



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

MEJORAMIENTO DE LAS PROPIEDADES DE TRANSPORTE DE
CRUDO PESADO MEDIANTE HIDRODESINTEGRACION EN FASE
DISPERSA A BAJA SEVERIDAD USANDO CATALIZADORES
MINERALES

TESIS PARA OPTAR POR EL GRADO DE:
DOCTOR EN INGENIERÍA

PRESENTA:
ALEXANDER QUITIAN ARCINIEGAS

TUTOR PRINCIPAL
Dr. JORGE ANCHEYTA JUÁREZ
INSTITUTO MEXICANO DEL PETRÓLEO

COMITÉ TUTOR
Dr. ROGELIO CUEVAS GARCÍA
FACULTAD DE QUÍMICA
Dr. JORGE RAMÍREZ SOLÍS
FACULTAD DE QUÍMICA

CIUDAD DE MÉXICO, (ENERO) 2018



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.



MEJORAMIENTO DE LAS PROPIEDADES DE
TRANSPORTE DE CRUDO PESADO MEDIANTE
HIDRODESINTEGRACION EN FASE DISPERSA A BAJA
SEVERIDAD USANDO CATALIZADORES MINERALES

TESIS DE DOCTORADO

ALEXANDER QUITIAN ARCINIEGAS

JURADO ASIGNADO:

Presidente: Dr. LUIS CEDEÑO CAERO
Secretario: Dr. JUAN PABLO AGUAYO VALLEJO
Vocal: Dr. JOSÉ FELIPE SÁNCHEZ MINERO
1er Suplente: Dr. IGNACIO ELIZALDE MARTÍNEZ
2do Suplente: Dr. ROGELIO CUEVAS GARCÍA

Lugares donde se realizó la tesis:

UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO
INSTITUTO MEXICANO DEL PETRÓLEO

TUTOR DE LA TESIS
Dr. JORGE ANCHEYTA JUÁREZ

FIRMA

DEDICATORIA

A Dios:

Por permitirme llegar a la culminación de mis estudios, estando conmigo en cada paso que doy, cuidándome, y dándome fortaleza para continuar.

A mis Padres, Libardo y Consuelo:

Quienes siempre han velado por mi bienestar, por su apoyo, por su motivación constante, por ser un ejemplo de perseverancia y disciplina, pero más que nada, por su amor.

A mis hermanos, Leonardo y Paola:

Por estar conmigo siempre, por todos los buenos momentos juntos y ser un gran ejemplo para mí.

A todos mis familiares, en especial a mis abuelos y tíos que están en la paz del Señor.

AGRADECIMIENTOS

Antes que nada, quiero expresar mi más sincero agradecimiento a mi tutor, Dr. Jorge Ancheyta Juárez, por haberme brindado la oportunidad de trabajar con él, por su paciencia, por los conocimientos compartidos, por su amabilidad y colaboración en todo momento.

Un agradecimiento muy especial al Dr. Sergio Ramírez Amador por su tutoría, amistad, apoyo y consejo durante gran parte de mi estancia doctoral en el Instituto Mexicano del Petróleo.

Al Dr. Rogelio Cuevas como miembro de mi comité tutorial por sus constantes consejos y apoyos que fueron de gran importancia en el doctorado y en todo mi proceso de formación desde la maestría.

Al Dr. Jorge Ramírez, miembro de mi comité tutorial cuyas asesorías me ayudaron mucho en el desarrollo de mi tesis doctoral.

A todos los integrantes de la Gerencia de Productos para la Transformación de Crudo del Instituto Mexicano del Petróleo, en especial a los Doctores Fernando Alonso, Guillermo Centeno, Patricia Rayo, Gustavo Marroquín y al Ingeniero Carlos Cureño por sus invaluable aportes y colaboración durante todo mi doctorado.

Al Laboratorio de Plantas Piloto y Escalamiento de Catalizadores del Instituto Mexicano del Petróleo y sus técnicos, en especial a los Ingenieros José Cuarenta y Lázaro Moisés por su soporte técnico, consejos y apoyo en el mantenimiento y reparación de los equipos empleados en esta tesis.

Al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACYT), así como al Instituto Mexicano del Petróleo (IMP) por las becas de sostenimiento durante el doctorado. Además, agradezco al Instituto Mexicano del Petróleo (IMP) por el apoyo económico usado para la ejecución de mi tesis doctoral.

A la Universidad Nacional Autónoma de México (UNAM), en especial a las Licenciadas Patricia Vargas y Gloria García por su valiosa ayuda en todos los trámites y diligencias del posgrado.

A mis compañeros Guillermo Félix y Emmanuel Rodríguez, a quienes no sólo les agradezco por todas sus ayudas y aportes a mi tesis de doctorado sino también por su aprecio y amistad incondicional.

A mi amiga Isabel Acevedo por todo su aprecio y colaboración.

CONTENIDO

RESUMEN	9
ABSTRACT	11
CAPITULO I. INTRODUCCIÓN	13
1.1. Hipótesis.....	13
1.2. Objetivos.....	13
1.3. Panorama General del Transporte de Crudos Pesados en México ...	14
1.4. Técnicas Convencionales para el Transporte de Crudos Pesados y Extrapesados	17
1.4.1. Dilución	18
1.4.2. Calentamiento.....	20
1.5. Metodología General.....	20
1.6. Estructura de la Tesis	22
CAPITULO II. SELECCIÓN DE LAS CONDICIONES DE OPERACIÓN	23
2.1. Procesos de Mejoramiento no Convencionales	23
2.2. Hidrodesintegración catalítica en Fase Dispersa	25
2.2.1. Condiciones de operación	26
2.2.2. Catalizadores dispersos	27
2.2.3. Reacciones.....	33
2.3. Procedimiento Experimental.....	36
2.3.1. Alimentación y materiales.....	36
2.3.2. Reactor empleado.....	36
2.3.3. Condiciones y modo de operación	37
2.3.4. Análisis de los productos	38
2.4. Resultados Experimentales	39
2.4.1. Hidrodesintegración térmica o sin catalizador	39
2.4.2. Hidrodesintegración en fase dispersa	42
2.5. Conclusiones	51
CAPITULO III. USO DE CATALIZADORES MINERALES	52
3.1. Procesos de Hidrodesintegración en Fase Dispersa con Catalizadores Minerales	52
3.2. Procedimiento Experimental.....	54
3.2.1. Materiales.....	54
3.2.2. Preparación y caracterización de los catalizadores minerales...	55

3.2.3. Hidrodesintegración en fase dispersa del crudo pesado.....	56
3.2.4. Caracterización de los productos.....	56
3.3. Resultados.....	58
3.3.1. Coque.....	58
3.4.2. Gas.....	62
3.4.3. Crudo mejorado.....	64
3.4. Conclusiones.....	69
3.5. Publicaciones.....	70

**CAPITULO IV. CARACTERIZACIÓN DEL CRUDO MEJORADO
MEDIANTE DESTILACIÓN Y DESASFALTADO71**

4.1. Precipitación de Asfaltenos de los Crudos Pesados.....	71
4.1.1. Asfaltenos.....	72
4.1.2. Equilibrio de fases.....	74
4.1.3. Solubilidad de resinas y asfaltenos.....	75
4.1.4. Solubilización de los asfaltenos.....	77
4.2. Procedimiento Experimental.....	79
4.2.1. Materias primas.....	80
4.3.2. Destilación de las muestras de crudo.....	81
4.3.3. Desasfaltado de los fondos de destilación.....	81
4.3.4. Caracterización de los productos.....	82
4.3. Resultados y Discusión.....	83
4.3.1. Destilación atmosférica.....	83
4.3.2. Desasfaltado.....	94
4.4. Conclusiones.....	106
4.5. Publicaciones.....	107

**CAPITULO V. CARACTERIZACIÓN DE LOS MALTENOS DE LOS
CRUDOS MEJORADOS108**

5.1. Análisis Sara.....	108
5.1.1. Saturados.....	112
5.1.2. Aromáticos.....	113
5.1.3. Resinas.....	115
5.1.4. Estudio de las reacciones de hidrodesintegración en fase dispersa mediante análisis SARA.....	116
5.2. Procedimiento Experimental.....	118
5.3. Resultados.....	119
5.3.1. Balances de masa.....	119

5.3.2. Saturados.....	122
5.3.3. Aromáticos.....	130
5.3.4. Resinas	136
5.4. Conclusiones	141
5.5. Publicación	142
CONCLUSIONES GENERALES	143
RECOMENDACIONES GENERALES	144
REFERENCIAS	145

LISTA DE TABLAS

Tabla 1. Condiciones de operación de reacciones con catalizadores dispersos....	27
Tabla 2. Reacciones de desintegración térmica.	33
Tabla 3. Propiedades del trióxido de molibdeno (MoO_3) de grado analítico.....	36
Tabla 4. Propiedades del crudo pesado.	36
Tabla 5. Composición del gas en función de la concentración del catalizador....	48
Tabla 6. Propiedades del coque en función de la concentración de catalizador. ..	50
Tabla 7. Composición del trióxido de molibdeno de grado analítico.	54
Tabla 8. Composición del óxido férrico de grado analítico.	54
Tabla 9. Composición (%p) de los minerales usados como catalizadores.	55
Tabla 10. Análisis elemental (%p) del coque obtenido en función del catalizador usando 2500 ppm de metal activo.	59
Tabla 11. Peso molecular promedio por GPC/SC de los coques obtenidos en función del tipo de catalizador usando 2500 ppm de metal activo.	60
Tabla 12. RMN de los coques en función del tipo de catalizador usando 2500 ppm de metal activo.....	60
Tabla 13. Espaciamientos interlaminares o parámetros microcristalinos de los coques en función del tipo de catalizador empleando 2500 ppm de metal activo.	61
Tabla 14. Composición de los gases en función del tipo y concentración del catalizador.	63
Tabla 15. Análisis elemental de los crudos mejorados en función del tipo y concentración de catalizador.....	67
Tabla 16. Composición por destilación de los crudos mejorados en función del tipo de catalizador usando 5000 ppm de metal activo.	69
Tabla 17. Propiedades del crudo pesado y sus crudos mejorados.....	80
Tabla 18. Productos de la destilación atmosférica hasta 260°C del crudo pesado y sus crudos mejorados.	83
Tabla 19. Propiedades de los cortes livianos del crudo pesado y sus crudos mejorados.....	87
Tabla 20. Propiedades de los fondos de destilación.	91
Tabla 21. Balances de masa para el desasfaltado de los fondos de destilación. ..	94
Tabla 22. Propiedades de los maltenos de los crudos mejorados.	96
Tabla 23. Propiedades de los asfaltenos en función del tipo de catalizador.....	99
Tabla 24. Resonancia magnética nuclear de protón (RMN ^1H) y carbono (RMN ^{13}C).	100
Tabla 25. Parámetros microcristalinos y espaciado entre capas hallados por difracción de rayos X para los asfaltenos.	101
Tabla 26. Propiedades de los catalizadores frescos, insolubles en tolueno del crudo y sus crudos mejorados.	103
Tabla 27. Propiedades de la fracción orgánicas de los insolubles en tolueno. ...	105
Tabla 28. Balances de masa del análisis SARA	119

Tabla 29. Densidad y viscosidad de la fracción de saturados del crudo pesado.	122
Tabla 30. Análisis elemental de los saturados del crudo pesado y sus crudos mejorados.	123
Tabla 31. Parámetros estructurales por RMN ¹ H y RMN ¹³ C para los saturados.	127
Tabla 32. Propiedades de flujo de la fracción de aromáticos del crudo pesado.	130
Tabla 33. Análisis elemental de la fracción de aromáticos.	131
Tabla 34. Parámetros estructurales por RMN ¹ H y RMN ¹³ C para la fracción de aromáticos.	135
Tabla 35. Propiedades de flujo de la fracción de resinas del crudo pesado.	136
Tabla 36. Análisis elemental de las resinas del crudo pesado y sus crudos mejorados.	137
Tabla 37. RMN ¹ H y RMN ¹³ C de las resinas.	141

