuación integrodiferencial es una ecuación que contiene derivadas e integrales de una variable dependiente. Se puede clasificar a una ecuación

integro diferencial de la misma manera que a una ecuación diferencial e integral. Por analogía, la ecuación

$$\frac{\partial c(k,t)}{\partial t} = -c(k,t) + \int_a^K p(k,K)KD(K)c(K,t)dK \quad (\text{A.6})$$

puede clasificarse como integrodiferencial parcial lineal de Volterra de segunda especie. La ecuación (A.6) no es una generalización de este tipo de ecuaciones. En el caso de la ecuación (A.6) el término $p(k,K)KD(K)$ es el núcleo de la ecuación y la función incógnita es $c(k,t)$. La solución $c(k,t)$ de (A.6) es aquella función que al ser sustituida cumpla con la igualdad.

A.2 Interpolación lineal

La interpolación es una técnica para la aproximación de funciones complejas o datos tabulados que se rigen por funciones desconocidas, mediante una función simple. La función `inter1` de Matlab realiza la interpolación en una dimensión. Esta función utiliza técnicas polinomiales tal que ajusta los datos tabulados a una función polinomial. Matlab usa cuatro métodos de interpolación (The Mathworks, 2010a) en el comando `inter1`, los cuales son:

1. Interpolación del vecino más cercano.
2. Interpolación lineal
3. Interpolación cúbica segmentaria.
4. Interpolación cúbica de Hermite.

El tiempo de cálculo es importante ya que para resolver la ecuación de Laxminaradimhan se utilizan diversos métodos numéricos que tienen tiempos de cálculo relativamente largos, por lo que en el presente trabajo se utilizó el método de interpolación lineal debido a su sencillez.

La interpolación lineal consiste en ajustar una función lineal diferente entre cada par de datos existentes, e ingresa el valor de la función pertinente a los puntos especificados por la variable k_i . Como se mencionó en el capítulo 5, la regla de interpolación lineal es de la forma.

$$c(k) = c(k_j) \left(\frac{k - k_{i+1}}{k_i - k_{i+1}} \right) + c(k_{j+1}) \left(\frac{k - k_i}{k_{i+1} - k_i} \right), \quad k_i \leq k \leq k_{i+1} \quad (\text{A.7})$$

A.2.1 Ejemplo Interpolación lineal

Considere los siguientes vectores de valores de concentración continuas, temperatura (en °C) y parámetros $k_{\max} = 1.35 \text{ h}^{-1}$, $\alpha = 1.35$.

$$\underline{c} = \begin{bmatrix} 0.0000 \\ 4.3368 \times 10^{-19} \\ 0.0000 \\ 0.0000 \\ 0.0000 \\ 0.0000 \\ 0.43368 \times 10^{-19} \\ 0.0000 \\ 0.0091 \\ 0.0458 \\ 0.0406 \\ 0.0330 \\ 0.0561 \\ 0.1528 \\ 0.1740 \\ 0.1566 \\ 0.1343 \\ 0.0829 \\ 0.0403 \\ 0.0150 \\ 0.0140 \end{bmatrix} \quad \underline{T} = \begin{bmatrix} 35 \\ 60.25 \\ 85.5 \\ 110.75 \\ 136 \\ 161.25 \\ 186.5 \\ 211.75 \\ 237 \\ 262.25 \\ 287.5 \\ 312.75 \\ 338 \\ 363.25 \\ 388.5 \\ 413.75 \\ 439 \\ 464.25 \\ 489.5 \\ 514.75 \\ 540 \end{bmatrix}$$

El vector de temperaturas adimensionales está dado por la expresión

$$\underline{\theta} = \frac{1}{T(h) - T(l)} [\underline{T} - T(l)\underline{e}] \quad (\text{A.13})$$

Donde \underline{e} es un vector con todos sus componentes unitarios, $T(l)$ y $T(h)$ son escalares. Por otro lado, el vector reactividad está dado por

$$\underline{k} = k_{\max} \underline{\theta}^{1/\alpha} \quad (\text{A.14})$$

Considerando que el primero y último elementos del vector \underline{T} corresponden a la temperatura de ebullición del componente más ligero y la temperatura de ebullición del componente más pesado, respectivamente, los vectores de temperatura adimensional y reactividad son

$\underline{\theta} =$	0 0.05 0.10 0.15 0.20 0.25 0.30 0.35 0.40 0.45 0.50 0.55 0.60 0.65 0.70 0.75 0.80 0.85 0.90 0.95 1.00	$\underline{k} =$	0 0.1468 0.2452 0.3312 0.4010 0.4835 0.5534 0.6203 0.6848 0.7472 0.8079 0.8670 0.9247 0.9812 1.0366 1.0910 1.1443 1.1969 1.2486 1.3000 1.3500
------------------------	---	-------------------	---

Si se quiere obtener $c(0.1)$ y $c(1.3250)$

$$c(0.1000) = c(0) \left(\frac{0.1000 - 0.1468}{0 - 0.1468} \right) + c(0.1468) \left(\frac{0.1000 - 0}{0.1468 - 0} \right) = 2.9550 \times 10^{-19}$$

$$c(1.3250) = c(1.3000) \left(\frac{1.3250 - 1.3500}{1.3000 - 1.3500} \right) + c(1.3500) \left(\frac{1.3250 - 1.3000}{1.3500 - 1.3000} \right) = 0.0145$$

En la figura A.1 se muestra gráficamente el resultado para este ejemplo con diferentes métodos de interpolación, note que la variable dependiente es función del tiempo. Las curvas que se muestran en la figura A.1 son a un tiempo dado, esto implica que las curvas mostradas en la figura A.1 varían en el tiempo, ya que las concentraciones cambian con el tiempo (las variaciones temporales obedecen a la ecuación A.6). Como puede verse el comportamiento es muy similar, sin embargo la interpolación lineal tiene ventajas sobre las demás interpolaciones, ya que la formula es simple y el ahorro del tiempo del cálculo es grande a diferencia del método de interpolación segmentaria. El tiempo de cálculo es importante ya que los métodos empleados en el programa desarrollado tienen tiempos de cálculo relativamente largos.

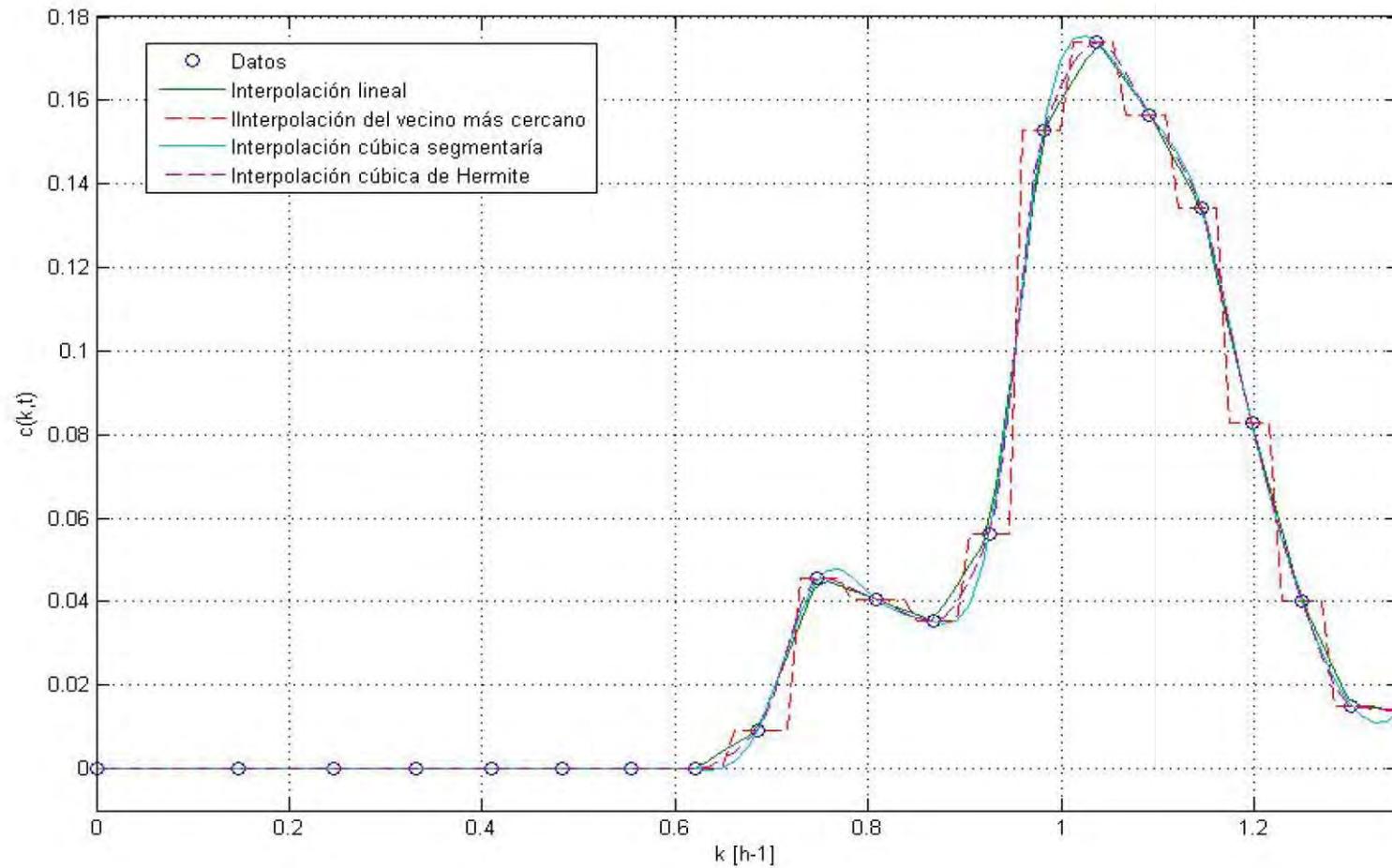


Figura A.1. Diferentes tipos de interpolaciones

A.3 Método recursivo de cuadraturas adaptativas de Gander y Gautschi

A.3.1 Introducción al método de cuadraturas

Sea $I_f = \int_a^b f(x)dx$, en donde el integrando $f(x)$ puede ser aproximado por un polinomio de interpolación. Dado que la aproximación es exacta si el polinomio es de grado infinito, existe un error ε asociado a la aproximación con un polinomio finito

$$\int_a^b f(x)dx = \int_a^b g_n(x)dx + \varepsilon \quad (\text{A.15})$$

y la aproximación queda de la forma

$$Q_n^{(m)}[a,b] = \int_a^b g_n(x)dx \approx \int_a^b f(x)dx \quad (\text{A.16})$$

donde Q se conoce como la regla de cuadratura, n es el grado de exactitud y la m multiplicidad de la regla de cuadratura. El grado denota el grado algebraico de la precisión de la regla de cuadratura. Una regla de cuadratura es de grado n si todas las integrales de todos los polinomios con grado $\leq n$ son aproximados por ésta en forma exacta, pero no para todos los polinomios de grado $n+1$. La multiplicidad se refiere al número de subintervalos igualmente espaciados en el intervalo $[a,b]$ en donde la cuadratura es aplicada. Por lo que la regla de cuadratura puede escribirse como

$$Q_n^{(m)}[a,b] = \sum_{k=1}^m Q_n[a + (k-1)h, a + kh], \quad h = \frac{b-a}{m}. \quad (\text{A.17})$$

Los términos Q_n son los componentes de la regla de cuadratura los cuales están definidos a partir de la combinación lineal del integrando evaluando en los nodos $x_i \in [-1,1], i = 0 \dots n$

$$Q_n[a,b] = \frac{b-a}{2} \sum_{i=1}^n w_i f\left(\frac{a+b}{2} + \frac{b-a}{2} x_i\right). \quad (\text{A.18})$$

La evaluación del integrando es debido a que se realiza un cambio de límites de integración para que la integral tenga como límites de -1 a 1. El término que multiplica a la serie surge de la diferencial del cambio de variable.