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Reservas probadas en México (MMbbl).	14
Figura 2. Red de oleogasoductos y otros en México.	16
Figura 3. Red de Oleoductos y Poliductos en México.	17
Figura 4. Tecnologías para el transporte de crudos pesados y extrapesados.	18
Figura 5. Metodología Experimental.	21
Figura 6. Distribución de tecnologías de mejoramiento usadas para el transporte de crudos pesados.	24
Figura 7. Clasificación de los catalizadores dispersos.	28
Figura 8. Reactor Parr modelo 4843.	37
Figura 9. Efecto de la presión y la temperatura de reacción en la gravedad API y viscosidad a 37.8°C de los crudos mejorados sin catalizador.	40
Figura 10. Hidrodesulfuración y el porcentaje de reducción del residuo de vacío (VVR%) del crudo mejorado sin catalizador en función de la presión y temperatura de reacción.	41
Figura 11. Coque y gas formados durante la hidrodesintegración sin catalizador en función de la presión y la temperatura.	41
Figura 12. Efecto de la presión y la temperatura en la gravedad API y la viscosidad a 37.8°C de los crudos mejorados por hidrodesintegración en fase dispersa con MoO ₃	43
Figura 13. Hidrodesulfuración y porcentaje de reducción del residuo de vacío de los crudos mejorados por hidrodesintegración en fase dispersa con MoO ₃	44
Figura 14. Efecto de la presión y temperatura en la formación de coque y gas hidrodesintegración en fase dispersa con MoO ₃	45
Figura 15. Consumo de hidrógeno en función de la presión y temperatura de la hidrodesintegración en fase dispersa con MoO ₃	45
Figura 16. Efecto de la concentración de MoO ₃ en la gravedad API y la viscosidad a 37.8°C de los crudos mejorados obtenidos por hidrodesintegración en fase dispersa.	47
Figura 17. Hidrodesulfuración y reducción del residuo de vacío de los crudos mejorados en función de la concentración de Mo.	48
Figura 18. Formación de coque y gas en función de la concentración de Mo en la hidrodesintegración en fase dispersa.	49
Figura 19. Gravedad API y viscosidad a 37.8°C en función del tiempo de crudos mejorados mediante hidrodesintegración en fase dispersa con MoO ₃	50
Figura 20. Efecto del tiempo en la hidrodesulfuración y porcentaje en la reducción del residuo de vacío en los crudos mejorados obtenidos mediante hidrodesintegración en fase dispersa con MoO ₃	51
Figura 21. Coque formado en función del tipo y concentración de catalizador.	58
Figura 22. Distribución de pesos moleculares por GPC/SC del coque obtenido en función del tipo de catalizador a 2500 ppm.	59
Figura 23. Difracción de Rayos X de los coques en función del tipo de catalizador empleando 2500 ppm de metal activo.	61
Figura 24. Análisis TGA y DTA de los coques sin y con molibdenita en una concentración de 2500 ppm de Mo.	62
Figura 25. Gas formado en función del tipo y concentración de catalizador usado.	63
Figura 26. Gravedad API y viscosidad de los crudos mejorados en función del tipo y concentración del catalizador.	64

Figura 27. Hidrodesulfuración de los crudos mejorados en función del tipo y concentración de catalizador.....	65
Figura 28. Consumo de hidrógeno en la hidrodesintegración en fase dispersa en función del tipo y cantidad de catalizador.....	66
Figura 29. Modelo idealizado de la micela asfaltenos + resina.....	74
Figura 30. Procedimiento para el fraccionamiento del crudo pesado y mejorado.....	79
Figura 31. Incremento de los cortes livianos y reducción de los fondos de destilación.....	84
Figura 32. Reducción del contenido de azufre en los cortes livianos.....	88
Figura 33. Incremento en las fracciones de destilación de los cortes livianos.....	89
Figura 34. Incremento de las fracciones PIONA en los cortes livianos.....	90
Figura 35. Reducción del contenido de azufre en los fondos de los crudos mejorados en función del contenido de metal activo en el catalizador.....	92
Figura 36. Incremento de las fracciones de destilación en los fondos de los crudos mejorados.....	93
Figura 37. Reducción del gasóleo pesado de vacío y del residuo de vacío en los fondos de crudos mejorados en función del contenido de metal activo en el catalizador.....	93
Figura 38. Reducción del contenido de asfaltenos en los crudos mejorados en función del contenido de metal activo en el catalizador.....	95
Figura 39. Hidrodesulfuración de los maltenos en función del contenido de metal activo en el catalizador.....	97
Figura 40. Incremento de las fracciones de destilación de los maltenos.....	97
Figura 41. Reducción del gasóleo pesado de vacío y del residuo de vacío en los fondos de crudos mejorados en función del contenido de metal activo en el catalizador.....	98
Figura 42. Hidrodesulfuración de los asfaltenos en función del contenido de metal activo en el catalizador.....	99
Figura 43. Cantidad de coque en los insolubles en tolueno.....	103
Figura 44. Difracción y fluorescencia de rayos X para el óxido férrico de grado analítico y los insolubles en tolueno del crudo pesado y los crudos mejorados sin catalizador y óxido férrico de grado analítico.....	104
Figura 45. Metal activo recuperado junto con los insolubles en tolueno.....	105
Figura 46. Métodos de cromatografía líquida usados en el análisis SARA.....	109
Figura 47. Procedimiento general del análisis SARA.....	111
Figura 48. Clasificación de los saturados.....	112
Figura 49. Benceno y algunos aromáticos sustituidos simples.....	114
Figura 50. Benceno, tolueno y compuestos poliaromáticos condensados.....	115
Figura 51. Tetralina.....	115
Figura 52. Ejemplos y clasificación de la fracción aromática de acuerdo al tipo de anillo unido al núcleo aromático principal del análisis SARA.....	115
Figura 53. Estructura de una resina.....	116
Figura 54. Incremento y decremento de las fracciones SAR.....	120
Figura 55. Densidad y viscosidad a 37.8°C de los crudos mejorados en función del tipo y cantidad de metal activo en el catalizador.....	122
Figura 56. Hidrodesulfuración de los saturados del crudo mejorado.....	124
Figura 57. Peso molecular promedio en peso e Índice de Polidispersidad (PDI) de la fracción de saturados.....	125
Figura 58. Espectros infrarrojos de los saturados.....	126

Figura 59. Estructura hipotética promedio de los saturados del crudo pesado basados en los resultados de RMN ¹ H y RMN ¹³ C	128
Figura 60. Estructuras hipotéticas promedio para los saturados de los crudos mejorados, en función del tipo de catalizador.	130
Figura 61. Gravedad API y viscosidad a 37.8°C de la fracción de aromáticos.....	131
Figura 62. Hidrodesulfuración de la fracción de aromáticos de los crudos mejorados... ..	132
Figura 63. Peso molecular promedio en peso e índice de polidispersidad (PDI) de la fracción aromática de los crudos mejorados.....	133
Figura 64. Espectrometría infrarroja de la fracción de aromáticos.	134
Figura 65. Densidad y viscosidad a 37.8°C de las resinas de los crudos mejorados.	137
Figura 66. Hidrodesulfuración de las resinas de los crudos mejorados.....	138
Figura 67. Peso molecular promedio en peso e índice de polidispersidad (PDI) para las resinas de los crudos mejorados.	139
Figura 68. Espectros de infrarrojo de las resinas.....	140

RESUMEN

La mayor parte de la producción de petróleo en México y el mundo consiste en crudos pesados. Estos crudos pesados poseen gravedades de 20° a 10° API y viscosidades a 37.8°C entre 100 y 10000 cSt. Debido a sus propiedades, el transporte de crudos pesados a través de la red nacional de oleoductos actualmente no es posible, ya que a través de ella sólo se pueden bombear hidrocarburos con gravedades API mayores a 16° y viscosidades menores a 250 cSt a 37.8°C; de lo contrario, se sobrepasaría la presión de diseño de las tuberías y las capacidades de bombeo disponibles.

Con la finalidad de obtener crudos mejorados con las propiedades requeridas para el transporte, se estudió la hidrodesintegración en fase dispersa de crudo pesado a condiciones de operación de severidad baja usando catalizadores minerales de bajo costo. Esto permitió el desarrollo de un proceso técnicamente viable y una nueva alternativa a los procesos de dilución y calentamiento usados al día de hoy en la industria del petróleo en México. Los materiales usados como catalizadores estudiados fueron óxido de molibdeno y férrico de grado analítico, así como minerales de molibdenita, hematita A, hematita B y magnetita. También se hicieron pruebas de hidrodesintegración sin catalizador con el fin de comparar resultados.

Los resultados mostraron que las condiciones de operación discontinua mínimas para obtener crudos mejorados con las propiedades adecuadas para su transporte por tubería mediante la hidrodesintegración en fase dispersa con catalizadores minerales son 4 MPa, 380°C, 4 horas y 5000 ppm de metal activo (Fe o Mo). Además, se encontró que el uso de cualquiera de los catalizadores estudiados permite no sólo alcanzar las propiedades de flujo en los crudos mejorados sino además inhibe la formación de coque y gas. Los catalizadores con molibdeno poseen una mayor capacidad de hidrogenación, por lo cual los crudos mejorados obtenidos con estos catalizadores poseen mejores propiedades de flujo que los crudos mejorados producidos con catalizadores de hierro.

El fraccionamiento de los crudos mejorados en cortes livianos, maltenos, asfaltenos e insolubles en tolueno mostró que las propiedades de flujo de los crudos mejorados se deben no sólo al incremento en las fracciones de cortes livianos y de maltenos, sino principalmente por el mejoramiento de

las propiedades fisicoquímicas de los maltenos y asfaltenos. Tanto el aumento de las fracciones antes mencionadas, como el mejoramiento de las propiedades de los maltenos y asfaltenos son proporcionales al contenido de metal activo y la capacidad de hidrogenación del catalizador (Mo>Fe). Los insolubles en tolueno están compuestos por el catalizador gastado y coque. El coque recuperado con los insolubles en tolueno tiene similares propiedades al coque formado en la hidrodesintegración sin catalizador, por lo cual se concluye que la hidrodesintegración en fase dispersa ocurre por mecanismos de radicales libres e hidrogenación.

El análisis SARA de los crudos mejorados y su caracterización mostró que la conversión de las resinas a las fracciones de saturados y aromáticos es la principal responsable del incremento de las propiedades de los maltenos. El mejoramiento de las propiedades fisicoquímicas de las fracciones de saturados, aromáticos y resinas contribuyen igualmente en el mejoramiento de las propiedades de los maltenos en los crudos mejorados. También ocurre una significativa conversión de los aromáticos a saturados, demostrando que los catalizadores estudiados además de inhibir la formación de coque y gas también catalizan la hidrogenación de anillos aromáticos. El grado de conversión y las propiedades de las fracciones SARA en los crudos mejorados depende de la capacidad de hidrogenación (Mo>Fe) y el contenido de metal activo en el catalizador.

ABSTRACT

Most of the petroleum production in Mexico consists of heavy crude oil. These heavy crude oils have gravities of 20° to 10° API and viscosities at 37.8°C between 100 and 10000 cSt. After their extraction, the transport of heavy crudes through the existing national pipeline system is not possible directly, since through them only hydrocarbons with API gravities greater than 16° and viscosities lower than 250 cSt at 37.8°C can be pumped; otherwise the design pressure of the pipelines and the available pumping capacities would be exceeded.

With the purpose to obtain upgraded oils with the properties required for their transportation through the national pipeline system, the use of slurry-phase hydrocracking of heavy crude oil at low severity operating conditions using low cost mineral catalysts was proposed. This permitted developing a process technically viable and a new alternative to the dilution and heating processes used today in the oil industry in Mexico. The catalysts studied were analytical grade trioxide, molybdenite, analytical grade ferric oxide, hematite A, hematite B and for further analysis of the experimental data, tests without catalyst were also carried out.

The results showed that the minimum batch operating conditions to obtain upgraded oils with the properties suitable for their transport by pipeline using slurry-phase hydrocracking with mineral catalysts are: 4 MPa, 380°C, 4 hours and 5000 ppm of active metal (Fe or Mo). Furthermore, it was found that the use of any of the catalysts studied allows not only to achieve the flow properties in the upgrade oils but also to inhibit the formation of coke and gas. The catalysts with molybdenum showed a higher capacity of hydrogenation, so that the upgraded oils obtained with these catalysts have better flow properties than the upgraded oils produced with iron catalysts.