El polinomio de interpolación es tal que cumple

$$g_n(x_i) = f(x_i), i = 0,1,2,\dots,n \quad (\text{A.19})$$

y es una combinación lineal de polinomios ortogonales $p_i(x)$

$$g_n(x) = \sum_{i=0}^n f_i(x) p_i(x). \quad (\text{A.20})$$

Integrando (A.20)

$$\int_{-1}^1 g(x)dx = \int_{-1}^1 \sum_{i=0}^n f_i p_i(x_i)dx = \sum_{i=0}^n f_i w_i . \quad (\text{A.21})$$

El peso w_i de la regla de cuadratura queda definido como

$$w_i = \int_{-1}^1 p_i(x)dx . \quad (\text{A.22})$$

Sustituyendo (A.22) en (A.16) se llega a la conocida expresión de cuadraturas en términos del peso w

$$\int_{-1}^1 f(x)dx \approx \sum_{i=0}^n w_i f(x_i) . \quad (\text{A.23})$$

Hay una manera fácil de obtener los valores del peso así como los nodos $x_i \in [-1,1], i = 0 \dots n$. Dado que la aproximación es exacta para todos los polinomios se puede construir el siguiente sistema de ecuaciones

$$\underline{\underline{V}} \cdot \underline{\underline{w}} = \underline{\underline{d}} \quad (\text{A.24})$$

donde el vector $\underline{\underline{w}}$ es el vector de pesos, $\underline{\underline{V}}$ es la matriz de Vandermonde transpuesta

$$\underline{\underline{V}} = \begin{pmatrix} 1 & 1 & 1 & 1 & 1 \\ x_1 & x_2 & \dots & x_{n-1} & x_n \\ x_1^2 & x_2^2 & \dots & x_{n-1}^2 & x_n^2 \\ \dots & \dots & \dots & \dots & \dots \\ x_1^{n-1} & x_2^{n-1} & \dots & x_{n-1}^{n-1} & x_n^{n-1} \end{pmatrix} \quad (\text{A.25})$$

y $\underline{\underline{d}}$ es el vector de integrales de polinomios de grado $\leq n$

$$\underline{\underline{d}} = \left(\int_{-1}^1 dx \quad \int_{-1}^1 x dx \quad \dots \quad \int_{-1}^1 x^{n-2} dx \quad \int_{-1}^1 x^{n-1} dx \right)^T \quad (\text{A.26})$$

A.3.2 Integración adaptativa.

En la integración adaptativa el intervalo $[a, b]$ es dividido en subintervalos $[a_k, b_k]$ tales que

$$\bigcup_k [a_k, b_k] = [a, b] \quad (\text{A.27})$$

y la formula de cuadraturas adaptativa es

$$\sum_k Q_n^{(m)}[a_k, b_k] \approx \int_a^b f(x)dx . \quad (\text{A.28})$$

La división de subintervalos puede ser de forma recursiva donde el tamaño de paso es recalculado. La forma más conveniente de calcular el tamaño de paso es usando un método de extrapolación, es decir a partir de dos aproximaciones de la integral se calcula un error y se corrige el tamaño de paso. El error local ε_k está dado por

$$\varepsilon_k = \left| Q_n[a_k, b_k] - \int_{a_k}^{b_k} f(x) dx \right|. \quad (\text{A.29})$$

La integral en (A.29) es aproximada por alguna otra técnica de integración R_m

$$\varepsilon_k = |Q_n[a_k, b_k] - R_m[a_k, b_k]| \quad (\text{A.30})$$

El error local relativo es

$$\varepsilon_k^{\text{locrel}} = \left| \frac{Q_n[a_k, b_k] - \int_{a_k}^{b_k} f(x) dx}{\int_{a_k}^{b_k} f(x) dx} \right| \quad (\text{A.31})$$

y

$$\varepsilon_k^{\text{locrel}} = \left| \frac{Q_n[a_k, b_k] - R_m[a_k, b_k]}{R_m[a_k, b_k]} \right|. \quad (\text{A.32})$$

La teoría sobre cuadraturas puede encontrarse en Gonnet (2009).

A.3.3 Algoritmo de Gander y Gautschi, para la regla de cuadratura adaptativa recursiva de Lobatto.

Gander y Gautschi (2001) desarrollaron la rutina de cuadratura adaptativa de Lobatto recursiva. Esta rutina utiliza como regla de integración a la cuadratura de Gauss-Lobatto de 4 puntos $L_4[a_k, b_k]$ y como extrapolación a la extensión de Kronrod de 7 puntos $K_7[a_k, b_k]$ para la formula de Gauss-Lobatto. La regla de Gauss-Lobatto es

$$L_n[a, b] = \frac{b-a}{2} \sum_{i=1}^n f\left(\frac{a+b}{2} + \frac{b-a}{2} x_i\right) w_i \quad (\text{A.33})$$

donde los nodos son tales que la derivada del polinomio de Legendre de orden $n-1$ cumple

$$\frac{dP_{n-1}\left(\frac{a+b}{2} + \frac{b-a}{2} x_i\right)}{dx} = 0 \quad (\text{A.34})$$

, y el peso es

$$w_i = \frac{2}{n(n-1)[P_{n-1}(x_i)]^2} \quad (\text{A.35})$$

, con error

$$\varepsilon^L = \frac{n(n-1)^3 2^{2n-1} [(n-2)!]^4}{(2n-1)[(2m-2)!]^3} f^{(2n-2)}(\xi), \quad a < |\xi| < b. \quad (\text{A.36})$$

En la tabla A.1 se da algunos nodos y funciones peso para distintas reglas de cuadratura de Lobatto

Tabla A.1 Algunos nodos y pesos para la regla de cuadratura de Lobatto (Gander y Gautschi, 2001)		
n	x_i	w_i
3	0	$\frac{4}{3}$
	± 1	$\frac{1}{3}$
4	$\pm \frac{1}{\sqrt{5}}$	$\frac{5}{6}$
	± 1	$\frac{1}{6}$
	0	$\frac{32}{45}$
5	$\pm \frac{\sqrt{21}}{7}$	$\frac{49}{90}$
	± 1	$\frac{1}{10}$
	$\sqrt{\frac{1}{21}(7-2\sqrt{7})}$	$\frac{1}{30}(14+\sqrt{7})$
	$\sqrt{\frac{1}{21}(7+2\sqrt{7})}$	$\frac{1}{30}(14-\sqrt{7})$
6	± 1	$\frac{1}{15}$

La extensión de Kronrod está definida como

$$K_{2n+1}[a, b] = \frac{b-a}{2} \sum_{i=1}^{2n+1} f\left(\frac{a+b}{2} + \frac{b-a}{2} \tilde{x}_i\right) \tilde{w}_i, \quad \{x_k\}_{k=1}^n \subset \{\tilde{x}_k\}_{k=1}^{2n+1}$$

$$\tilde{x}_1 < \tilde{x}_2 = x_1 < \tilde{x}_3 < \tilde{x}_4 = x_2 < \dots < \tilde{x}_{2n} = x_n < \tilde{x}_{2n+1} \quad (\text{A.37})$$

El error local para la regla de cuadratura adaptativa de Lobatto recursiva es

$$\varepsilon_k = |K_7[a_k, b_k] - L_4[a_k, b_k]| \quad (\text{A.38})$$

Si la tolerancia está dentro del rango deseado, la aproximación $K_7[a_k, b_k]$ es usada para integrar. Por otra parte, el intervalo se divide en 6 subintervalos entre los nodos de la extensión de Kronrod.

Para presentar el algoritmo Gander y Gautschi se considera la siguiente integral.

$$I_f = \int_a^b f(x)dx$$

1. Evaluar la integral dentro del intervalo $[a_k, b_k]$, en la primera iteración $[a_k, b_k] = [a, b]$

$$c = (a_k + b_k)/2$$

$$h = (a_k - b_k)/2$$

$$L_4[a_k, b_k] = h \left[\frac{1}{6} f(a_k) + \frac{5}{6} f\left(c - \frac{1}{\sqrt{5}}h\right) + \frac{5}{6} f\left(c + \frac{1}{\sqrt{5}}h\right) + \frac{1}{6} f(b_k) \right]$$

$$K_7[a_k, b_k] = h \left[\frac{77}{1470} f(a_k) + \frac{432}{1470} f\left(c - \sqrt{\frac{2}{3}}h\right) + \frac{625}{1470} f\left(c - \frac{1}{\sqrt{5}}h\right) + \frac{672}{1470} f(c) \right. \\ \left. + h \left[\frac{625}{1470} f\left(c + \frac{1}{\sqrt{5}}h\right) + \frac{432}{1470} f\left(c + \sqrt{\frac{2}{3}}h\right) + \frac{77}{1470} f(b_k) \right] \right]$$

2. Si el error está dentro de la tolerancia $\varepsilon_k \leq \text{tolerancia}$, converge y la integral en el intervalo $[a, b]$ es

$$I[a_k, b_k] = K_7[a_k, b_k]$$

e ir al paso 5. En caso contrario ir al paso 3. Si la función fue evaluada en un límite máximo de veces (e.g Matlab tiene como límite 100,000 evaluaciones de la función).

$$I[a_k, b_k] = h(f(a_k) + f(b_k))$$

3. Dividir el intervalo en 6 subintervalos $[a_k, b_k]$

$$\begin{array}{ccc} \left[a_k, c - \sqrt{\frac{2}{3}}h \right], & \left[c - \sqrt{\frac{2}{3}}h, c - \frac{1}{\sqrt{5}}h \right], & \left[c - \frac{1}{\sqrt{5}}h, c \right], \\ \left[c, c + \frac{1}{\sqrt{5}}h \right], & \left[c + \frac{1}{\sqrt{5}}h, c + \sqrt{\frac{2}{3}}h \right], & \left[c + \sqrt{\frac{2}{3}}h, b_k \right] \end{array}$$

4. Hacer para cada intervalo

$[a_k, b_k] = \left[a_k, c - \sqrt{\frac{2}{3}}h \right]$, e ir al paso 1 hasta converger en este intervalo.

$[a_k, b_k] = \left[c - \sqrt{\frac{2}{3}}h, c - \frac{1}{\sqrt{5}}h \right]$, e ir al paso 1 hasta converger en este intervalo.

$[a_k, b_k] = \left[c - \frac{1}{\sqrt{5}}h, c \right]$, e ir al paso 1 hasta converger en este intervalo.

$[a_k, b_k] = \left[c, c + \frac{1}{\sqrt{5}}h \right]$, ir al paso 1 hasta converger en este intervalo.

$[a_k, b_k] = \left[c + \frac{1}{\sqrt{5}}h, c + \sqrt{\frac{2}{3}}h \right]$, ir al paso 1 hasta converger en este intervalo.

$[a_k, b_k] = \left[c + \sqrt{\frac{2}{3}}h, b \right]$, ir al paso 1 hasta converger en este intervalo.

5. La integral se calcula como

$$I_f = \sum_{k=1}^6 K_7[a_k, b_k]$$

A.4 Solución de ecuaciones diferenciales rígidas.