The fractionation of the upgraded oils in light cuts, maltenes, asphaltenes and insoluble in toluene showed that the flow properties of the upgraded oils are due to a lesser extent to the increase in the fractions of light cuts and maltenes. Therefore, the upgrading of the physicochemical properties of maltenes and asphaltenes are the main cause of the improvement of the properties of the upgraded oils. Both the increase of these fractions and the upgrading of the properties of the maltenes and asphaltenes are proportional to the content of active metal and the hydrogenation capacity of the catalyst (Mo > Fe). In the case of the insolubles in toluene, they are

composed of the spent catalyst and coke. The recovered coke from the insolubles in toluene has similar properties to the coke formed in the hydrocracking without catalyst, for which it is concluded that the slurry-phase hydrocracking occurs by free radical and hydrogenation mechanisms.

The SARA analysis of the upgraded oils and their characterization showed that the conversion of the resins toward the fractions of saturates and aromatics is the main responsible for the increase of the properties of maltenes. The improvement of the physicochemical properties of the fractions of saturates, aromatic and resins also contribute to the upgrading of the properties of the maltenes. There is also a significant conversion of aromatics to saturates, demonstrating that the catalysts studied in addition to inhibiting the formation of coke and gas also they catalyze the hydrogenation of aromatic rings. The degree of conversion and the properties of the SARA fractions in the upgraded oil depend on the hydrogenation capacity (Mo > Fe) and the active metal content in the catalyst.

CAPITULO I. INTRODUCCIÓN

La disponibilidad de crudos pesados en México y en el mundo ha forzado a la búsqueda de alternativas para el mejoramiento de sus propiedades físicas y químicas. Los crudos pesados tienen una gravedad API baja (<16) y una viscosidad alta (>2000 cSt) debido a su bajo contenido de fracciones livianas, lo cual hace difícil tanto su extracción de los pozos de producción como su transporte por tuberías. Además, debido a su naturaleza, los crudos pesados contienen una concentración alta de impurezas tales como azufre, metales y asfaltenos que dificultan su refinación convencional produciendo cantidades elevadas de fracciones pesadas o fondo de barril.

Un crudo pesado no fluye fácilmente a temperatura ambiente y las caídas o pérdidas de presión altas a lo largo de la tubería repercuten negativamente en la productividad del pozo, el diámetro y espesor de las tuberías, la capacidad y potencia de las bombas y los consumos de energía de bombeo; incrementando los costos de instalación, operación y mantenimiento de las facilidades de producción.

Para facilitar el transporte de los crudos pesados, se emplean diferentes métodos convencionales como son el calentamiento de tuberías, la dilución y la adición de reductores de viscosidad. Estas técnicas tienen una serie de desventajas técnicas y económicas que las hacen inadecuadas para el manejo y transporte de crudos pesados además de no incrementar el valor agregado de estos hidrocarburos.

1.1. Hipótesis

La hidrodésintegración en fase dispersa de crudos pesados a condiciones de severidad baja con catalizadores minerales de bajo costo puede ser usada con el fin de obtener crudos mejorados con las propiedades requeridas (gravedad API >16 y viscosidad <250 [cSt@37.8°C](#)) para su transporte por la red nacional de oleoductos. Esto permitiría desarrollar un proceso con menores costos de inversión y de operación comparado con tecnologías de mejoramiento convencionales y no convencionales existentes.

1.2. Objetivos

El objetivo principal de esta tesis es establecer las bases para el diseño de

un proceso de mejoramiento de las propiedades de transporte (gravedad API y viscosidad) de crudo pesado mediante hidrodesintegración en fase dispersa a condiciones de severidad baja usando catalizadores minerales.

Los objetivos específicos de esta tesis son:

- Analizar el efecto de las condiciones de reacción (temperatura, presión, tiempo de reacción, relación hidrógeno/hidrocarburo, tipo, tamaño de partícula y concentración de catalizador) sobre las propiedades de crudos mejorados obtenidos mediante hidrodesintegración en fase dispersa de crudo pesado a condiciones moderadas con catalizadores minerales ricos en hierro y molibdeno.
- Evaluar el efecto de los catalizadores minerales sobre la distribución de los productos de reacción y fracciones SARA (Saturados, Aromáticos, Resinas y Asfaltenos) durante la hidrodesintegración en fase dispersa de crudo pesado a condiciones moderadas de operación.

1.3. Panorama General del Transporte de Crudos Pesados en México

La mayor parte de las reservas probadas en México de acuerdo a cifras oficiales de la Secretaría de Energía corresponden a crudos pesados, el cual tiene una participación superior al 30%, en segundo término, los aceites livianos con 24.9%, 21.5% el crudo ligero, el 15.8% el crudo extrapesado y el súper ligero apenas un 7.5% (Figura 1) (Alexandri, Guerrero, Rodríguez, Ubaldo, & Ramos, 2016).

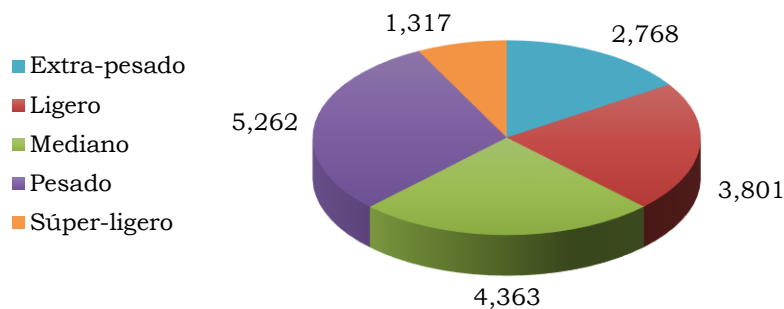


Figura 1. Reservas probadas en México (MMbbl).

Los crudos pesados son difíciles de extraer y transportar por tuberías haciendo costosa su producción. Además, los crudos pesados son difíciles de refinar porque su contenido de fracciones más livianas y valiosas que pueden separarse mediante destilación atmosférica es muy pequeño. Esto último, junto con un alto contenido de metales y otros elementos, exige

procesos de refinación más sofisticados y tecnologías adicionales para la disposición final de sus residuos de destilación, lo cual reduce el valor económico de los crudos pesados.

La densidad del petróleo es importante en la evaluación de su precio, en la estimación de sus rendimientos, en la selección el proceso de refinación y por ende en sus costos de refinación. Sin embargo, la viscosidad es la propiedad que más afecta la recuperación y producción del petróleo ya que cuánto más viscoso es, más complicado y costoso es su proceso de extracción en los pozos petrolíferos y su transporte hacia las refinerías y centros de distribución.

Los crudos pesados de México tienen una gravedad que oscila entre 10 y 20 °API y una viscosidad típica de 500-10000 cSt a 37.8°C haciendo imposible su transporte por la red nacional de oleoductos. Por estas razones es que el bombeo de crudos pesados a través de estas tuberías requeriría un incremento en:

- Las presiones de operación y la capacidad de bombeo.
- Los costos energéticos, ambientales y económicos.
- Los riesgos de rupturas y fallos a causa de las presiones altas.

A pesar de todos los problemas y riesgos potenciales, el transporte por tubería del petróleo es el método más efectivo y económico. Los métodos más seguros y competitivos para el transporte de petróleo de acuerdo al Departamento de Transporte de los Estados Unidos de Norteamérica son el transporte por tubería y por ferrocarril (Feinberg, 2015; Pipeline and Hazardous Materials Safety Administration (PHMSA), 2008). Específicamente en el caso del transporte de petróleo por ferrocarril hay 4.5 veces más probabilidades que ocurra un accidente que en el transporte de crudo por oleoductos. Además, a diferencia del transporte por ferrocarril, más del 70% de los accidentes en oleoductos involucran derrames de al menos de un metro cúbico de petróleo y en cambio sólo un 17% de derrames ocurren a lo largo del oleoducto porque la mayoría de ellos suceden en las instalaciones de producción. Desde el punto de vista económico el transporte por oleoductos representa sólo 1/10 del costo por ferrocarril (Carlson, 2014; Green & Jackson, 2015).

México tiene una infraestructura extensa de tubería para el transporte del petróleo crudo proveniente de los pozos de extracción hacia las refinerías y

las terminales de almacenamiento y distribución con fines de exportación. Este sistema de transporte por tuberías se puede dividir en dos (LLano & Flores, 2017):

- *Los oleogasoductos:* Son tuberías que llevan mezclas de petróleo y gas desde el cabezal del pozo hasta las baterías de separación y bombeo para ser redirigido a la siguiente fase del procesamiento. Tienen diámetros pequeños y su longitud individual no es muy grande (menos de 100 km). Existen alrededor de 4,665 oleogasoductos en México con una longitud total de 11,390.7 kilómetros (Figura 2).



Figura 2. Red de oleogasoductos y otros en México (Llano & Flores, 2017).

- *Oleoductos:* Son tuberías que transportan el petróleo desde las áreas de extracción hasta las refinerías, petroquímicas y centros de distribución para su exportación. Existen alrededor de 340 oleoductos en el país cuya extensión es aproximadamente de 10,006.53 kilómetros (Figura 3).

A las consideraciones anteriores, hay que añadir que la Reforma Energética promueve la modernización y expansión de la red de oleoductos. Sin embargo, la mayoría de la infraestructura en México está diseñada para el transporte de crudos livianos y medianos con gravedades API mayores a 16 y viscosidades menores a 250 cSt a 37.8°C, por lo que el transporte de

crudos pesados por medio de oleoductos a causa de las grandes reservas y producción del país representa un gran problema y es de vital relevancia (Muñoz, Ancheyta, & Castañeda, 2016; Romo, 2016).



Figura 3. Red de Oleoductos y Poliductos en México (LLano & Flores, 2017).

Para ello, se han dirigido esfuerzos para mejorar las condiciones de transporte de crudos pesados y extrapesados y lograr el aseguramiento de la producción de hidrocarburos en el país. PEMEX ha venido usando sistemas convencionales como la dilución y el calentamiento con el fin de disminuir sustancialmente la contrapresión en las tuberías, bombas y líneas corriente arriba contribuyendo a la eficiencia de transporte en ductos, junto con incrementos en la producción de los pozos en algunos casos. Estos sistemas convencionales como se analizará a continuación, tienen una serie de inconvenientes que dificultan su aplicación y si a esto se le suma el incremento en la demanda y exportación de crudos pesados, estas técnicas no garantizan el aseguramiento de la producción de hidrocarburos con la infraestructura existente en el país.

1.4. Técnicas Convencionales para el Transporte de Crudos Pesados

Los métodos usados para transportar crudos pesados y extrapesados por

tubería se clasifican en procesos de reducción de la viscosidad, de reducción de la fricción y de mejoramiento in situ, los cuales se resumen en la Figura 4. También se suelen clasificar como métodos convencionales y no convencionales. Las técnicas convencionales son la dilución y el calentamiento que son los procesos más usados a escala comercial. Mientras que dentro de las tecnologías no convencionales están los reductores de viscosidad, el flujo anular, la emulsificación y los procesos de mejoramiento in situ, los cuales en su mayoría sólo se han probados a escala laboratorio o piloto (Hart, 2013; Hasan, Ghannam, & Esmail, 2010; Yves Huc, 2010).



Figura 4. Tecnologías para el transporte de crudos pesados y extrapesados.

Sin embargo, como se explicó anteriormente los procesos más usados para el transporte de crudos pesados y extrapesados en México y en el mundo son la dilución y el calentamiento, por lo cual estos métodos, así como sus ventajas y desventajas serán explicadas a continuación.

1.4.1. Dilución

Es el método más usado y más popular para la reducción de la viscosidad de crudos pesados y facilitar el flujo por tuberías. Consiste en la adición de un hidrocarburo líquido más liviano o disolvente al crudo pesado. El solvente se agrega casi siempre en una proporción de 20-30% previniéndose

así las caídas de presión alta en la tubería a temperatura ambiente o sin necesidad de calentamiento. Dentro de las ventajas de este método está que puede emplearse para facilitar la deshidratación y el desalado de estos petróleos. De hecho, muchas veces son estos los propósitos originales de la dilución. No obstante, una de sus desventajas es que necesitan inversiones grandes para el bombeo y las líneas de tubería porque debido a la dilución se incrementa el volumen de fluido a transportar (Saniere, Hénaut, & Argillier, 2004).