En esta sección se presenta un método de solución para problemas rígidos de valores iniciales de la forma

$$\underline{M}(t) \cdot \underline{y}' = \underline{f}(t, \underline{y}), \quad \underline{y}(t_0) = \underline{y}_0 \quad (\text{A.39})$$

En el intervalo $[t_0, t_f]$, donde la matriz masa $\underline{M}(t)$ es no singular y normalmente esparcida, el problema (A.39) puede escribirse como

$$\underline{y}' = \underline{F}(t, \underline{y}), \quad \underline{y}(t_0) = \underline{y}_0 \quad (\text{A.40})$$

Existe una familia de fórmulas para solucionar problemas rígidos llamadas fórmulas de diferenciación numérica ó NDF por sus siglas en ingles, *numerical differentiation formulation*, (Lawrence, s.a).

A.4.1 Rigidez

Un problema de valor inicial se dice que es rígido si la solución $\underline{y}(t)$ tiene cambios lentos y cambios rápidos. Es posible estudiar las variaciones locales cerca de $t = T$ y determinar si el problema es rígido en el intervalo $[T, t^*]$, donde t^* es extremadamente pequeño. Si la solución de (A.40) en $T + t^*$ se aproxima como

$$\underline{y}(T + t^*) = \underline{y}(T) + \underline{y}^*(t^*) \quad (\text{A.41})$$

Sustituyendo en el problema (A.40)

$$\frac{d\underline{y}(T + t^*)}{dT} = \frac{d\underline{y}(T)}{dT} + \frac{d\underline{y}^*(t^*)}{dT} = \underline{F}(T, \underline{y}(T)) + \frac{d\underline{y}^*(t^*)}{dT} \quad (\text{A.42})$$

Realizando un desarrollo de Taylor para $\frac{d\underline{y}^*(t^*)}{dT}$ de primer orden, se llega a

$$\frac{d\underline{y}^*(t^*)}{dT} = \underline{F}(T, \underline{y}(T)) + \left. \frac{\partial \underline{F}(t, \underline{y})}{\partial t} \right|_{(T, \underline{y}(T))} t^* + \nabla_{\underline{y}} \underline{F}(T, \underline{y}) \Big|_{(T, \underline{y}(T))} \underline{y}^*(t^*). \quad (\text{A.43})$$

Se ha llegado a un nuevo problema a resolver. La matriz Jacobiana $\nabla_{\underline{y}} \underline{F}(T, \underline{y})$ con elementos

$$\nabla_{\underline{y}} \underline{F}(T, \underline{y}) = \begin{pmatrix} \frac{\partial F_1}{\partial y_1} & \frac{\partial F_1}{\partial y_2} & \dots & \frac{\partial F_1}{\partial y_{n-1}} & \frac{\partial F_1}{\partial y_n} \\ \frac{\partial F_2}{\partial y_1} & \frac{\partial F_2}{\partial y_2} & \dots & \frac{\partial F_2}{\partial y_{n-1}} & \frac{\partial F_2}{\partial y_n} \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots & \vdots \\ \frac{\partial F_{n-1}}{\partial y_1} & \frac{\partial F_{n-1}}{\partial y_2} & \dots & \frac{\partial F_{n-1}}{\partial y_{n-1}} & \frac{\partial F_{n-1}}{\partial y_n} \\ \frac{\partial F_n}{\partial y_1} & \frac{\partial F_n}{\partial y_2} & \dots & \frac{\partial F_n}{\partial y_{n-1}} & \frac{\partial F_n}{\partial y_n} \end{pmatrix} \quad (\text{A.44})$$

Puede describirse en términos de la matriz de n vectores propios \underline{U} y su vector de valores propios λ_i , $i = 1 \dots n$, como

$$\nabla_{\underline{y}} \underline{F}(t, \underline{y}) = \underline{U} \underline{\Lambda} \underline{U}^{-1}. \quad (\text{A.45})$$

Por lo que

$$\frac{d\underline{y}^*(t^*)}{dT} = \underline{F}(T, \underline{y}(T)) + \left. \frac{\partial \underline{F}(t, \underline{y})}{\partial t} \right|_{(T, \underline{y}(T))} t^* + \underline{U} \underline{\Lambda} \underline{U}^{-1} \Big|_{(T, \underline{y}(T))} \underline{y}^*(t^*). \quad (\text{A.46})$$

Es un sistema lineal no homogéneo, si $\underline{Y}(t)$ es la matriz de vectores propios $\underline{y}^{(i)}$ con valores propios λ_i , para la solución homogénea $\underline{y}^{(h)}(t)$ de (A.46)

$$\underline{y}^{(h)}(t) = c_1 \underline{y}^{(1)} e^{-\lambda_1 t} + c_2 \underline{y}^{(2)} e^{-\lambda_2 t} + \dots + c_{n-1} \underline{y}^{(n-1)} e^{-\lambda_{n-1} t} + c_n \underline{y}^{(n)} e^{-\lambda_n t}. \quad (\text{A.47})$$

A partir del método de variación de parámetros la solución de (A.46) es

$$\underline{y}^* = \underline{y}^{*(h)} + \underline{Y}^* \int_T^{t^*} \underline{Y}^{*-1} \left[\underline{F}(T, \underline{y}(T)) + \left. \frac{\partial \underline{F}(t, \underline{y})}{\partial t} \right|_{(T, \underline{y}(T))} t \right] dt. \quad (\text{A.48})$$

Esto implica que los cambios más grandes se deben al término que incluye los valores propios. Si los valores propios toman valores grandes negativos el sistema es rígido en el intervalo $[T, t^*]$, en caso de que los valores propios sean complejos se tiene un sistema oscilante.

A.4.2 Métodos implícitos

Los métodos que utilizan valores de la derivada al final del paso se llaman implícitos, a diferencia de los que utilizan valores de la derivada al inicio del paso, denominados explícitos. Para ejemplificar esta idea las fórmulas de Euler explícita e implícita se muestran en la tabla A.2.

Tabla A.2 Formula de Euler implícita y explícita	
Explícito	Implícito
$y_{i+1} = y_i + \frac{dy_i}{dt} h$ (A.49)	$y_{i+1} = y_i + \frac{dy_{i+1}}{dt} h$ (A.50)

Se puede demostrar que la estabilidad en un problema rígido para fórmulas implícitas es función del tamaño de paso, el cual debe ser lo suficientemente pequeño, en este caso la solución podría crecer en forma indefinida. Las fórmulas implícitas tienen la ventaja de otorgar una mayor estabilidad, pero la desventaja de que la solución si se trata de un problema no lineal es en forma iterativa. En el caso de problemas no lineales los métodos de solución más comunes son la sustitución sucesiva y el método de Newton Raphson, con este método se reduce el sistema de ecuaciones a un sistema algebraico. Aunque tiene mejor rapidez de convergencia, el método de Newton-Raphson puede parecer costoso, debido al cálculo de la matriz Jacobiana o de sus aproximaciones. Sin embargo, para un sistema rígido, permite pasos mucho más grandes que otros métodos. Las estimaciones iniciales pueden ser calculadas a partir de un método predictor explícito.

A.4.3 Solución por formulas de diferenciación numérica.

Las formulas de diferenciación hacia atrás BDF (*backward differences formulas*) son muy populares en la solución de sistemas rígidos. Cuando el tamaño de paso h y las diferencias hacia atrás son utilizadas, la formula de de orden k para un paso de (t_n, \underline{y}_n) a $(t_{n+1}, \underline{y}_{n+1})$ es

$$\sum_{m=1}^k \frac{1}{m} \nabla_{dif}^m \underline{y}_{n+1} - h \underline{F}(t_{n+1}, \underline{y}_{n+1}) = \underline{0} \tag{A.51}$$

Donde ∇_{dif}^m denota el operador de diferencias hacia atrás definido como

$$\begin{aligned} \nabla_{dif} \underline{y}_n &= \underline{y}_n - \underline{y}_{n-1} \\ \nabla_{dif}^2 \underline{y}_n &= \nabla_{dif} (\nabla_{dif} \underline{y}_n) = \nabla_{dif} (\underline{y}_n - \underline{y}_{n-1}) = \underline{y}_n - \underline{y}_{n-1} - (\underline{y}_{n-1} - \underline{y}_{n-2}) \\ \nabla_{dif}^m \underline{y}_n &= \nabla_{dif} \nabla_{dif}^{m-1} \underline{y}_n \end{aligned} \tag{A.52}$$

Note que se ha adicionado un subíndice *dif* para distinguir al operador de diferencias hacia atrás del operador gradiente.

El sistema (A.51) algebraico puede ser resuelto para \underline{y}_{n+1} a partir del método de Newton Raphson. El paso inicial es a partir de un predictor.

$$\underline{y}_{n+1}^{(p)} = \sum_{m=0}^k \nabla_{dif}^m \underline{y}_n \quad (A.53)$$

Un procedimiento más estable y más eficiente es el llamado formulación de diferenciación numérica.

$$\sum_{m=1}^k \frac{1}{m} \nabla_{dif}^m \underline{y}_{n+1} - h \underline{F}(t_{n+1}, \underline{y}_{n+1}) - \kappa \gamma_k (\underline{y}_{n+1} - \underline{y}_{n+1}^{(p)}) = \underline{0} \quad (A.54)$$

Donde κ es un escalar que depende del orden de la formulación, γ_k está dado por

$$\gamma_k = \sum_{j=1}^k \frac{1}{j} \quad (A.55)$$

Dicha formulación tiene un error aproximado de truncamiento

$$\underline{E}_k = \left(\kappa \gamma_k + \frac{1}{k+1} \right) h^{k+1} \underline{y}^{(k+1)} \quad (A.56)$$

Klopfenstein (1971) y Reiher (1978) encontraron el valor de κ que maximiza la estabilidad. En la tabla A.3 se dan los resultados para distintos órdenes

Tabla A.3 Parámetros para la formulación NDF (Klopfenstein, 1971)

Orden k	Coefficiente κ
1	-0.1850
2	-1/9
3	-0.0823
4	-0.0415
5	0

A partir de

$$\sum_{m=1}^k \frac{1}{m} \nabla_{dif}^m \underline{y}_{n+1} = \gamma_k (\underline{y}_{n+1} - \underline{y}_{n+1}^{(p)}) + \sum_{m=1}^k \gamma_m \nabla_{dif}^m \underline{y}_n \quad (A.57)$$

La ecuación (A.54) puede reescribirse como

$$(1 - \kappa) \gamma_k (\underline{y}_{n+1} - \underline{y}_{n+1}^{(p)}) + \sum_{m=1}^k \gamma_m \nabla_{dif}^m \underline{y}_n - h \underline{F}(t_{n+1}, \underline{y}_{n+1}) = \underline{0} \quad (A.58)$$

La solución de (A.58) es a través de un método de Newton simplificado.

$$\underline{y}_{n+1}^{(i+1)} = \underline{y}_{n+1}^{(i)} + \Delta^{(i)} \quad (A.59)$$

$$\underline{\Delta}^{(i)} = \left(\underline{I} - \frac{h}{(1-\kappa)\gamma_k} \nabla_{\underline{y}} F(t, \underline{y}) \Big|_{(t_{n+1}, \underline{y}_{n+1}^{(i)})} \right)^{-1} \left[\frac{h}{(1-\kappa)\gamma_k} \underline{F}(t_{n+1}, \underline{y}_{n+1}^{(i)}) - \underline{\Psi} - (\underline{y}_{n+1}^{(i)} - \underline{y}_{n+1}^{(p)}) \right] \quad (\text{A.60})$$

$$\underline{\Psi} = \frac{1}{(1-\kappa)\gamma_k} \sum_{m=1}^k \gamma_m \nabla_{\text{dif}}^m \underline{y}_n \quad (\text{A.61})$$

Para mayor información sobre teoría de problemas rígidos el lector puede consultar Hairer y Wanner (1991).

A.4.4 Algoritmo NDF de orden 5

Para presentar el algoritmo NDF, se toma la formulación de orden 5, por lo que las diferencias hacia atrás son.

$$\nabla_{\text{dif}}^0 \underline{y}_n = \underline{y}_n \quad (\text{A.62})$$

$$\nabla_{\text{dif}}^1 \underline{y}_n = \underline{y}_n - \underline{y}_{n-1} \quad (\text{A.63})$$

$$\nabla_{\text{dif}}^2 \underline{y}_n = (\underline{y}_n - \underline{y}_{n-1}) - (\underline{y}_{n-1} - \underline{y}_{n-2}) = \underline{y}_n - 2\underline{y}_{n-1} + \underline{y}_{n-2} \quad (\text{A.64})$$

$$\nabla_{\text{dif}}^3 \underline{y}_n = (\underline{y}_n - 2\underline{y}_{n-1} + \underline{y}_{n-2}) - (\underline{y}_{n-1} - 2\underline{y}_{n-2} + \underline{y}_{n-3}) = \underline{y}_n - 3\underline{y}_{n-1} + 3\underline{y}_{n-2} - \underline{y}_{n-3} \quad (\text{A.65})$$

$$\begin{aligned} \nabla_{\text{dif}}^4 \underline{y}_n &= (\underline{y}_n - 3\underline{y}_{n-1} + 3\underline{y}_{n-2} - \underline{y}_{n-3}) - (\underline{y}_{n-1} - 3\underline{y}_{n-2} + 3\underline{y}_{n-3} - \underline{y}_{n-4}) \\ &= \underline{y}_n - 4\underline{y}_{n-1} + 6\underline{y}_{n-2} - 4\underline{y}_{n-3} + \underline{y}_{n-4} \end{aligned} \quad (\text{A.66})$$

$$\begin{aligned} \nabla_{\text{dif}}^5 \underline{y}_n &= (\underline{y}_n - 4\underline{y}_{n-1} + 6\underline{y}_{n-2} - 4\underline{y}_{n-3} + \underline{y}_{n-4}) - (\underline{y}_{n-1} - 4\underline{y}_{n-2} + 6\underline{y}_{n-3} - 4\underline{y}_{n-4} + \underline{y}_{n-5}) \\ &= \underline{y}_n - 5\underline{y}_{n-1} + 10\underline{y}_{n-2} - 10\underline{y}_{n-3} + 5\underline{y}_{n-4} - \underline{y}_{n-5} \end{aligned} \quad (\text{A.67})$$

Para arrancar el método es necesario tener cinco puntos $\underline{y}_5, \underline{y}_4, \underline{y}_3, \underline{y}_2, \underline{y}_1, \underline{y}_0$ los cuales se pueden obtener a partir de un iniciador implícito (e.g. Runge-Kutta con tamaño de paso suficientemente pequeño) y pueden ser corregidos por un método NDF de menor orden. Posteriormente se sigue

1. Calcular $\underline{y}_{n+1}^{(p)}$ con (A.53)
 2. Para arrancar el algoritmo de Newton Raphson se supone que $\underline{y}_{n+1}^{(1)} = \underline{y}_{n+1}^{(p)}$ y dado un tamaño de paso h calcular $\underline{y}_{n+1}^{(2)}$ con (A.59), en otro caso se tiene $\underline{y}_{n+1}^{(i)}$ y se estima $\underline{y}_{n+1}^{(i+1)}$ con (A.59).
 3. Verificar que se cumpla (A.58) o esté dentro de una tolerancia, si es el caso converge y se toma $\underline{y}_{n+1} = \underline{y}_{n+1}^{(i+1)}$ e ir al paso 4
- Si no se cumple (A.58) ir al paso 2 con $\underline{y}_{n+1}^{(i)} = \underline{y}_{n+1}^{(i+1)}$

4. Dar un paso $t_{n+2} = t_{n+1} + h$, ir al paso 1 con $\underline{y}_n = \underline{y}_{n+1}$. El algoritmo termina cuando se ha recorrido el intervalo de integración deseado.

La matriz Jacobiana puede ser estimada a partir de la aproximación por diferencias divididas para las derivadas parciales y en muchos casos se toma constante para cada paso.

A.5 Método de optimización

Un problema general de optimización se puede escribir como

$$\min f(\underline{x}) \tag{A.68}$$

Sujeta a la condiciones

$$\begin{aligned} \underline{h}(\underline{x}) &= 0 \\ \underline{g}(\underline{x}) &\leq 0 \end{aligned} \tag{A.69}$$

Si se define a la función de Lagrange como

$$L(\underline{x}, \underline{u}, \underline{\lambda}) = f(\underline{x}) + \sum_{i=1}^m h_i(\underline{x})\lambda_i + \sum_{k=1}^p g_k(\underline{x})\nu_k \tag{A.70}$$

Un problema con restricciones tiene como condiciones necesarias

1. Las funciones $f(\underline{x}), \underline{h}(\underline{x}), \underline{g}(\underline{x})$ son doblemente diferenciables en

$$\underline{x}^* = (x_1^*, x_2^*, \dots, x_n^*)^T \tag{A.71}$$

2. La función Lagrangiana cumple con

$$\nabla L(\underline{x}^*, \underline{u}, \underline{\lambda}) = \nabla f(\underline{x}^*) + \nabla \underline{h}(\underline{x}^*) \underline{\lambda}^T + \nabla \underline{g}(\underline{x}^*) \underline{\nu}^T = 0 \tag{A.72}$$

3. Los multiplicadores de Kuhn-Tucker deben ser positivos $\underline{\nu} \geq \underline{0}$
4. Los de Lagrange λ_i pueden ser negativos o positivos.
5. Las condiciones complementarias.

$$\begin{aligned} \underline{g}(\underline{x}^*) &\leq \underline{0}, & \underline{h}(\underline{x}^*) &= \underline{0} \\ \underline{\nu}^T \underline{g}(\underline{x}^*) &= 0 \end{aligned} \tag{A.72}$$

6. La matriz Hessiana de la función de Lagrange es semidefinida positiva, es decir para un vector \underline{x}^* se cumple

$$\begin{aligned} \underline{H}(\underline{x}) &= \nabla[\nabla L(\underline{x}, \underline{u}, \underline{\lambda})] \\ \underline{x}^{*T} \underline{H}(\underline{x}^*) \underline{x}^* &> \underline{0}, & \underline{x}^* &\neq \underline{0} \\ \underline{x}^{*T} \nabla \underline{g}(\underline{x}^*) &= \underline{0} \\ \underline{x}^{*T} \nabla \underline{h}(\underline{x}^*) &= \underline{0} \end{aligned} \tag{A.73}$$

En el siguiente punto se explica el algoritmo codificado de Matlab fmincon usado en este trabajo, el cual está basado en la estimación de la matriz Hessiana para la obtención del mínimo de una función (The Mathworks, 2010b).

A.5.1 Método Cuasi Newton

Los métodos Newton consisten en aproximar la función Lagrangiana a una aproximación cuadrática de la forma (A.74), y se considera que el vector \underline{x} contiene a los parámetros que minimizan la función así como a los multiplicadores de Lagrange y Kuhn-Tucker

$$L(\underline{x}) \approx \frac{1}{2}(\underline{x} - \underline{x}^k)^T \underline{H}(\underline{x}^k) \underline{x} + (\underline{x} - \underline{x}^k)^T \nabla L(\underline{x}^k) + L(\underline{x}^k) \quad (\text{A.74})$$

$$\underline{x} = (x_1 \quad \dots \quad x_n \quad \lambda_1 \quad \dots \quad \lambda_m \quad v_1 \quad \dots \quad v_p)^T \quad (\text{A.75})$$

donde \underline{x}^k es un punto central del desarrollo de Taylor, usualmente la expresión anterior se escribe en términos del incremento $\underline{d} = \underline{x} - \underline{x}^k$. Aplicando el operador gradiente a la aproximación de la función de Langrange e imponiendo en \underline{x} que el gradiente es el vector cero

$$\nabla L(\underline{x}) = \underline{H} \underline{d} + \nabla L(\underline{x}^k) = \underline{0} \quad (\text{A.76})$$

y

$$\underline{d} = -\underline{H}(\underline{x}^k)^{-1} \nabla L(\underline{x}^k). \quad (\text{A.77})$$

Los métodos cuasi Newton consisten en aproximar la matriz Hessiana y el gradiente a partir de diferencias divididas (Edgar y Himmelblau, 2001; The Mathworks, 2010b). Existen diversas aproximaciones de la matriz Hessiana, la usada por Matlab es la formula de Broyden (1970), Fletcher (1970), Goldfarb (1970) y Shanno (1970) ó BFGS, la cual tiene la forma

$$\underline{B}^{(k+1)} = \underline{B}^{(k)} + \frac{\underline{q}^{(k)} (\underline{q}^{(k)})^T}{(\underline{q}^{(k)})^T \underline{s}^{(k)}} - \frac{(\underline{B}^{(k)})^T (\underline{s}^{(k)})^T \underline{s}^{(k)} \underline{B}^{(k)}}{(\underline{s}^{(k)})^T \underline{B}^{(k)} \underline{s}^{(k)}} \quad (\text{A.78})$$

con

$$\underline{s}^{(k)} = \underline{x}^{(k+1)} - \underline{x}^{(k)} \quad (\text{A.79})$$

$$\underline{q}^{(k)} = \nabla L^{(k+1)} - \nabla L^{(k)} \quad (\text{A.80})$$

\underline{B} es la aproximación de la matriz Hessiana y los superíndices (k) indican el número de iteración. La matriz inversa de la aproximación de la Hessiana es

$$\left[\underline{B}^{(k+1)} \right]^{-1} = \underline{B}^{(k)} + \frac{(\underline{s}^{(k)} - \underline{B}^{(k)} \underline{q}^{(k)}) (\underline{s}^{(k)})^T + \underline{s}^{(k)} (\underline{s}^{(k)} - \underline{B}^{(k)} \underline{q}^{(k)})^T}{(\underline{q}^{(k)})^T \underline{s}^{(k)}} - \frac{(\underline{s}^{(k)} - \underline{B}^{(k)} \underline{q}^{(k)})^T \underline{q}^{(k)} \underline{s}^{(k)} (\underline{s}^{(k)})^T}{\left((\underline{q}^{(k)})^T \underline{s}^{(k)} \right) \left((\underline{q}^{(k)})^T \underline{s}^{(k)} \right)} \quad (\text{A.81})$$

La ecuación (A.78) queda escrita como

$$\underline{s}^{(k)} = -\underline{B}(\underline{x}^{(k)})^{-1} \nabla L(\underline{x}^{(k)}) \quad (\text{A.82})$$

El algoritmo inicia al suponer un vector $\underline{x}^{(0)}$ y evaluar $L^{(0)}(\underline{x}^{(0)})$, posteriormente calcular $\nabla L^{(0)}(\underline{x}^{(0)})$ y $\underline{B}^{(0)}(\underline{x}^{(0)})$ mediante una aproximación si no se puede evaluar directamente, frecuentemente se usa la matriz identidad \underline{I} para la primera aproximación de la matriz $\underline{B}^{(0)}(\underline{x}^{(0)})$ (éste es el caso de Matlab). El algoritmo BFGS es el siguiente

1. Obtener $\underline{x}^{(k+1)}$ de (A.82) y (A.79).
2. Verificar que el error através de la norma del vector gradiente es menor o igual a una tolerancia ε .

$$|\nabla L(\underline{x}^{(k+1)})| \leq \varepsilon$$

Así como las condiciones (A.72) y (A.73)

Si se cumple las anteriores condiciones se tiene que $\underline{x}^{(k+1)}$ es la solución, en otro caso continuar al paso 3.