Los solventes más empleados en la dilución son crudos livianos, condensados, naftas y alcoholes. A causa de la mezcla y manejo del crudo pesado y solvente se pueden generar productos de diferentes calidades, trayendo consigo inversiones adicionales en sistemas de bombeo y almacenamiento. En el caso de no emplearse crudos livianos como solventes, se requiere una recuperación mayor al 95% a fin de reducir los costos de operación y para ello, se deben instalar equipos de destilación y una línea de retorno del disolvente (Martínez-Palou, Mosqueira, Zapata-Rendón, & Mar-Juárez, 2011).

El diseño de un proceso de dilución eficiente debe considerar no sólo la vida útil del pozo de producción, las instalaciones requeridas y el tipo de disolvente a usar, sino también debe disponer de un sistema de verificación constante de las propiedades y estabilidad de las mezclas crudo/disolvente junto con una metodología para la minimización del disolvente empleado durante la vida del proyecto (Saniere et al., 2004; Yagui & Al-Bernani, 2002).

Las naftas y los crudos livianos son los disolventes más usados para la reducción de la viscosidad y el incremento de la gravedad API. Sin embargo, estas mezclas pueden alterar la estabilidad de los asfaltenos y producir su floculación y precipitación, bloqueando las tuberías. Por tanto, son necesarios estudios para entender la agregación y la floculación de los asfaltenos, así como la cristalización y deposición de estos sobre las tuberías (R. G. Santos, Loh, Bannwart, & Trevisan, 2014).

Desde un punto de vista económico, independientemente del disolvente y aunque se recuperen y reusen durante el proceso, su costo alto no puede ser recuperado con los precios bajos actuales de los crudos pesados. Por esta razón, se requiere un análisis económico cuidadoso del crudo pesado y de los disolventes involucrados en el proceso (I. C. V. M. Santos, Olivera, & Mansur, 2017).

1.4.2. Calentamiento

El calentamiento es el segundo método más usado en México y en el mundo para reducir la viscosidad y facilitar el transporte por tuberías. La base de este método es que la viscosidad se reduce por el aumento de la temperatura, haciendo más fácil el bombeo de los crudos pesados. El objetivo del proceso de transporte por calentamiento es mantener la temperatura en la cual el crudo pesado tiene la viscosidad adecuada para fluir por la tubería. Para preservar la temperatura en la tubería no sólo es necesario su aislamiento sino el calentamiento externo de las mismas debido a las pérdidas de calor causadas por el flujo lento. Para ello se requiere la instalación de estaciones de bombeo con sistemas de calentamiento directo. También hay tuberías con sistemas de calentamiento con vapor de baja presión, cercana a la presión ambiental con el fin de maximizar su capacidad (Guevara, González, & Nuñez, 1998).

Una desventaja de los procesos de calentamiento de las líneas de tubería es los costos altos para operaciones de larga distancia. Esto se agrava en operaciones costa afuera porque las tuberías se enfrían rápidamente por el contacto con el agua de mar y la dificultad para instalar y mantener estaciones de calentamiento y bombeo (I. C. V. M. Santos et al., 2017).

En conclusión, tanto la dilución como el calentamiento no son técnicas totalmente adecuadas para el manejo y transporte de los crudos pesados haciéndose necesario el estudio de nuevas alternativas que a diferencia de estos métodos convencionales aumente también el valor agregado de los crudos pesados.

1.5. Metodología General

En esta investigación se propone una alternativa para el transporte del crudo pesado usando la hidrodeseintegración en fase dispersa a bajas condiciones de severidad con catalizadores minerales de costo bajo aprovechando las enormes riquezas mineras del país. Con este propósito, la metodología general de esta tesis se puede resumir en (Figura 5):

- a. Primero se determinarán las condiciones de operación a baja severidad de la hidrodeseintegración en fase dispersa (presión, temperatura, tiempo de reacción y cantidad de catalizador) usando como catalizador trióxido de molibdeno de grado analítico. También, se caracterizaron los productos obtenidos (crudo mejorado, gas y coque). El criterio para la selección de

las condiciones de operación se estableció con base en las propiedades mínimas requeridas para el transporte de crudos (gravedad API>16 y viscosidad<250 cSt @ 37.8°F) y condiciones de baja severidad (P<10 MPa, T<400°C).

- b. Se seleccionaron algunos minerales mexicanos ricos en molibdeno o hierro como son: Molibdenita, Hematita A, Hematita B y Magnetita provenientes de diferentes minas. Una vez secados y pulverizados se estudió el efecto del tipo y concentración de metal activo en la hidrodesintegración en fase dispersa con estos catalizadores manteniendo las demás condiciones de operación constantes. Dichas condiciones fueron las obtenidas anteriormente con el catalizador de trióxido de grado analítico. En esta fase se caracterizaron todos los crudos mejorados obtenidos.

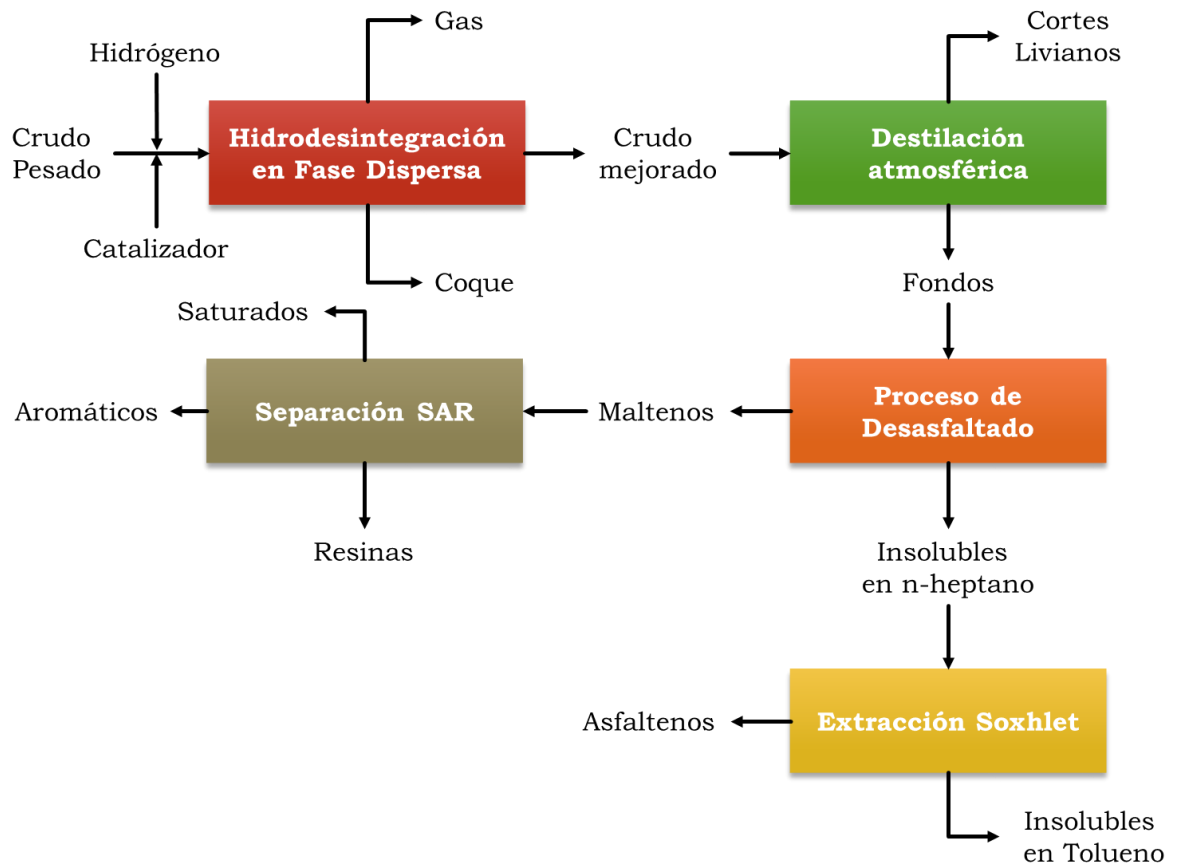


Figura 5. Metodología Experimental.

- c. Los crudos mejorados cuyas propiedades fueron las adecuadas para su transporte por tubería se fraccionaron mediante destilación atmosférica a 260°C. Esto permitió separar y caracterizar las fracciones de cortes

livianos y los fondos de destilación. Posteriormente, los maltenos, asfaltenos e insolubles en tolueno se separaron y caracterizaron. mediante el proceso de desasfaltado con n-heptano y la extracción Soxhlet con tolueno de los insolubles a partir de los fondos de destilación.

- d. Finalmente, los maltenos se fraccionaron en saturados, aromáticos y resinas mediante cromatografía líquida siguiendo la Norma ASTM 2007-11. Cada una de estas fracciones se caracterizó mediante densidad, viscosidad, análisis elemental, espectrometría infrarroja por transformada de Fourier (FTIR), distribución de pesos moleculares por cromatografía por permeación de gel (GPC), resonancia magnética nuclear de protón (RMN ^1H) y de carbono (RMN ^{13}C).

1.6. Estructura de la Tesis

Esta tesis está organizada en cinco capítulos:

- Capítulo 2: Presenta un resumen de los procesos de hidrodeseintegración en fase dispersa. También muestra los resultados obtenidos de la hidrodeseintegración en fase dispersa con catalizadores de molibdeno y óxido férrico de grado analítico.
- Capítulo 3: Describe los procesos de hidrodeseintegración en fase dispersa usando catalizadores minerales, así como los resultados obtenidos en esta investigación usando molibdenita, hematita A, hematita B y magnetita.
- Capítulo 4: Muestra los resultados de los procesos de destilación y desasfaltado del crudo pesado y los crudos mejorados obtenidos por hidrodeseintegración en fase dispersa con los catalizadores estudiados. Se caracterizan las diferentes fracciones obtenidas.
- Capítulo 5: Analiza los resultados del fraccionamiento en saturados, aromáticos y resinas de los maltenos de los crudos mejorados y del crudo pesado. También muestra la caracterización de dichas fracciones.

CAPITULO II.

SELECCIÓN DE LAS CONDICIONES DE OPERACIÓN

En esta sección se describen los resultados obtenidos en la selección de las condiciones de operación discontinua para el proceso de hidrodesintegración parcial de baja severidad de un crudo pesado de 13 °API y viscosidad a 37.8°C de 6100 cSt. Para ello se variaron las condiciones de operación en los siguientes intervalos: presión inicial del reactor de 3-10 MPa, temperatura de reacción de 360-390°C, cantidad de catalizador de 0-13333 ppm y tiempo de reacción de 3-5 horas, manteniendo la agitación constante en 800 rpm y con una velocidad de calentamiento de 5°C/min. Las reacciones de hidrodesintegración se estudiaron sin la presencia de catalizador y con catalizador pulverizado de trióxido de molibdeno (MoO_3) de grado analítico (<5 μm).

Los resultados obtenidos muestran que es necesaria la presencia de un catalizador para lograr las especificaciones necesarias para el transporte del crudo mejorado y también permitieron seleccionar las condiciones de operación de 4 MPa, 380°C y 4 horas. Además, se requiere un mínimo de 5000 ppm de metal activo para conseguir crudos mejorados con las propiedades requeridas sin la formación de coque y con baja producción de gases a las condiciones de operación seleccionadas.

En este capítulo se hará un pequeño resumen de los procesos de mejoramiento y en especial de los procesos de hidrodesintegración en fase dispersa con fines de transporte de los crudos pesados. Además, se abordará el procedimiento experimental y la discusión de los resultados de la hidrodesintegración en fase dispersa a baja severidad en operación discontinua tanto sin catalizador (hidrodesintegración no catalítica) como empleando trióxido de molibdeno (MoO_3) de grado analítico.