3. Calcular la nueva matriz $\underline{B}^{(k+1)}(\underline{x}^{(k+1)})$ con la ecuación (A.78) e ir al punto 1 con $k = k + 1$.

El vector gradiente

$$\nabla L(\underline{x}) = \left(\frac{\partial L}{\partial x_1} \quad \dots \quad \frac{\partial L}{\partial x_n} \quad \frac{\partial L}{\partial \lambda_1} \quad \dots \quad \frac{\partial L}{\partial \lambda_m} \quad \frac{\partial L}{\partial v_1} \quad \dots \quad \frac{\partial L}{\partial v_p} \right) \quad (\text{A.83})$$

puede ser aproximado a partir de diferencias divididas, normalmente hacia atrás.

$$\begin{aligned} \frac{\partial L}{\partial x_i} &= \frac{L(x_i, x_j, \dots, \lambda_k, \dots, v_l) - L(x_i - \delta x_i, x_j, \dots, \lambda_k, \dots, v_l)}{\delta x_i} \\ \frac{\partial^2 L}{\partial x_i^2} &= \frac{L(x_i, x_j, \dots, \lambda_k, \dots, v_l) - 2L(x_i - \delta x_i, x_j, \dots, \lambda_k, \dots, v_l) + L(x_i - 2\delta x_i, x_j, \dots, \lambda_k, \dots, v_l)}{\delta x_i^2} \\ \frac{\partial^2 L}{\partial x_i \partial x_j} &= \frac{L(x_i + \delta x_i, x_j + \delta x_j, \dots, \lambda_k, \dots, v_l) + L(x_i - \delta x_i, x_j - \delta x_j, \dots, \lambda_k, \dots, v_l)}{4\delta x_i \delta x_j} \\ &\quad - \frac{L(x_i + \delta x_i, x_j - \delta x_j, \dots, \lambda_k, \dots, v_l) + L(x_i - \delta x_i, x_j + \delta x_j, \dots, \lambda_k, \dots, v_l)}{4\delta x_i \delta x_j} \end{aligned} \quad (\text{A.84})$$

o por el método mas exacto de diferencias finitas centrales

$$\begin{aligned} \frac{\partial L}{\partial x_i} &= \frac{L(x_i + \delta x_i, x_j, \dots, \lambda_k, \dots, v_l) - L(x_i - \delta x_i, x_j, \dots, \lambda_k, \dots, v_l)}{2\delta x_i} \\ \frac{\partial^2 L}{\partial x_i^2} &= \frac{L(x_i + \delta x_i, x_j, \dots, \lambda_k, \dots, v_l) - 2L(x_i, x_j, \dots, \lambda_k, \dots, v_l) - L(x_i - \delta x_i, x_j, \dots, \lambda_k, \dots, v_l)}{\delta x_i^2} \\ \frac{\partial^2 L}{\partial x_i \partial x_j} &= \frac{L(x_i + \delta x_i, x_j + \delta x_j, \dots, \lambda_k, \dots, v_l) + L(x_i - \delta x_i, x_j - \delta x_j, \dots, \lambda_k, \dots, v_l)}{4\delta x_i \delta x_j} \end{aligned}$$

$$\frac{L(x_i + \delta x_i, x_j - \delta x_j, \dots, \lambda_k, \dots, \nu_l) + L(x_i - \delta x_i, x_j + \delta x_j, \dots, \lambda_k, \dots, \nu_l)}{4\delta x_i \delta x_j} \quad (\text{A.85})$$

A.6 Análisis de regresión no lineal con multiregresores

Un problema de regresión es tal que dado una respuesta y a partir de la modificación de un conjunto de variables regresoras $\underline{x} = (x_1, x_2, \dots, x_k)^T$, la respuesta y debe ser predicha por un modelo $f(\underline{x}, \underline{\theta})$.

$$y_i = f_i(\underline{x}_i, \underline{\theta}) + \varepsilon_i, \quad i = 1, 2, 3, \dots, n \quad (\text{A.87})$$

donde ε_i es el error e entre la respuesta observada y el modelo, n indica el número de observaciones experimentales, $\underline{\theta}$ es el vector de parámetros propios del modelo. Entonces se desea encontrar $\underline{\theta}$ tal que ajuste la suma de los cuadrados del error sea minima

$$S(\underline{\theta}) = \sum_{i=1}^n \varepsilon_i^2 = \sum_{i=1}^n (y_i - f_i(\underline{x}_i, \underline{\theta}))^2 \quad (\text{A.88})$$

sea minima.

Se dice que un modelo es no lineal si los parámetros $\underline{\theta}$ dentro del modelo son no lineales. Si la función $f(\underline{x}, \underline{\theta})$ es tal que $\underline{\theta}$ no pueden ser expresados de ninguna manera en forma lineal a partir de una transformación, entonces se dice que el modelo es no lineal intrínsecamente.

Un problema de multiregresores es aquel en el que un conjunto de variables dependientes $\underline{y} = (y_1, y_2, \dots, y_d)^T$ responden a la variación de regresores $\underline{x} = (x_1, x_2, \dots, x_k)^T$. Un modelo de mutiregresores está dado por

$$y_{i,j} = f_{i,j}(\underline{x}_i, \underline{\theta}) + \varepsilon_{i,j}, \quad i = 1, 2, 3, \dots, n, \quad j = 1, 2, 3, \dots, d \quad (\text{A.87})$$

Usualmente los errores $\varepsilon_{i,j}$ se asumen que tienen una distribución normal $N(\underline{0}, \underline{\Sigma})$, y $\underline{\Sigma}$ es la matriz varianza-covarianza. De igual manera se tiene que minimizar la suma de los cuadrado de los errores

$$S(\underline{\theta}) = \sum_{j=1}^d \sum_{i=1}^n \varepsilon_{i,j}^2 = \sum_{j=1}^d \sum_{i=1}^n (y_{i,j} - f_{i,j}(\underline{x}_i, \underline{\theta}))^2. \quad (\text{A.88})$$

Una generalización de la suma de los cuadrados de los errores y teoría sobre análisis de regresión no lineal se puede encontrarse en (Saber y Wild, 1989), el siguiente tratamiento esta basado en el expuesto por estos autores.

A.6.1 Inferencia Bayesiana

Considere el modelo (A.87) con error que sigue una distribución normal. Si $p(\underline{\theta} \cap \underline{\Sigma})$ es la distribución de probabilidad para los parámetros $\underline{\theta}$, entonces la función de densidad de probabilidad condicionada esta dada por el teorema de Bayes

$$p(\underline{\theta} \cap \underline{\Sigma} | \underline{y}) = \frac{p(\underline{\theta} \cap \underline{\Sigma} \cap \underline{y})}{p(\underline{y})} = \frac{p(\underline{y} | \underline{\theta} \cap \underline{\Sigma})}{p(\underline{y})} . \quad (\text{A.98})$$

Si dos eventos son independientes

$$p(\underline{\theta} \cap \underline{\Sigma}) = p(\underline{\theta})p(\underline{\Sigma}) , \quad (\text{A.99})$$

La ecuación (A.99) se reduce a

$$p(\underline{\theta} \cap \underline{\Sigma} | \underline{y}) = p(\underline{\theta})p(\underline{\Sigma}) . \quad (\text{A.100})$$

Asumiendo distribución normal de datos y que (A.100) se cumple, se puede demostrar que la distribución condicional de $\underline{\theta}$ para el modelo (A.87) esta dado por

$$p(\underline{\theta} | \underline{y}) \propto S(\underline{\theta})^{-nd/2} . \quad (\text{A.101})$$

A.6.2 Distribución t multivariable

Un vector de $m \times 1$ de variables aleatorias $\underline{y} = (y_1, y_2, \dots, y_m)^T$ tiene una distribución t multivariable si su función de densidad de probabilidad esta dada por

$$p(\underline{y}) = \frac{\Gamma\left(\frac{1}{2}[\nu + m]\right)}{(\pi\nu)^{m/2} \Gamma\left(\frac{1}{2}\nu\right) \underline{\Sigma}^{1/2}} \left[1 + \nu^{-1}(\underline{y} - \underline{\mu})^T \underline{\Sigma}^{-1}(\underline{y} - \underline{\mu})\right]^{-(\nu+m)/2} , \quad (\text{A.102})$$

donde $\underline{\Sigma}$ es una matriz definida positiva de $m \times m$, Γ es la función gama, ν los grados de libertad y $\underline{\mu}$ la media de la distribución. A esta distribución se dice que \underline{y} sigue una distribución t_ν , $\underline{y} \sim t_m(\nu, \underline{\mu}, \underline{\Sigma})$. Dicha distribución tiene las siguientes propiedades:

- (i) Si $\underline{\Sigma}$ tiene elementos $\sigma_{i,j}$ entonces $(\underline{y} - \underline{\mu}) / \sqrt{\sigma_{r,r}} \sim t_\nu$.
- (ii) La distribución de $(\underline{y} - \underline{\mu})^T \underline{\Sigma}^{-1}(\underline{y} - \underline{\mu}) / m$ es una distribución F, $F_{m,\nu}$.

A.6.3 Región de alta densidad de probabilidad condicional.

La región de alta densidad de probabilidad condicional para $\underline{\theta}$ es tal que (A.101) sea máxima, entonces $S(\underline{\theta})$ debe ser minimizada. Desarrollando una serie de Taylor para $\underline{\theta}$ alrededor de una estimación $\underline{\theta}^*$

$$S(\underline{\theta}) \approx S(\underline{\theta}^*) + (\nabla_{\underline{\theta}} S(\underline{\theta}))^T (\underline{\theta} - \underline{\theta}^*) + \frac{1}{2} (\underline{\theta} - \underline{\theta}^*)^T \underline{H} (\underline{\theta} - \underline{\theta}^*). \quad (\text{A.103})$$

En la ecuación (A.103), el gradiente $\nabla_{\underline{\theta}} S$ tiene elementos $\partial S(\underline{\theta}) / \partial \theta_r$ y la matriz Hessiana \underline{H} tiene elementos $\partial^2 S(\underline{\theta}) / \partial \theta_r \partial \theta_s$ con $r = 1, 2, \dots, p$, $s = 1, 2, \dots, p$ y p parámetros.

Aplicando la condición de la primer derivada para un punto crítico, usando (A.101) y $\nu = nd - p$ se llega a

$$p(\underline{\theta} | \underline{y}) \propto S(\underline{\theta}^*)^{-nd/2} \left[1 + \frac{(\underline{\theta} - \underline{\theta}^*)^T \underline{H} (\underline{\theta} - \underline{\theta}^*)}{2S(\underline{\theta}^*)} \right]^{-nd/2} \quad (\text{A.104})$$

$$p(\underline{\theta} | \underline{y}) \propto \left[1 + \nu^{-1} (\underline{\theta} - \underline{\theta}^*)^T \left\{ 2S(\underline{\theta}^*) \underline{H}^{-1} \nu^{-1} \right\}^{-1} (\underline{\theta} - \underline{\theta}^*) \right]^{-(\nu+p)/2}. \quad (\text{A.105})$$

Si se compara (A.105) con (A.102) se llega a que $\underline{\theta} \sim t_m(\nu, \underline{\theta}^*, 2S(\underline{\theta}^*) \underline{H}^{-1} \nu^{-1})$, con una región de alta densidad de probabilidad condicional de $(1 - \alpha_s) \times 100\%$, donde α_s es el nivel de significancia. A partir de (A.105) se puede deducir que el intervalo de confianza para la suma de los cuadrados del error es

$$S(\underline{\theta}) \leq S(\underline{\theta}^*) + 2pS(\underline{\theta}^*) \nu^{-1} F_{\nu, p} \quad (\text{A.106})$$

y el intervalo de confianza para los parámetros de ajuste es

$$\theta_r^* - \sqrt{c_{r,r}} t_{\nu} \leq \theta_r \leq \theta_r^* + \sqrt{c_{r,r}} t_{\nu} \quad (\text{A.107})$$

Con elementos $c_{r,s}$ de $\underline{C} = 2S(\underline{\theta}^*) \underline{H}^{-1} \nu^{-1}$. En (A.106) es la distribución de F.

APENDICE B

Algoritmos

El apéndice B presenta los algoritmos codificados en Matlab.

B.1 Archivo Concentracion_MezclasContinuas

```

%Concentracion_MezclasContinuas
%
%Calcula las concentraciones c(k,t) para distintas reactividades en un
%tiempo deseado. El cálculo se realiza utilizando el modelo de Mezclas
%Continuas de Laxminarasimhan [1].
%
%c = Concentracion_MezclasContinuas(x,tr,c0,Theta, caso)
%
%Donde:
%
%x es el vector de parámetros x = [kmax, alpha, delta, a0, a1].
%
%tr es un vector de tiempos deseado o es el tiempo para el que se
%desea resolver la ecuación integro-diferencial evaluar c, esta opción
%depende del valor que tome caso.
%
%c0 es la concentración inicial de la carga.
%
%Theta es la temperatura de ebullición adimensional.
%
%caso puede tomar valor 1 y 2:
% Si caso = 1 tr tiene que ser un vector de tiempos.
% Si caso = 2 tr es un escalar que indica el tiempo final de
% Integración.
%
%
%
%Bibliografía:
%[1] Laxminarasimhan C. S., Verma R. P., Ramachandra P. A., "Continous
%Lumping Model for Simulation of Hydrocracking", AIChE J., 1996,
%42(9), 2645.

function c=Concentracion_MezclasContinuas(x,tr,c0,Theta, caso)
N=length(c0);%Numero de componentes
kmax=x(1);
alpha=x(2);
delta=x(3);
a0=x(4);
a1=x(5);
k=kmax*Theta.^(1/alpha);
%Determina si hay error en el ingreso de caso
if caso~=1
if caso~=2
error('Error al ingresar la variable caso, tiene que tomar los valores
de 1 o 2')

```

```

return
end
end
switch caso
    case 1 %Si se desea evaluar c a tiempos dados
[t,c]=ode15s(@dConcentracion_MezclasContinuas,tr,c0,[],k,kmax,alpha,de
lta,a0,a1,N);
    case 2 %Para un tiempo determinado
        ti=linspace(0,tr,100);

[t,c]=ode15s(@dConcentracion_MezclasContinuas,ti,c0,[],k,kmax,alpha,de
lta,a0,a1,N);
end
end
%Inicio función pendiente
function
dc=dConcentracion_MezclasContinuas(t,c,k,kmax,alpha,delta,a0,a1,N)
dc=zeros(N,1);
for i=1:N
dc(i)=-k(i)*c(i)+Gkk(k(i),kmax,alpha,delta,a0,a1,N,k,c');
end
end

```

B.2 Archivo Gkk

```

%Gkk
%Calcula la contribución de generación de la especie k a partir de las
especies con %mayor reactividad hasta kmax . Se considera una cinética
de primer orden.
%
%G=Gkk(k,kmax,alpha,delta,a0,a1,N,Kv,cv)
%
%Donde
%
%k es la reactividad de la especie que se esta generando.
%kmax es la reactividad del componente con mayor TBP adimensional.
%alpha es un parámetro que relaciona la reactividad con la TBP
%adimensional.
%delta, a0, a1 son parámetros correspondientes a la función de
%distribución de probabilidad p(k,K)
%N numero de reactividades en el vector Kv
%Kv es un vector de reactividades que va de k a kmax
%cv vector de concentraciones que va de c(k,t) a c(kmax,t);
function G=Gkk(k,kmax,alpha,delta,a0,a1,N,Kv,cv)
if k==0
    G=0;
else
if k==kmax
    G=0;
else
G=quadr(@derivadaGeneracionMC,k,kmax,[],[],k,kmax,alpha,delta,a0,a1,N,
Kv,cv);
end
end
function dG=derivadaGeneracionMC(K,k,kmax,alpha,delta,a0,a1,N,Kv,cv)
for i=1:length(K)
dG(i)=pkk(k,K(i),kmax,alpha,delta,a0,a1,N)*K(i)*ck(Kv,cv,K(i))*Dk(K(i)
,alpha,kmax,N);
end

```

B.3 Archivo pkk

```
%pkk
%
%Evalúa la distribución de especies generadas k por el componente con
%reactividad K.
%
%Donde
%
%k es la reactividad de la especie generada
%K la reactividad de las especies que están en el intervalo [k,kmax] y
que
%generan a k
%kmax es la máxima reactividad
%alpha, delta a0 y a1 son parámetros del modelo de Laxminaradimhan
%N es el número de especies.
function p=pkk(k,K,kmax,alpha,delta,a0,a1,N)
A=exp(-((0.5/a1)^2));
B=delta*(1-k/K);
if k==K
p=0;
else
S0=quadl(@S00,0,K,[],[],K,kmax,alpha,delta,a0,a1,N);
p=(1/(sqrt(2*pi)*S0))*(exp(-(((k/K)^a0)-0.5)/a1)^2)-A+B);
end
function S0=S00(k,K,kmax,alpha,delta,a0,a1,N)
A=exp(-((0.5/a1)^2));
B=delta*(1-k./K);
M=(1/sqrt(2*pi))*(exp(-(((k.^a0)/K^a0)-0.5)/a1).^2)-A+B);
D=alpha*N*(k.^(alpha-1))/(kmax^alpha);
S0=M.*D;
```

B.4 Archivo ck

```
%ck
%Distribución de concentraciones
%Realiza una interpolación lineal para obtener la concentración c con
%reactividad kk
%
%Donde
%
%k es el vector de reactividades
%ckk es el vector de concentraciones
%kk es el vector de reactividades que se encuentran entre min(k) y el
%max(k)

function c=ck(k,ckk,kk)
c=interp1(k,ckk,kk,'linear');
end
```

B.5 Archivo Dk

```
%Dk
%Función de distribución de concentraciones que cuantifica la cantidad
de
%especies con reactividad k
%
%D=Dk(k,alpha,kmax,N)
%
```

APENDICE B. ALGORITMOS

```
%Donde
%
%k es la reactividad
%alpha y kmax son parámetros del modelo de Laxminaradimhan
%N el número de compuestos
function D=Dk(k,alpha,kmax,N)
if alpha<1
    if k==0
        D=0;
    else
        D=N*alpha*k^(alpha-1)/kmax^alpha;
    end
else
D=N*alpha*k^(alpha-1)/kmax^alpha;
end
```

Bibliografía

1. American Petroleum Institute, "Technical data book. Petroleum refining", 6ed, s.e., Washington, 1997
2. Amundson, N. R., and A. Acrivos, "Steady State Fractionation of Multicomponent and Complex Mixtures in an Ideal Cascade," *Chem. Eng. Sci.*, 4, 29, 68, 141, 159, 206, 249 (1955).
3. Amundson N. R. and Aris R., "Reaction of a continuous Mixture in a bubbling fluidized bed", *Trans. IChemE. Vol. 71, part A*, pp. 611-1617, 1993.
4. Ancheyta J., Speight J. G., "Hydroprocessing of Heavy Oils and Residua", ed. CRC Press, Taylor and Francis Group, Chemical Industries, v. 117. USA, 2007
5. Aris, R., "Prolegomena to the Rational Analysis of Systems of Chemical Reactions," *Asch. Rat. Mech. Anal.*, 27. 356 (1968).
6. Aris R., "Reactions in Continuous Mixtures", *AIChE J.*, 35, 539 (1989).
7. Aris R., "Mathematical Modeling a Chemical Engineer's Perspective", Academic Press, USA, 1999.
8. Aris R. and G. Gavalas, "On the Theory of Reactions in Continuous Mixtures", *Phil. Trans. Roy. Soc.*, Vol. 260, No. 1112, 351-393 (1966).
9. Astarita G., "Lumping Non-linear Kinetics: Apparent Overall Order of Reaction," *AIChE J.*, 35, 529 (1989).
10. Astarita G., and R. Ocone, "Lumping Non-Linear Kinetics," *AIChE J.*, 34, 1299 (1988).
11. Astarita, G., and S. I. Sandler, eds., *Kinetics and Thermodynamic Lumping of Multicomponent Mixtures*, Elsevier, Amsterdam (1991).
12. ASTM D-524-09 "Standard Test Method for Ramsbottom Carbon Residue of Petroleum Products", 2009.
13. Babich I.V., Moulijn J.A., "Science and technology of novel processes for deep desulfurization of oil refinery streams: a review", *Fuel* 82 (2003) 607–631
14. Basak K., Sau M., Manna U. and Verma R. P., "Industrial hydrocracker model based on novel continuum lumping approach for optimization in petroleum refinery", *Cat. Tod.*, 98 (2004), 253-264
15. Bearden R., Aldridge C. L, *Energ. Progress*, 1 ,(1-4), (1981), 44.

BIBLIOGRAFÍA

16. Bergius F., "Process for Hydrogenating and Cracking Hydrocarbons, Carbocrous Matters, and the Like", U.S. Patent 1607399, 1924.
17. Bianchini, E. C.; Lund, C. R. F. Kinetic Implications of Mechanisms Proposed for Catalytic Carbon Filament Growth. *J. Catal.*, 1989, 177, 4 55-466.
18. Bond G. C., "Metal Catalysed Reactions of Hydrocarbons", Springer, New York, 2005
19. Brandenberger, Callender y Meerbott, *J. Catal.* 3:183 (1976)
20. Briano, J. G., and E. C. Glandt, "Statistical Thermodynamics of Disperse Fluids," *J. Chem. Phys.*, 80, 3336 (1988).
21. British Petroleum, "Statistical Review of World Energy", June 2009
22. Brouwer D. M. and Hogeveen H., *Rec. Trav. Chim.*, 89:211 (1970)
23. Browarzik, D., and H. Kehlen, "Hydrocracking Process of n-Alkanes by Continuous Kinetics," *Chem. Eng. Sci.*, 49(6), 923 (1994)
24. Broyden, C.G., "The Convergence of a Class of Double-rank Minimization Algorithms,"; *J. Inst. Maths. Applics.*, Vol. 6, pp 76-90, 1970.
25. Cavicchiolil, de Drago G, Gonzalez G. HDH process for heavy crudes upgrading, *Proceedings of 3rd UNITAR/UNDP International Conference on Heavy Crudes Oils and Tar Sands*, 1985
26. Červený L, "Catalytic hydrogenation", *Serie Studies in Surface Science and Catalysis*, Tomo 27, Elsevier, New York 1986
27. Childs R. F. and Winstein, S., "The Observation and Behavior of the Pentamethylcyclopentadienylmethyl Cation^{1r}", *J. Am. Chem. Soc.* 90:7144 (1968a)
28. Childs R. F. and Winstein S., "Ring Opening and Fivefold Degenerate Scrambling in Hexa- and Heptamethylbicyclo [3.1.0] hexenyl Cations", *J. Am. Chem. Soc.* 90:7146 (1968b)
29. Chou M. Y., and T. C. Ho, "Continuum Theory for Lumping Nonlinear Reaction Mixtures," *AIChE J.*, 34, 1519 (1988).
30. Chou, M. Y., and T. C. Ho, "Lumping Coupled Non-Linear Reactions in Continuous Mixtures," *AIChE J.*, 35, 533 (1989).
31. Colyar JJ, Wisdom LI. "Upgrading vacuum residue from Mexican crudes for petroleos mexicanos hydrodesulfurization residue complex miguel hidalgo refinery", Tokyo, Japan 1992