2.1. Procesos de Mejoramiento no Convencionales

Durante los últimos años se han desarrollado un gran número de tecnologías para el mejoramiento de las propiedades de flujo de crudos pesados. Estas tecnologías se pueden clasificar en procesos de remoción de carbono, de adición de hidrógeno y mixtos (una combinación de los anteriores procesos). Una revisión bibliográfica de estas tecnologías usadas únicamente con fines de transporte de crudos pesados permite elaborar la

distribución de acuerdo al tipo de proceso de las diversas tecnologías existentes (Figura 6) (Castañeda, Muñoz, & Ancheyta, 2014; Martínez-Palou et al., 2011; M. Rana, Sámano, & Ancheyta, 2007; R. G. Santos et al., 2014). Las tecnologías de adición de hidrógeno son las más usadas (45.43%) debido a su menor producción de subproductos (coque y gases) en comparación con los procesos de remoción de carbono, así como su menor complejidad y costo de inversión a diferencia de los procesos mixtos. Cabe mencionar que todas estas tecnologías sólo han sido evaluadas a escala laboratorio y escaladas a planta piloto.

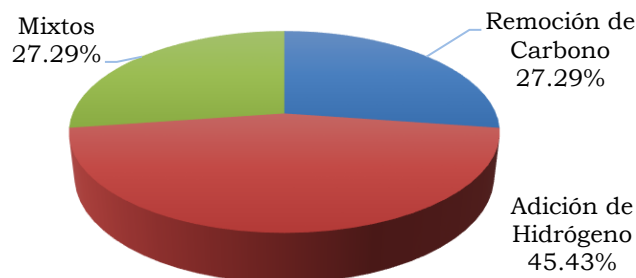


Figura 6. Distribución de tecnologías de mejoramiento usadas para el transporte de crudos pesados (Datos actualizados al 2017) (Castañeda et al., 2014).

Dentro de los procesos de remoción de carbono se encuentran la visco-reducción, la desintegración térmica, la desintegración catalítica, el desasfaltado y la coquización. Mientras que dentro de los procesos de adición de hidrógeno usados en el mejoramiento de las propiedades de transporte se encuentran el coprocesamiento y la hidrodesintegración.

A diferencia del uso de estas tecnologías para fines de refinación, el desarrollo a escalas comerciales de estos procesos con fines de transporte es escaso a causa de la volatilidad de los precios del petróleo y a que en su mayoría siguen siendo métodos complejos, difíciles de instalar en los pozos petroleros por la cantidad de equipos usados y sus costos de inversión altos.

Paradójicamente, la reducción de las reservas de crudos livianos y la necesidad de aumentar la producción de crudos pesados y extrapesados sumado a los precios bajos del petróleo, motivan a la búsqueda de nuevas alternativas para el transporte de estos hidrocarburos. Los procesos no convencionales de mejoramiento son una gran alternativa porque no sólo reducen los costos de transporte, sino que al mejorar las propiedades de flujo de los crudos pesados también incrementan su precio y facilitan su refinación.

Las condiciones de operación de estos procesos no convencionales son similares a las empleadas en los procesos de mejoramiento con fines de refinación. Sin embargo, a diferencia de éstos, los procesos de mejoramiento con fines de transporte generalmente carecen de equipos de destilación para fraccionar el crudo mejorado. Por esta razón, no se ha ahondará mucho en este tipo de procesos puesto que existe una gran cantidad de información disponible y a continuación se profundizarán algunos conceptos de los procesos de mejoramiento mediante hidrodeseintegración en fase dispersa.

2.2. Hidrodeseintegración catalítica en Fase Dispersa

El estudio de la hidrodeseintegración de crudos pesados con catalizadores fase dispersa se ha incrementado rápidamente debido a la capacidad de estos procesos para mejorar cargas con gravedad API baja, contenido alto de asfaltenos y contenido alto de impurezas (S, N, Ni y V). Estos procesos tienen una gran ventaja sobre los procesos de hidrodeseintegración en lecho fijo, móvil o ebullición porque los catalizadores en fase dispersa tienen una mayor actividad catalítica y una menor de desactivación que los catalizadores soportados (Ángeles, Leyva, Ancheyta, & Ramírez, 2014). Los poros de los catalizadores soportados usados en reactores de lecho fijo, móvil o ebullición rápidamente se obstruyen con alimentaciones pesadas debido a la acumulación de coque y metales sobre su superficie. Esto causa su rápida desactivación y obliga a parar el proceso para regenerar o reemplazar el catalizador (Zhang, Liu, Deng, & Que, 2007a).

Los catalizadores dispersos son partículas muy pequeñas, por lo tanto, tienen un área superficial muy grande y proporcionan a las reacciones de hidrodeseintegración catalítica una velocidad mayor de transferencia de masa comparada con los catalizadores soportados. Una velocidad mayor de transferencia de masa y calor inhibe las reacciones de desintegración térmica reduciendo la formación de coque y gases (Dong Liu, Kong, Li, & Que, 2009a).

No obstante, el desarrollo de un proceso económicamente viable para la hidrodeseintegración en fase dispersa de crudos pesados requiere no sólo optimizar las condiciones de operación sino además seleccionar un catalizador de eficiencia alta y costo bajo. Entonces en este tipo de procesos es preferible usar catalizadores con contenido alto de hierro en vez de metales de transición convencionales como molibdeno, níquel, etc., así como usar condiciones de operación moderadas. Aunque debe realizarse un

estudio económico en el caso de los procesos de hidrodeseintegración en fase dispersa ya que el uso de catalizadores de costo bajo normalmente requiere condiciones de operación más severas para conseguir una conversión alta del residuo (Panariti, Del Bianco, Del Piero, & Marchionna, 2000).

Los procesos de descomposición térmica y de hidrodeseintegración térmica no catalítica de crudos pesados producen crudos mejorados junto con una producción alta de gases y coque. En comparación con los procesos de desintegración térmica, la producción de coque y gases es muy baja en los procesos de hidrodeseintegración catalítica aumentando el rendimiento de productos líquidos (James G. Speight, 2006).

En los procesos de hidrodeseintegración en fase dispersa, los catalizadores son polvos finamente divididos, sales solubles en agua o solubles en aceite y se alimentan junto con la carga. Una dispersión alta del catalizador promueve una mayor hidrogenación previniendo la formación de coque y gases. La actividad alta del catalizador incrementa de esta forma la conversión de las fracciones pesadas de la alimentación a productos más livianos. Las cantidades obtenidas de coque y asfaltenos en el crudo mejorado a las mismas condiciones de operación son más bajas en los procesos de hidrodeseintegración en fase dispersa que en los procesos de hidrodeseintegración con catalizadores soportados (Panariti, Del Bianco, Del Piero, Marchionna, & Carniti, 2000; M. S. Rana, Sámano, Ancheyta, & Diaz, 2007).

Los procesos de hidrodeseintegración catalítica han sido estudiados por diversos autores y se clasifican de acuerdo al tipo de catalizador empleado en catalizadores finamente pulverizados, solubles en agua y solubles en aceite (Bianco, Panariti, Carlo, Beltrame, & Carniti, 1994; Castañeda et al., 2014). A pesar que se han realizado muchos estudios, aun no se han desarrollado plantas a escala comercial debido a los costos altos del catalizador sumado a la dificultad para recuperarlo del producto líquido y las altas condiciones de operación necesarias para alcanzar una conversión alta de las fracciones más pesadas de la alimentación.

2.2.1. Condiciones de operación

Las condiciones típicas de operación para la hidrodeseintegración con catalizadores dispersos a escala laboratorio y piloto son similares a las usadas a escalas industriales con catalizadores soportados. Los rangos

típicos de condiciones de operación para la hidrogenación en fase dispersa se muestran en la Tabla 1. Las condiciones de operación se seleccionan dependiendo del tipo de reacción a realizar y a la alimentación (Jorge Ancheyta, 2013; James G Speight, 2006).

Las reacciones de hidrogenación en fase dispersa se pueden clasificar de acuerdo a las condiciones de operación en (Jorge Ancheyta, 2011; J. Speight, 2013):

- Moderada: Cuando las condiciones de operación y temperatura son más bajas de 80 kg/cm² y 410°C respectivamente, obteniéndose conversiones de residuo de vacío menores de 50%.
- Severas: Si las condiciones de presión y temperatura son mayores a 80 kg/cm² y 410°C respectivamente alcanzándose conversiones de residuo de vacío mayores al 50%.

Tabla 1. Condiciones de operación de reacciones con catalizadores dispersos.

Tipo de Reacción	Presión (MPa)	Temperatura (°C)	Tiempo de Reacción (h)	Relación H ₂ /Hidrocarburo (m ³ /m ³)
Hidrogenólisis	2-6	300-450	1-6	140-900
Hidrogenación	6-20	160-400	2-16	90-1800
Hidrogenación	6-16	360-480	2-6	140-1800

Las alimentaciones más pesadas (p.ej. residuos atmosféricos y de vacío) en los procesos de hidrogenación en fase dispersa poseen muchas de las impurezas del crudo. Las concentraciones altas de componentes pesados (p.ej. asfaltenos) e impurezas (p.ej. metales, azufre, etc.) en estas fracciones del petróleo hacen difícil y complejo su procesamiento por lo cual, su hidrogenación en fase dispersa requiere condiciones de operación severas, es decir, velocidades espaciales bajas, relaciones de hidrógeno/hidrocarburo, temperatura y presión altas (Bellussi, Rispoli, Landoni, et al., 2013a; Klein, Hou, Bertolacini, Broadbelt, & Kumar, 2005).

2.2.2. Catalizadores dispersos

La actividad de hidrogenación de los metales usados como catalizadores en los procesos de hidrogenación decrece en el siguiente orden: metales nobles, metales de transición sulfurados, óxidos de metales de transición y metales nobles sulfurados. Los metales nobles más usados son Pt, Pd, Ir y Os mientras que los metales de transición suelen ser Mo, Fe, Co y Ni (Furimsky, 1998, 2010).

Los catalizadores dispersos con metales activos no se han estudiado en la

hidrodesintegración en fase dispersa de crudos pesados debido a su alto costo. Además, los catalizadores con metales nobles reducen ostensiblemente su actividad catalítica durante la hidrodesintegración de crudos pesados a causa de la presencia de impurezas (S, N, O, Ni y V). Debido a estas circunstancias, los catalizadores dispersos son generalmente óxidos y sales orgánicas o inorgánicas de metales de transición, principalmente de Mo, Fe, Co y Ni (Al-Marshed, Hart, Leeke, Greaves, & Wood, 2015a). Los catalizadores dispersos usados en los procesos de hidrodesintegración se pueden clasificar como se muestra en la Figura 7.

Los compuestos metálicos agregados junto con la alimentación en fase dispersa son llamados precursores del catalizador (Bellussi, Rispoli, Landoni, et al., 2013b; Ortiz-Moreno, Ramírez, Cuevas, Marroquín, & Ancheyta, 2012). Esto es porque durante las reacciones de hidrodesintegración en presencia de hidrocarburos con azufre, los precursores del catalizador se convierten a sulfuros metálicos (p.ej. MoS_2) y los catalizadores resultantes son químicamente más estables y activos catalíticamente que los precursores (p.ej. MoO_3) (Bellussi, Rispoli, Molinari, et al., 2013).