BIBLIOGRAFÍA

32. Cicarelli, P., G. Astarita, and A. Gallifuoco, "Continuous Kinetic Lumping of Catalytic Cracking Processes," *AIChE J.*, 38,7 (1992).
33. Colyar JJ, Wisdom LI. *The H-Oil process: "A worldwide leader in vacuum residue processing"*, NPRA annual meeting, San Antonio, USA March 1997.
34. Coondradt H. L. and Garwood W. E. "Mechanism of Hydrocracking Reactions of Paraffins and Olefins", *Ind. Eng. Chem. Proc. Des. Dev.* 3(1), 38 (1964).
35. Cyr, T., Lewkowicz, L., Ozum, B., Lott, R.K., Lee, L.K.: US5578197 (1996).
36. Daniel M, Lerman DB, Peck LB. Amocos "LC-fining residue hydrocracker yield and performance correlations from a commercial unit". NPRA Annual Meeting, San Antonio, USA March 1988.
37. DeDonder, Th., *L'Affinite: Seconde Parete, ch. III*, Gauthier Villaris, Paris (1931)
38. Del Bianco A., Del Pierro G., Panariti N., unpublished results (1994)
39. Del Bianco A., Panariti N., Di Carlo S., Elmouchino J., Fixari B., Le Perchec P., "Thermocatalytic hydroconversion of heavy petroleum cuts with dispersed catalyst", *Appl. Cat. A.* 94 (1993), 1-16
40. Del Bianco, Panariti N., Marchionna M., "Upgrading heavy oil using slurry processes", *CHEMTECH*, 1995, 35-43
41. Dohler, W.; Kretschmar, K.; Merz, L. "Veba-Combi-Cracking. A technology for upgrading of heavy oils and bitumen". *Div. Petrol. Chem., ACS* 1987, 32 (2), 484-489.
42. Drago G., Gultian J, Krasuk J. *The development of HDH process, a refiner's tool for residual upgrading.* *Div Petrol Chem ACS* 1990; 35: 584-592.
43. Edgar, T.F., Himmelblau, D.M & Lasdon, L.S (2001), *Optimization of Chemical Processes 2nd Edition.* McGraw-Hill International Editions Chemical Engineering Series.
44. Egan C. J. Langlois G.E., White J. R., "Selective Hydrocracking of C9- to C12-Alkylcyclohexanes on Acidic Catalysts. Evidence for the Paring Reaction", *J. Am. Chem. Soc.* 84:1204 (1962)
45. Elizalde I., Rodriguez M. A. y Ancheyta J., "Application of continuous kinetic dumping to moderate hydrocracking of heavy oil", *Appl. Cat. A. Gen.* 365, 237-242, (2009)
46. Eni, "Delivering Growth through Technology", s.e., s.l., 2006

BIBLIOGRAFÍA

47. Farag H., "Effect of Sulfidation Temperatures on the Bulk structures of Various Molybdenum Precursors", *Energy & Fuel*, 2002, 16, 944-950.
48. Fixari B., Peureux S., Elmouchnino J., Le Perchec P., Vrinat M., Morel F., "New developments in deep hydroconversion of heavy oil, residues with dispersed catalysts. 1. Effect of metals and experimental conditions", *Energy & Fuel*, 1994, 8, 588-592.
49. Fletcher, R., "A New Approach to Variable Metric Algorithms," *Computer Journal*, Vol. 13, pp 317-322, 1970.
50. Gander W. and Gautschi, W. "Adaptive quadrature | revisited. BIT", 40(1):84{101, 2001.
51. Gates BC, Topsøe H. *Polyhedron* 1997;16:3213
52. Gault, F.G., "Mechanisms of skeletal isomerization of hydrocarbons on metals", *Adv., Catal.*, 30, 1-95, 1981.
53. Goldfarb, D., "A Family of Variable Metric Updates Derived by Variational Means," *Mathematics of Computing*, Vol. 24, pp 23-26, 1970.
54. Gonnet P. "Adaptive Quadrature Re-Revisited", s.e., Zurich. 2009.
55. Gosselink, J.W. "Sulfide catalysts in refineries" *Cattech* 2:127-144, 1998
56. Govindhakannan J., and Riggs J. B, "On the Construction of a Continuous Concentration-Reactivity Function for the Continuum Lumping Approach", *Ind. Eng. Chem. Res.*, 2007, 46 (5), 1653-1656
57. Graeser, U.; Eschet, G.; Holighnaus, R. " Veba-Combi-Cracking, A proven technology for high conversion of heavy bottoms. 1986 Proceedings of the Refining Department"; American Petroleum Institute: San Diego, 1986; pp 169-199.
58. Hairer E. and Wanner G., "Solving ordinary differential equations II", Springer, 1991.
59. Ho, T. C., and R. Aris, "Apparent Second Order Kinetics," *AIChE J.*, 33, 1050 (1987)
60. Ho, T. C., B. S. White, and R. Hu, "Lumped Kinetics of Many Parallel nth Order Reactions," *AIChE J.*, 36, 5 (1990).
61. Ho, T. C., "A Simple Expression for Collective Behaviour of Large Number of Reactions," *Chem. Eng. Sci.*, 46, 281 (1991).
62. Instituto Mexicano del Petróleo, "Evaluación tipo ASSAY de los crudos Istmo, Maya, Olmeca, Terciario y Pozoleo", E0B-8066, Septiembre 1995

BIBLIOGRAFÍA

63. Kemp, R. R. D., and B. W. Wojciechowski, "The Kinetics of Mixed Feed Reactions," *Id. Eng. Chem. Fundam.*, 13, 332 (1974).
64. Klopfenstein R.W., "Numerical differentiation formulas for stiff systems of ordinary differential equations", *RCA Review*, 32 (1971), pp. 447-462.
65. Krambeck, F. J., "Computer and Modern Analysis in Reactor Design," *Proc. ISCRE 8; Ind. Chem. Eng. Symp. Ser.*, A260,351 (1984).
66. Prasad, G. N., J. B. Agnew, and T. Sridhar, "Continuous Reaction Mixture Model for Coal Liquefaction Theory," *AIChE J.*, 32, (1986).
67. Krasnov M. L., Kiseliiov A. I., Makarenko G. I., "Ecuaciones Integrales", Editorial Mir, 2ª edición, Moscú, 1977.
68. Kressmann S, Colyar JJ, Peer E, Billon A, Morel F. "H-Oil process based heavy crudes refining schemes" in *proc 7th unitar conference on heavy crude and tar sands, Beijing, China October 1998.*
69. Kriz, J.F. and Ternan, M. 1994. *United States Patent 5,296,130. March 22.*
70. Langlois, G. E., and R. F. Sullivan, "Chemistry of Hydrocracking," *Symp. on Refining Petroleum for Chemicals, Preprints Div. of Petrol. Chem., ACS*, 14(4), D18 (1969).
71. Langlois G. E. and y Sullivan R. F., *Adv. Chem. Ser. 97, A.C.S., Washington D.C., 1970 P. 38*
72. Lawrence S. F. y Mark W. R., "The Matlab ODE Suite", s.e., s.l., s.a, 1-22
73. Laxminarasimhan, C. S., R. P. Verma, and P. A. Ramachandran, "Modelling Hydrocracking Kinetics Based on Continuum Theory of Lumping," *Indian Chemical Engineering Congress (Chemcon), Madras (1991).*
74. Laxminarasimhan C.S., Verma R.P., Ramachandran P.A., "Continuous Lumping Model for Simulation of Hydrocracking", *AIChE J.* 42 (1996) 2645
75. Lemberton J. L. and Guisnet M., *Appl. Catal.* 13:181 (1984)
76. Lett R. G., Cugini A. V., Utz B. R., Kranstman D., Cillo D. L., Jin G. T., VI Korea-U.S.A. *Joint Workshop on Coal Utilization Technology, Octover 17-18, 1989.*
77. Li, Y.; Wang, J.; Jiang, L.; Zhang, Z.; Liu, J.; Ren, S.; Zhao, B.; Jia, Y. *Hydrocracking of heavy oil and residuum with a dispersing-type catalyst.*, U.S. Patent 6,004,454, 1999.
78. Liguras, D. K., and D. T. Allen, "Structural Models for Catalytic Cracking (1, 2);' *Znd. Eng. Chem. Res.*, 28, 665 (1989).

BIBLIOGRAFÍA

79. Liu Y., Gao L., Wen L., Zong B. "Recent Advances in Heavy Oil Hydroprocessing Technologies", *Recent Patents on Chemical Engineering*, 2, 22-36, 2009
80. Lopez I., Marzim R., Pereira P., Guitian J., "Update of the HDH^{MT} Process, a commercial hydrocracking technology for extra heavy crude upgrading", *Oil Sands Our Petroleum Future Conference*, Edmonton, Alberta, Canada, April 1993.
81. Lott RK. (HC)3 process. A slurry hydrocracking technology designed to convert bottoms and heavy oils in proceeding of 7th UNITAR International conference on heavy crude and Tar Sand, Beijing, China 1998.
82. Lott RK. (HC)3 Process for partial upgrading of bitumen to meet pipeline specifications in NCUT Symposium, Edmonton, Canada September 2000.
83. Lott, R.K., Cyr, T., Lee, L.K.: CA2004882 (1991).
84. Lott, R. K., Lee, L.K.: US20050241991 (2005a).
85. Lott, R. K., Lee, L.K.: US20050241993 (2005b).
86. Lott RK. (HC)3 process. A slurry hydrocracking technology designed to convert bottoms and heavy oils, proceedings of 7th
87. UNITAR International conference on heavy crude and Tar Sand, Beijing, China October 1995.
88. Loveday, B. K., "Analysis of Froth Flootation Kinetics," *Znst. Minerals Trans.*, C75, 219 (1966).
89. Luss, D. G., and P. Hutchinson, "Lumping of Mixtures with Many Parallel nth Order Reactions," *Chem. Eng. J.*, 2, 172 (1971).
90. Malhotra, A., and A. Sadana, "Effect of Activation Energy Microheterogeneity on First Order Enzyme Deactivation," *Biotech. J.*, 30, 108 (1987).
91. Marchionna, M., Delbianco, A., Panariti, N.: US20030089636 (2003)a.
92. Marroquin G. S., "Formación de sedimentos durante el hidrotratamiento catalítico de crudo pesado", *Tesis Doctoral*, 2007, México
93. Martens J. A., Jacobs P. A. and Weitkamp, *Appl. Catal.* 20, 239 (1986)
94. Marzen R. Heavy oil hydroprocessing to produce zero resid in AIChE Spring meeting, Houston, USA March 1995.
95. Matsumura, A.; Kondo, T.; Sato, S.; Saito, I.; de Souza, W. F. Hydrocracking Brazilian Marlim vacuum residue with natural limonite. Part 1: catalytic activity of natural limonite. *Fuel* 2005a, 84 (4), 411–416.

96. Matsumura, A.; Sato, S.; Kondo, T.; Saito, I.; de Souza, W. F. *Hydrocracking Marlim vacuum residue with natural limonite. Part 2: experimental cracking in a slurry-type continuous reactor.* *Fuel* 2005b, 84, 417–421.
97. Maxwell, I.E., Minderhoud J. K., Stork W. H. J., van Veen J. A. R. "Hydrocracking and Catalytic Dewaxing", in *Handbook of Heterogeneous Catalysis*, Wiley-VCH, 4:2017 17-2038, 1997.
98. McCoy, B. J., "Continuous Mixture Kinetics and Equilibrium for Reversible Oligomerization Reactions," *AIChE J.*, 39, 11 (1993).
99. McCoy, B. J., and Balasubramaniam, "Continuous Mixture Kinetics of Coke Formation from Olefinic Oligomers," *AiChE J.*, 41, 2 (1995).
100. McCoy, B.J., and Goto M, "Continuous Mixture Model of Chromatographic Separation," *Chem. Eng. Sci.*, 49(14), 2351 (1994).
101. McCoy, B. J., and M. Wang, "Continuous Mixture Fragmentation Kinetics: Particle Size Reduction and Molecular Cracking," *Chem. Eng. Sci.*, 49(22), 3733 (1994).
102. McFarlane R., Hawkins R. W. T., Cry T., "Dispersion and activity of inorganic catalyst precursor in heavy oil", 496-500, 1995
103. Menzies L., Silva A. E., *Chem. Eng.*, 88 (4) (1981) 46.
104. Menzies M. A., Silva A. E., Denis J. M., "Hydrocracking without catálisis upgrades heavy oil", *Chem. Eng.*, 1981.
105. Menzies M. A., Silva A. E., Denis J. M., "Hydrocracking without catálisis upgrades heavy oil", *Chem. Eng.*, 1981.
106. Mills G. A., Heinemann H., Hattman J. B. and Kirsch F. W., "Houndriforming Reactions, Studies with Pure Hydrocarbons", *Ind. Eng. Chem.* 45, 130 (1953)
107. Montanari, R., Marchionna, M., Panariti, N., Del Bianco, A., Rosi, S.: WO2004056946 (2004).
108. Montanari R, Rosi S, Panariti N, Marchionna M, Delbianco A. Convert heaviest crude & bitumen extra-clean fuels via EST-Eni Slurry Technology in NPRA Annual meeting, San Antonio, USA March 2003b.
109. Morel F, Kressmann S, Harlé V, Kasztelan S. "Processes and catalysts for hydrocracking of heavy oil and residues". *Stud Surf Sci Catal* 1997; 106: 1-16
110. OPEC, "Annual Statistical Bulletin", 2008

BIBLIOGRAFÍA

111. OPEC, *World Oil Outlook*, 2009
112. Ostrowsky, N.; Sornette, D.; Parker, P.; Pike, E. R. Exponential sampling method for light scattering polydispersity analysis. *Opt. Acta* 1981, 28, 1059.
113. Panriti N., Del Bianco A., Del Piero G., Marchionna M., "Petroleum residue upgrading with dispersed catalysts. Part 1. Catalysts activity and selectivity", *Appl. Cat. A. G.* 204 (2000a) 203-213.
114. Panariti N., Del Bianco A., Del Piero G., Marchionna M., Carniti P., "Petroleum residue upgrading with dispersed catalysts. Part 2. Effect of operating conditions", *Appl. Cat. A: Genetal* 204 (2000b) 215-222
115. PEMEX, "Anuario Estadístico", México, 1988
116. PEMEX, "Anuario Estadístico", México, 1998
117. PEMEX, "Anuario Estadístico", México 2009
118. PEMEX, Dirección Corporativa de Finanzas, Resultados financieros de Petróleos Mexicanos, Organismos Subsidiarios y Compañías Subsidiarias al 31 de diciembre de 2009, México, 3 Marzo 2010^a
119. PEMEX, Resultados financieros al cuarto trimestre de 2009, México, 3 Marzo 2010^b
120. Perry R. H., Green D. W.; "Manual del ingeniero químico" 7° ed., Mc Graw Hill, Vol. II, España, 2003.
121. Qader S. A, *J. Inst. Pet. (London)* 59, No. 568, 178 (1973)
122. Que, G.; Men, C.; Meng C.; Ma, A.; Zhou, J.; Deng, W.; Wang, Z.; Mu, B.; Liu, C.; Liu, D.; Liang, S.; Shi, B. Heavy oil hydrocracking process with multimetallic liquid catalyst in slurry bed. U.S. Patent 6,660,157, 2003.
123. Reiher T., "Statilitatsuntersuchungen bei ruckwartigen Differentiationsformeln in Abhangigkeit von einem Parameter", Tech. Report #11, Sektion Mathematik, Humboldt-Universitatzu Berlin, 1978.
124. Raseev S., "Thermal and Catalytic Processes in Petroleum Refining", Marcel Dekker, 2003, USA
125. Reyniers G. C., Froment G. F., Kopinke F. D., Zimmermann G., "Coke Formation in Thermal Cracking of Hydrocarbons. 4, Modeling of Coke Formation in Naphtha Cracking", *Ind. Eng. Chem. Res.*, 1994, 33, 2584-2590.
126. Reynolds B. "Third generation LC Fining in petrobras international seminar of heavy crude oil processing", Cenpes, Brzail November 2002.

127. Riazi M. R., "Characterization and Properties of Petroleum Fractions", ASTM, USA, Philadelphia. 2005
128. Saber G.A.F, Wild C.J., "Nonlinear Regression", Jonh Wiley & Sons, USA, 1989, p.p. 768.
129. Sadeghbeigi R., "Fluid Catalytic Cracking Handbook, Troubleshooting of FCC Facilities", 2da ed., Gulf Professional Publishing, Elsevier, 2000, USA.
130. Scheffer, B., van Koten, M.A., Robschlager, K.W., and de Boks, F.C. "The shell residue hydroconversion process: development and achievements". *Catal. Today* 43:217–224, 1988
131. Scherzer J., and Gruia A. J. "Hydrocracking Science and Technology", Macel Dekker, New York, 1996.
132. Schuetze B., Hofmann H., "How to upgrade Heavy Feeds", *Hydrocarbon Processing*, 63 (2), 1984, 75-82
133. Seko M., Othake N., Kuri K., Asakura N., "Fundamentals of resid upgrading", *AIChE Syposium Serie* 1989, 85 (273), 43.
134. SENER," *Prospectiva de Petrolíferos 2008-2017*", México, 2008
135. Shafi R, Hutchings GJ. *Catal Today* 2000;59:423
136. Shanno, D.F., "Conditioning of Quasi-Newton Methods for Function Minimization," *Mathematics of Computing*, Vol. 24, pp 647-656, 1970.
137. Sherwood DE Jr. "Barriers to high conversion in an ebullated bed unitrelationship between sedimentation and operability", NCUT workgroup, Edmonton, Canada September 2000.
138. Sie, S.T. 2001. "Consequences of catalyst deactivation for process design and operation". *Appl. Catal. A* 212:129–151.2, 2001
139. Smith G. V., Notheisz F., "Heterogeneous catalysis in organic chemistry", Academic Press, 1999, 346 pag.
140. Solari RB. HDH hydrocracking as an alternative for high conversion of the bottom of the barrel in the 1990 NPRA Annual meeting, San Antonio, USA March 1990.
141. Speight J. G., "The Desulfurization of Heavy Oils and Residua", 2a ed., Marcel Dekker, New York, 2000.
142. Speight J. G., Heinemann H., "The Chemistry and Technology of Petroleum", 4th ed, Taylor and Francis Group, USA, 2007

BIBLIOGRAFÍA

143. Speight, J.G. and Ozum, B.. "Petroleum Refining Processes". Marcel Dekker Inc., New York, 2002
144. Stand J. D., Pujadó P. R., "Hand Book of Petroleum Processing", Springer, USA, 2008
145. Sullivan R. F., Boduszynski M. M, Fetzer J. C., "Molecular Transformations in Hydrotreating and Hydrocracking", *Energy & Fuels* 1989,3,603-612 603
146. Sullivan, R. F.; Egan, C. J.; Langlois, G. E., "Hydrocracking of Alkylbenzenes and Polycyclic Aromatic Hydrocarbons on Acidic Catalysts. Evidence for Cyclization of the Side Chains". *J. Catal.* 1964,3(2), 183-195
147. Sullivan R. F. and Scott J. W., *Heterogeneous Catalysis: Selected American Histories*, A.C.S. Symp. Series 222 (B. H. Davis and W. P. Hettinger, eds.), Washington D. C., 1983. p293
148. The Institute of Heavy Oil Processing, "Heavy Oil Processing Handbook, The Chemical Daily Co": Tokyo, 1982; 54.
149. The Mathwoks, "Mathematics, User's Guide", USA, 2010a
150. The Mathwoks, "Optimization Toolbox 5, User's Guide" USA, 2010b
151. Thompson J., "The Synthesis and Evaluation of Molybdenum-Based Ultra-Dispersed Hydroprocessing", Thesis for degree of master of science, University of Calgary, Alberta 2008.
152. Utz B. R., Cugini A. V., Frammell, Am. Chem. Soc., Prep., Div. Fuel Chem., 34 (4) (1989) 1423.
153. Van Gineken, A.J.J., Van Kessel, M.M., Pronk, K.M.A., and Renstrom, G. "Shell process desulfurizes residues.", *Oil Gas J.*, 73: 59–63., 1975
154. Vansina, H., M. A. Baltanas, and G. F. Froment, "Hydroisomerisation and Hydrocracking Product Distribution from n-Octane and 2,2,4-Trimethyl Pentane," *Znd. Eng. Chem. Prod. Res. Dev.*, 22, 526 (1983).
155. Wang, M., C. Zhang, J. M. Smith, and B. J. McCoy, "Continuous Mixture Kinetics of Thermolytic Extraction of Coal in Supercritical Fluid," *AZChE J.*, 40, 1 (1994).
156. Wauters S., Marin G. B., "Computer generation of a network of elementary steps for coke formation during the thermal cracking of hydrocarbons", *Chemical Engineering Journal* 82 (2001) 267–279
157. Weber T., Prins R., Santen R. A, "Transition metal Sulphides: Chemical and Catalysis", Springer, 1998, 355 pag.

BIBLIOGRAFÍA

158. Weekman, V. W., "Lumps, Models and Kinetics in Practice," *Chem. Eng. Prog. Monogr. Ser.*, 75(11), 3 (1979)
159. Weitkamp J., "The Influence of Chain Length in Hydrocracking and Hidroisomerization of n-Alkanes", *Hydrocracking and Hydrotreating A.C.S. Symp. Series 20*, 1975, p.1
160. Weitkamp, Ernst and Karge, *Erdoel Kohle-Erdgas-Petrochem.* 37 (10): 457 (1984)
161. Weikkamp J., Erns S., in *Guidelines for Mastering the Properties of Molecular Sieves* (D. Bathomeuf et al., eds.), Plenum Press, New York, 1990, p. 343.
162. Wenzel, F.; Kretschmar, K. *Veba-Combi-Cracking process-status and future trends. Oil Sands-Our Petroleum Future; Alberta Research Council: Edmonton, Alberta, Canada, 1993; pp 268–253.*
163. Wisdom LI. "Second generation ebullated bed technology in AIChE national spring meeting", Houston, March 1995.
164. Yasumuro, M.; Okui, T.; Okuyama, N.; Tamura, M.; Shigehisa T *Method for hydrocracking petroleum heavy oil. Canadian Patent CA 2426374*, 2003.
165. Yves, J.; Davidson, M.; Le Page, J. F. *Process for Hydrotreating Heavy Hydrocarbons in Liquid Phase in the presence of a Dispersed Catalyst.*, U.S. Patent 4,285,804, 1981.
166. Zeeman, R. J., and N. R. Amundson, "Continuous Polymerisation Sequels," *Chem. Eng. Sci.*, 20, 331, 637 (1965).
167. Zhang S., Liu D., Deng W., Que G., "A review of slurry-phase hydrocracking heavy oil technology", *Energy & Fuels*, 21,6,,2007, 3057-3062.