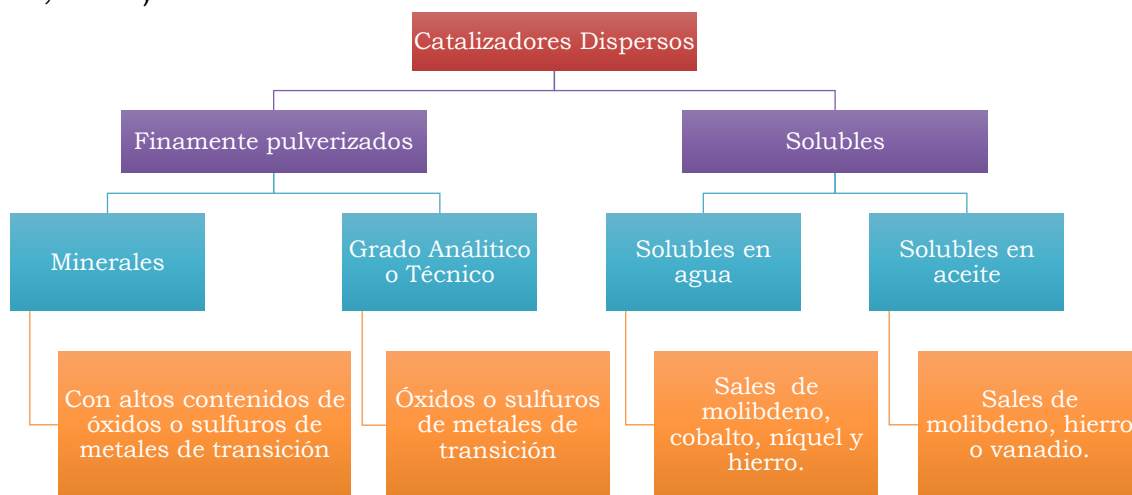


Figura 7. Clasificación de los catalizadores dispersos.

Independientemente de su naturaleza, la principal función de un catalizador disperso es promover las reacciones de hidrogenación a diferencia de los catalizadores soportados los cuales poseen sitios metálicos y ácidos. En los catalizadores soportados, los sitios ácidos del soporte (generalmente alúminas o silicatos de porosidad alta) favorecen las reacciones de desintegración e isomerización (J. Ancheyta & Speight, 2007; Furimsky, 1998, 2010).

Se pudiera pensar que los catalizadores dispersos son más eficientes que los catalizadores soportados, ya que estos últimos tienen algunas desventajas. La homogeneidad y el mezclado del hidrocarburo con el catalizador soportado es difícil porque este tiende a sedimentarse, especialmente cuando la concentración del catalizador es alta (>1000 ppm con base al metal activo) y el tamaño de partícula del catalizador es mayor a 100 μm (Inglezakis & Pouloupoulos, 2006).

La principal dificultad del uso de catalizadores soportados es su escalamiento hasta nivel industrial. Los patrones de flujo sólido-líquido-gas son difíciles de predecir y la consideración de flujo homogéneo no puede aplicarse, ya que esto produce discrepancias significativas entre los valores reales y teóricos en los balances de conservación de masa, momento y energía (Forret, Schweitzer, Gauthier, Krishna, & Schweich, 2006).

Dentro de las ventajas de los catalizadores dispersos están; su conversión alta de las fracciones pesadas, la buena capacidad de hidrogenación y su mayor capacidad para la reducción del contenido de azufre en comparación con los catalizadores soportados. Esto se debe a que los catalizadores dispersos tienen un tamaño de partícula reducido (<5 μm) y una alta área superficial. Esto permite usar concentraciones bajas de catalizador entre 100-10000 ppm (Jeon et al., 2011; Dong Liu et al., 2009a; Luo, Deng, Gao, Fan, & Que, 2011).

Otra característica importante de los catalizadores dispersos es que el uso de dos o más precursores con diferente metal activo a condiciones severas de operación no permite un incremento significativo en las propiedades o rendimientos de los productos líquidos ya que la hidrogenación está limitada por el rompimiento térmico de las fracciones más pesadas de la alimentación (Kennepohl & Sanford, 1996; Panariti, Del Bianco, Del Piero, & Marchionna, 2000; Rezaei, Ardakani, & Smith, 2012).

A continuación, se explican brevemente los tipos de catalizadores dispersos.

a. Catalizadores finamente pulverizados

Los catalizadores dispersos de este tipo han sido poco estudiados a pesar de su costo bajo y disponibilidad alta. Sin embargo, existen patentes que implementan el uso de minerales finamente pulverizados como hematita, laterita, magnetita, limonita, molibdenita, ferrita, entre otras en la hidrodesintegración en fase dispersa con fines de refinación principalmente.

El tamaño de partícula y la cantidad de estos catalizadores utilizados está entre 5-100 μm y 0.5-2 %p respectivamente. Normalmente, la hidrodésintegración en fase dispersa con este tipo de catalizadores se realiza a condiciones de operación severas (Bhattacharyya, Bricker, Mezza, & Bauer, 2011; Khulbe, Ranganathan, & Pruden, 1981; A Matsumura, Kondo, Sato, Saito, & Desouza, 2005; Thanh Son Nguyen, Tayakout-Fayolle, Ropars, & Geantet, 2013; T. Okui, Tamura, Eikawa, & De Souza, 2008; Sharypov, Kuznetsov, Beregovtsova, Reshetnikov, & Baryshnikov, 1996).

Dentro de este tipo de catalizadores también se encuentran óxidos y sulfuros de Fe, Mo, Ti, Co, Ni, Cr, entre otros, así como sus mezclas en diferentes proporciones. Al igual que los catalizadores minerales, su uso se encuentra reportado en algunas patentes de hidrodésintegración en fase dispersa con fines de refinación. El intervalo de tamaños y concentraciones usados para este tipo de catalizadores pulverizados es similar al de los catalizadores minerales. Todos los catalizadores pulverizados en fase dispersa se preparan mediante molienda fina y secado (Angeles et al., 2014; Eijsbouts-Spickova et al., 2013; Chinh Nguyen-Huy et al., 2012).

La mayor desventaja de los catalizadores finamente pulverizados es su actividad baja comparada con los catalizadores solubles debido a su dificultad para mantenerlos en suspensión en el hidrocarburo. Para contrarrestar este fenómeno, la hidrodésintegración en fase dispersa con fines de refinación se suele efectuar en reactores altamente agitados para prevenir la sedimentación a condiciones de operación severas.

b. Catalizadores solubles en agua

Se han estudiado varios tipos de precursores solubles en agua para la hidrodésintegración en fase dispersa, entre ellos: tiomolibdatos, fosfomolibdatos, acetatos o nitratos de níquel y cobalto, aunque el más usado es el molibdato de amonio por su costo relativamente bajo (Thanh S. Nguyen et al., 2015).

Los precursores solubles en agua tienen la desventaja de la adición de agua ya que se forman emulsiones inversas que dificultan la refinación de los crudos mejorados. La presencia de agua además puede disolver las sales presentes en el crudo pesado y reducir la dispersión del precursor del catalizador. A las condiciones de operación de la hidrodésintegración, las sales disueltas presentes en la alimentación pueden aglomerarse con el

catalizador disminuyendo su actividad y favoreciendo su precipitación (Maity, Ancheyta, & Marroquin, 2010).

Los sulfuros de metal formados a partir de sales solubles en agua tienen tamaños nanométricos y presentan una actividad catalítica intermedia entre los catalizadores solubles en aceite y los finamente pulverizados. El grado de dispersión de los catalizadores solubles en agua puede ser parecido a la de los catalizadores finamente pulverizados debido al rompimiento de la emulsión a las condiciones de operación. Por ello, la dispersión de los catalizadores se mejora mediante la reducción de la tensión superficial entre la solución acuosa, el precursor y la alimentación mediante la agitación vigorosa y el uso de tensoactivos. No obstante, a pesar del uso de estas técnicas, los rendimientos líquidos obtenidos con catalizadores solubles en agua siguen siendo más bajos a los alcanzados con los precursores solubles en aceite (Dong Liu, Kong, Li, & Que, 2009b; Maity et al., 2010).

El método más fácil y eficiente para la preparación del catalizador es producir nano-partículas de sulfuros de metal a través de síntesis vía microemulsiones de agua-aceite (MEs) siendo superior a la preparación del catalizador empleando la agitación simple del aceite, el catalizador y el agua. Las MEs permiten una alta dispersión de las sales solubles y son termodinámicamente estables. Están compuestas por agua, hidrocarburo y un surfactante (Khadzhiev, Kadiev, & Kadieva, 2014).

La estabilidad de las MEs del precursor del catalizador depende de la naturaleza de la alimentación, temperatura, cantidad de agua, intensidad de agitación, tipo y cantidad de surfactante. Las MEs más estables son preparadas a temperatura ambiente con contenidos de agua bajos y surfactante, condiciones a las cuales se obtienen micelas de menor tamaño. Dentro de los surfactantes más empleados se encuentran el dodecilbencenosulfonato de sodio (SDBS), dodeciltrimetilbromuro de amonio (DTAB) y la dietanolamina (DEA). Algunos estudios han mostrado que el uso de los surfactantes favorece las reacciones de hidrodésintegración catalítica y reduce la formación de coque, en particular aquellos surfactantes con grupos funcionales ácidos y una cadena alifática larga (como SDBS) (Khadzhiev et al., 2014; Li, Song, Wang, & Deng, 2015).

c. Catalizadores solubles en aceite

Son compuestos organometálicos solubles en hidrocarburos líquidos y son generalmente sales orgánicas producto de la síntesis a partir de ácidos

orgánicos (principalmente octanoico, oxálico, y nafténico), aminas y carbonilos con metales de transición.

Panarati et al. (Panariti, Del Bianco, Del Piero, & Marchionna, 2000) fueron los primeros en estudiar en detalle el efecto del tipo y cantidad de catalizador soluble en la hidrodeseintegración en fase dispersa de un alimentación pesada (residuo de vacío de crudo Belayin). Ellos realizaron estos experimentos en un reactor discontinuo usando como catalizadores naftenato de molibdeno (MoNaph), acetyl-acetonato de molibdeno (MoAA), ácido fosfomolibdico (PMA), naftenato de hierro (FeNaph), naftenato de níquel (NiNaph), resinato de cobalto (CoRe), resinato de vanadio (VRe) y acetyl-acetonato de rutenio (RuAA). Conforme a los rendimientos y a las cantidades del producto líquido obtenido con cada uno de los catalizadores a las mismas condiciones de operación, sus resultados permitieron establecer el siguiente orden de actividad para los metales probados: Mo>Ni≈Ru>Co>V>Fe. También sus resultados mostraron que el rendimiento de los catalizadores solubles es prácticamente independiente del grupo funcional enlazado al metal, puesto que la capacidad de hidrogenación es debida al sulfuro del metal formado durante la hidrodeseintegración.

Otros autores han confirmado recientemente estos resultados con diferentes tipos de alimentación y condiciones de operación, mostrando que las fases activas catalíticamente son los sulfuros del metal y que los complejos organometálicos sólo facilitan el grado de dispersión del catalizador (Du, Liu, Li, Wu, & Yang, 2015b; Thanh S. Nguyen et al., 2015; Thanh Son Nguyen et al., 2013; Sahu, Song, Im, Jeon, & Lee, 2015).

Durante la hidrodeseintegración en fase dispersa, los precursores solubles en aceite forman microestructuras cristalinas de sulfuros del metal que se agrupan irregularmente. Estas estructuras cristalinas tienen diámetros promedio menores de 2 μm y consisten en capas simples apiladas de espesores menores a 40 Å (Jansen et al., 2014; Panariti, Del Bianco, Del Piero, & Marchionna, 2000).

Debido a su tamaño reducido, los sulfuros de metales sintetizados a partir de compuestos organometálicos solubles en aceite son catalíticamente más activos ya que promueven rendimientos mayores y productos líquidos de mejor calidad que los precursores de catalizadores finamente pulverizados o solubles en agua en los procesos de hidrodeseintegración de crudos pesados, bitúmenes y residuos de destilación (Panariti, Del Bianco, Del

Piero, & Marchionna, 2000; Rezaei et al., 2012).

2.2.3. Reacciones

En la hidrodesintegración en fase dispersa ocurren principalmente tres tipos de reacciones: desintegración térmica, hidrodesulfuración del catalizador e hidrogenación.

2.2.3.1. Desintegración térmica

Son reacciones donde ocurre el rompimiento homolítico de los enlaces químicos (C-C, C-S y C-N) en presencia de hidrógeno a causa de la temperatura, por lo cual suele llamarse hidrodesintegración térmica. Estas reacciones convierten las moléculas de peso molecular alto del hidrocarburo en complejos intermedios de peso molecular bajo a través de los mecanismos de radicales libres. Las reacciones de rompimiento térmico son favorecidas termodinámicamente a temperaturas por encima de 350°C (Du et al., 2015b).

Las reacciones de desintegración térmica en presencia de hidrógeno son similares a las reacciones de desintegración térmica o cracking térmico (Tabla 2) vía radicales libres. Las reacciones de isomerización no ocurren en la hidrodesintegración en fase dispersa puesto que los catalizadores dispersos normalmente no poseen sitios ácidos que ayuden a promover la transferencia de electrones desapareados. Las reacciones de condensación de los radicales libres de compuestos de peso molecular alto como resinas y asfaltenos conducen a la formación de coque (Blanchard & Gray, 1997; Du et al., 2015b; Rezaei, Liu, Ardakani, Smith, & Bricker, 2010).

Tabla 2. Reacciones de desintegración térmica.

Tipo	Mecanismo
Iniciación vía β-escisión	$R - CH_2 - CH_2 - \beta_j \xrightarrow{k_{\beta j}} R - CH_2 - CH_2 \cdot + \beta_j H \cdot$
Sustracción de hidrógeno	$\beta_j H \cdot + R' H \xrightarrow{k_{hj}} \beta_j H_2 + R' \cdot$
Isomerización*	$R - CH_2 - CH_2 \cdot \xrightarrow{k_{ij}} R - \dot{C}H - CH_2 + \dot{H}$
Descomposición	$R - CH_2 - CH_2 \cdot \xrightarrow{k_{aj}} R \cdot + CH_2 = CH_2$ $R \cdot + CH_2 = CH_2 \xrightarrow{k_{Dj}} R - CH_2 - CH_2 \cdot$
Adición de Radicales	$R_i - CH_2 = CH_2 + R_j - CH_2 = CH_2 \xrightarrow{k_{pj}} R_i - CH_2 - CH_2 - CH_2 - R_j$

*Solo en presencia de catalizadores con sitios ácidos

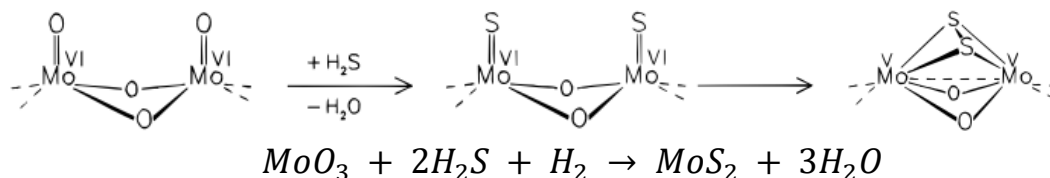
Durante las reacciones de hidrodesintegración en fase dispersa, las reacciones de hidrodesulfuración pueden darse mediante desintegración térmica o hidrogenólisis. En el primer caso, el rompimiento térmico ocurre

vía escisiones beta de los compuestos azufrados del hidrocarburo para producir sulfuro de hidrógeno y radicales libres. El sulfuro hidrógeno producido reacciona con el precursor del catalizador formando el sulfuro metálico, el cual es térmicamente más estable y catalíticamente más activo que el precursor (Panariti, Del Bianco, Del Piero, & Marchionna, 2000; Rezaei et al., 2012).

2.2.3.2. Hidrosulfuración del catalizador

El sulfuro hidrógeno producido en las reacciones de hidrodeseintegración térmica reacciona en presencia de hidrógeno con el precursor del catalizador formando el sulfuro metálico, el cual es térmicamente más estable y catalíticamente más activo que el precursor. Las reacciones de hidrodeseintegración del precursor del catalizador son reacciones de óxido-reducción (Panariti, Del Bianco, Del Piero, & Marchionna, 2000; Rezaei et al., 2012).

Por ejemplo, la reacción de hidrodeseintegración que sufre el precursor de trióxido de molibdeno pulverizados durante la hidrodeseintegración en fase dispersa es (Th. Weber, J. C. Muijsers, J. H. M. C. van Wolput, Verhagen, & Niemantsverdriet, 1996):

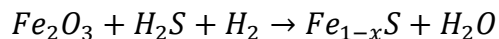


La reacción de hidrodeseintegración del precursor de trióxido de molibdeno ocurre en dos pasos (Thomas. Weber, Prins, Santen, & NATO Advanced Research Workshop on Challenges for Sulphides in Material Sciences and Catalysis (1997 : Varna, 1998):

- El S⁻² del H₂S se une con enlaces dobles al Mo⁺⁶ formando una estructura de MoO₃ parcialmente sulfhidrada. Esta reacción ocurre sobre dos átomos adyacentes de molibdeno.
- Finalmente, dos ligandos de S⁻², enlazados a centros adyacentes de Mo⁺⁶, son oxidados ($2\text{S}^{-2} \rightarrow \text{S}_2^{-2} + 2e$), mientras que los centros metálicos son reducidos ($2\text{Mo}^{+6} + 2e \rightarrow 2\text{Mo}^{+5}$).

En el caso del óxido férrico (Fe₂O₃), los mecanismos de las reacciones de hidrodeseintegración de este precursor son muy complejas y únicamente se

sabe que ocurren vía oxido-reducción. Las reacciones de hidrodesulfuración del óxido férrico en presencia de H_2S e hidrógeno suele simplificarse como (Ren, Chang, Li, & Xie, 2010):



Una vez formado el sulfuro metálico, la remoción de azufre en la hidrodesintegración en fase dispersa se da principalmente por hidrogenólisis (Panariti, Del Bianco, Del Piero, & Marchionna, 2000; Rezaei et al., 2012).

2.2.3.3. Hidrogenación

Las reacciones de hidrogenación son producidas por el catalizador, el cual facilita la disociación del hidrógeno y sirve de puente para hidrogenar los radicales libres generados en la desintegración térmica, así como los anillos aromáticos. Las reacciones de hidrogenación están limitadas por la transferencia de hidrógeno de la fase gaseosa al hidrocarburo y en la fase líquida por la actividad catalítica del catalizador. Con las reacciones de hidrogenación se reduce la formación de coque debido a la inhibición de las reacciones de condensación (Kennepoh & Sanford, 1996; C. Liu, Zhou, Que, Liang, & Zhu, 1994; Z. X. Wang, Zhang, Guo, & Que, 1998; Zhang, Liu, Deng, & Que, 2007b).

El tipo de reacciones de hidrodesintegración en fase dispersa depende de las condiciones de severidad. A condiciones de operación moderadas, predominan las reacciones de hidrogenación de anillos aromáticos e insaturaciones sobre las reacciones de radicales libres, pero a condiciones de operación severas prevalecen las reacciones de radicales libres (Jorge Ancheyta, 2013; Raseev, 2003).

Las reacciones de hidrodesintegración en fase dispersa son exotérmicas. En la práctica es difícil alcanzar el equilibrio termodinámico en estas reacciones y la conversión en el equilibrio varía ligeramente con la presión y la temperatura. A diferencia del equilibrio termodinámico, las velocidades de reacción de la hidrodesintegración en fase dispersa son altamente dependientes de la presión y la temperatura. A altas condiciones de severidad, las velocidades de reacción de rompimiento son generalmente más rápidas que las reacciones de hidrogenación (Antos & Aitani, 2005; James G. Speight, 2006).

2.3. Procedimiento Experimental

A continuación, se resume brevemente el procedimiento experimental seguido para la selección de las condiciones de operación de la hidrodesintegración en fase dispersa en operación discontinua.

2.3.1. Alimentación y materiales

El catalizador disperso usado fue trióxido de molibdeno (MoO_3) de grado analítico finamente pulverizado de la marca Sigma-Aldrich con una pureza de 99.5% (Tabla 3).

Tabla 3. Propiedades del trióxido de molibdeno (MoO_3) de grado analítico.

Tamaño de partícula	<5 μm
Apariencia (forma)	Polvo
Pureza con nitrato de plata	$\geq 99.5\%$
Material insoluble (NH_4OH)	$\leq 0.01\%$

El crudo pesado empleado como alimentación tiene las propiedades mostradas en la Tabla 4.

Tabla 4. Propiedades del crudo pesado.

Propiedad	Método usado	Valor
Gravedad específica @ 60/60°F	ASTM D1298	0.9812
Gravedad API	ASTM D287	12.71
Viscosidad, cSt	ASTM D7042	
25.0°C		22791
37.8°C		6110
54.4 °C		1518
Insolubles en C_7 , %p	ASTM D3279	18.78
Destilación simulada, °C	ASTM D7169	
	TIE	67.8
	10 %vol.	222.0
	25 %vol.	343.3
	50 %vol.	501.2
	75 %vol.	605.8
	90 %vol.	679.8
	TFE	739.4
Análisis elemental, %p	Analizador elemental CHNS/O	
	C	83.01
	H	9.66
	O	1.52
	N	0.54
	S	5.27

2.3.2. Reactor empleado

Las pruebas de hidrodesintegración en fase dispersa se realizaron en un

reactor discontinuo Parr modelo 4843 equipado con indicador de presión y un sistema de control de temperatura y velocidad de agitación. El equipo se muestra en la Figura 8.



Figura 8. Reactor Parr modelo 4843.

2.3.3. Condiciones y modo de operación

La operación del reactor fue isotérmica y discontinua, sin reposición de hidrógeno. Las condiciones de operación se estudiaron en los siguientes intervalos: presión inicial de reacción de 2.9-9.8 MPa, tiempo de reacción de 3-5 horas, temperatura de 360-390°C y cantidad de catalizador de 0-13333 ppm. Los intervalos de presión y temperatura fueron seleccionados para efectuar las reacciones de hidrogenación en fase dispersa a condiciones de baja severidad y reducir la formación de coque (J. Ancheyta & Speight, 2007). La agitación y la velocidad de calentamiento se mantuvieron en todas las pruebas constantes en 800 rpm y 5°C/min respectivamente.

En todos los experimentos se alimentó 200 gramos de crudo pesado y el catalizador, aunque también se hicieron pruebas sin catalizador, solo variando la presión y la temperatura con el fin de evaluar la hidrogenación no catalítica y el efecto del catalizador.

El reactor se operó de forma discontinua, por tanto, la cantidad de hidrogeno alimentado al reactor dependió de la presión a temperatura ambiente a la que presurizó el reactor. La presión inicial del reactor a la temperatura ambiente se calculó usando la ecuación de Peng-Robinson, con base en la presión inicial de reacción y la temperatura de reacción de la siguiente forma:

$$P_{T_a}^0 = P_0 * \frac{Z_a}{Z} * \frac{T_a}{T}$$

La anterior ecuación se resolvió por prueba y error hasta encontrar los valores de $P_{T_a}^0$ y Z_a . En donde:

- $P_{T_a}^0$ es la presión inicial del reactor a la temperatura ambiente (T_a).
- P_0 es la presión inicial del reactor a la temperatura de reacción (T).
- Z_a y Z son los factores de compresibilidad calculados con la ecuación de Peng-Robinson a las condiciones ambientales ($P_{T_a}^0, T_a$) y de reacción (P_0, T).

Presurizado el reactor a temperatura ambiente hasta la presión calculada anteriormente, la cantidad de hidrógeno agregado al reactor se midió por pesado. Aunque como mostraron estudios posteriores, la cantidad de hidrógeno puede medirse apropiadamente por pesado, usando un gasómetro e incluso mediante una ecuación de estado.

Una vez cargado el reactor, se calentó hasta la temperatura de reacción deseada, alcanzándose así la presión inicial de reacción. En ese instante se comenzó la agitación y en este momento se consideró el inicio de la reacción.

Al finalizar el tiempo de reacción, el reactor se enfrió rápidamente a la temperatura ambiente.

2.3.4. Análisis de los productos

Una vez frío, el reactor se pesó. Se tomaron tres muestras de gas usando cilindros de muestreo para gases. Las muestras de gas se analizaron usando cromatografía de gas empleando un cromatógrafo Agilent modelo 6890 de acuerdo a la norma UOP-539 para gases de refinería.

Posteriormente el reactor se despresurizó por completo agitando suavemente el reactor empleando el sistema de agitación a 100 rpm y se pesó nuevamente. La cantidad de gases formados durante la hidrodesintegración en fase dispersa se calculó por diferencia de masas del reactor presurizado y sin gas.

El reactor se abrió y se observó la formación de coque. Si se depositó coque en el reactor, éste se separó del líquido por decantación y sedimentación, se lavó con tolueno, se secó a 110°C y se cuantificó su masa. El coque se caracterizó por análisis elemental de acuerdo a las Normas ASTM D 3178, 3177 y 3179 para la determinación de carbono-hidrógeno, azufre y nitrógeno respectivamente.

La masa de crudo mejorado se determinó por diferencia entre la masa del reactor con el crudo mejorado y el coque, la masa de coque y la masa del reactor vacío. Las muestras líquidas se analizaron posteriormente en términos de la gravedad API, viscosidad, destilación simulada, contenido de azufre y metales (Ni y V). La determinación de la densidad y viscosidad del crudo mejorado se realizó en un viscosímetro Anton Parr modelo SVM3000. Su contenido de azufre se hizo siguiendo la norma ASTM D-4294 en un analizador de azufre en aceite marca Horiba modelo SLFA-2100/2800. La destilación simulada se efectuó en un cromatógrafo de gas Agilent modelo 7890A, siguiendo las recomendaciones de la Norma ASTM D7169. En el caso de la hidrodesulfuración del crudo mejorado (HDS) esta se calculó como:

$$HDS = \frac{m_{cp} * S_{cp} - m_{ch} * S_{ch}}{m_{cp} * S_{cp}} \quad (2)$$

En donde:

- HDS es el grado de hidrodesulfuración del crudo mejorado.
- m_{cp} y m_{ch} son las masas del crudo pesado y el crudo mejorado respectivamente.
- S_{cp} y S_{ch} es el contenido de azufre en el crudo pesado y en el crudo mejorado respectivamente.

En cuanto al consumo de hidrógeno, se calculó con un balance de masa con la masa de hidrógeno cargado, la composición y masa del gas descargado del reactor.

Todos los valores reportados en los resultados corresponden a un promedio de 5 experimentos realizados a las mismas condiciones de operación.

2.4. Resultados Experimentales

Para facilidad en la discusión de los resultados se han dividido en hidrodesintegración sin catalizador y con catalizador de trióxido de molibdeno de grado analítico.

2.4.1. Hidrodesintegración térmica o sin catalizador

Con el objetivo de analizar el efecto de la presión y la temperatura en la hidrodesintegración sin catalizador se realizaron experimentos con un tiempo de reacción constante de 4 horas.

La gravedad API de los crudos mejorados obtenidos en las pruebas de hidrodesintegración sin catalizador en función de la presión y la temperatura se muestra en la Figura 9. Como puede observarse la gravedad API se incrementa conforme lo hace la temperatura y se reduce ligeramente con el aumento de la presión. Sin embargo, la gravedad API sólo alcanza valores superiores a 16 cuando la temperatura de reacción es mayor a 360°C. Este comportamiento es típico de las reacciones de desintegración térmica.

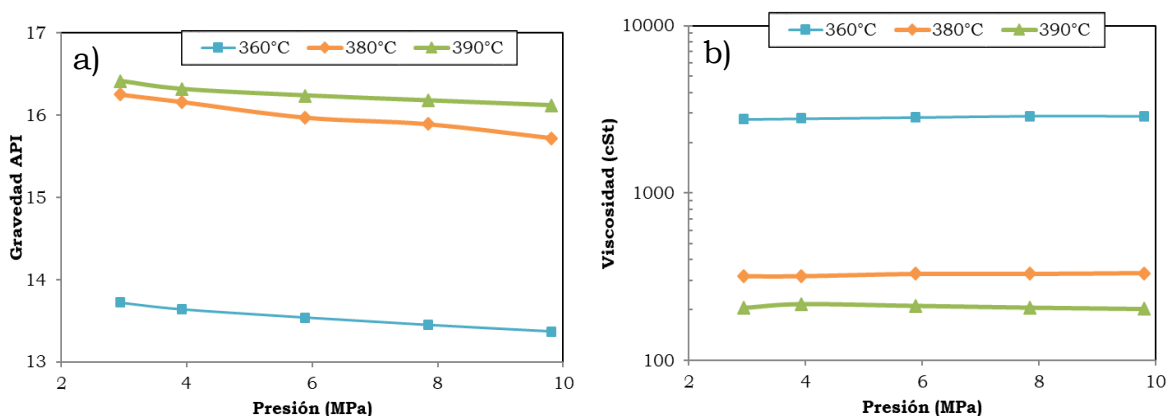


Figura 9. Efecto de la presión y la temperatura de reacción en la gravedad API (a) y viscosidad a 37.8°C de los crudos mejorados sin catalizador (b).

La viscosidad a 37.8°C de los crudos mejorados sin catalizador se muestra en la Figura 9. Como puede observarse, la viscosidad disminuye principalmente por la temperatura y la presión no tiene un mayor efecto sobre la reducción de la viscosidad. Por encima de 390°C se alcanzan valores idóneos para el transporte por tubería de los crudos mejorados. Por tal razón, la hidrodesintegración sin catalizador requiere condiciones más severas para obtener crudos mejorados con propiedades de flujo adecuadas para su transporte por tubería.

En el caso del contenido de azufre, se consigue una mayor hidrodesulfuración conforme se aumenta la temperatura y la presión (Figura 10). La hidrodesulfuración se da principalmente por ruptura térmica porque el efecto de la temperatura sobre la remoción de azufre es más grande. Aunque se observa un incremento muy ligero de la hidrodesulfuración al aumentar la presión, lo cual indica que ocurren reacciones de hidrogenólisis de azufre durante la hidrodesintegración sin catalizador.

La reducción del residuo de vacío del crudo mejorado sin catalizador se

presenta en la Figura 10. La reducción del residuo es la responsable del incremento en las propiedades de flujo en el crudo mejorado sin catalizador. Esta reducción es mayor conforme se incrementa la temperatura y se reduce la presión porque a esas condiciones se benefician las reacciones de desintegración térmica que conducen a la formación de coque.

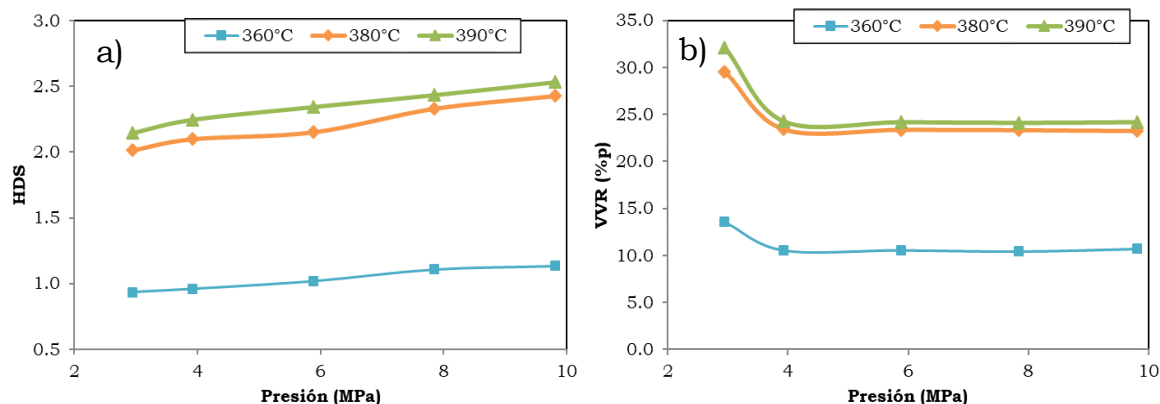


Figura 10. Hidrodesulfuración (a) y el porcentaje de reducción del residuo de vacío (VVR%) (b) del crudo mejorado sin catalizador en función de la presión y temperatura de reacción.

Los crudos mejorados sin catalizador tienen propiedades adecuadas para su transporte por tubería a condiciones severas. Sin embargo, a dichas condiciones se obtienen cantidades altas de coque y gas (Figura 11). La producción de estos subproductos se incrementa con la temperatura debido a que se favorecen las reacciones de hidrodésintegración térmica y disminuye al incrementar la presión puesto de esta manera se benefician las reacciones de hidrodésintegración.

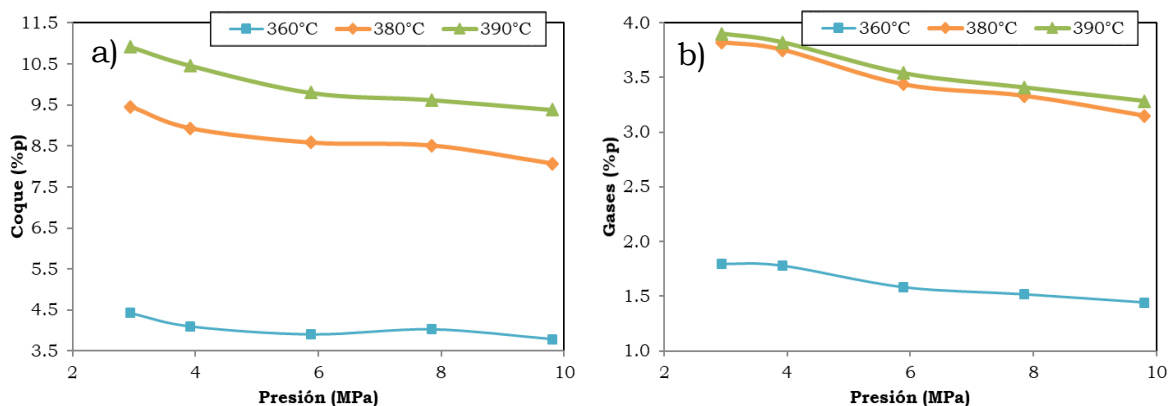


Figura 11. Coque (a) y gas (b) formados durante la hidrodésintegración sin catalizador en función de la presión y la temperatura.

En conclusión, durante las reacciones de hidrodeseintegración sin catalizador ocurren principalmente reacciones de desintegración térmica. Este tipo de reacciones siguen mecanismos de descomposición vía radicales libres y se benefician a presiones bajas (<3 MPa) y temperaturas altas (>360°C). Si bien durante la hidrodeseintegración sin catalizador suceden reacciones de hidrogenación, estas no son promovidas eficientemente produciéndose una cantidad significativa de hidrocarburos gaseosos y coque. Por lo tanto, la remoción de azufre y las propiedades de flujo de los crudos mejorados se debe principalmente al rompimiento térmico de enlaces C-S y C-C respectivamente (James G. Speight, 2006)-(Oballa & Shih, 1994).

La producción alta de coque y gas reduce el rendimiento del crudo mejorado, ya que se incrementa con la severidad de las condiciones de operación haciendo inviable la hidrodeseintegración sin catalizador a condiciones de severidad baja como procesos de mejoramiento con fines de transporte por tubería.

2.4.2. Hidrodeseintegración en fase dispersa

Los experimentos realizados para el estudio de la hidrodeseintegración en fase dispersa usando trióxido de molibdeno en grado analítico en operación discontinua se dividen en tres partes:

- a. El efecto de la presión inicial y temperatura de la reacción en los intervalos de 3-10 MPa y 360-390°C manteniendo constantes la concentración de catalizador en 6665 ppm de metal activo (Mo) y el tiempo de reacción en 4 horas
- b. Una vez seleccionada la temperatura y la presión de reacción del procedimiento anterior, se estudió el efecto de la concentración del catalizador fijando el tiempo de reacción en 4 horas.
- c. Con las demás condiciones de operación seleccionadas en los procedimientos anteriores (presión inicial de reacción, concentración de catalizador y tiempo de residencia) se evaluó el efecto del tiempo de reacción y la temperatura.

2.4.3. Efecto de la presión y temperatura de reacción

La gravedad API de los crudos mejorados obtenidos se incrementa con el aumento de la temperatura y ligeramente con el incremento de la presión (Figura 12). Como puede observarse, después de 3.9 MPa, la densidad presenta un valor constante cercana a 14, 18 y 20 °API a las temperaturas

de 360, 380 y 390°C respectivamente.

Se observa un comportamiento similar en la viscosidad (Figura 12), puesto que disminuye con la temperatura y ligeramente con la presión de reacción. Los datos anteriores muestran que sólo a temperaturas mayores o iguales a 380°C se obtienen crudos mejorados con propiedades adecuadas para su transporte por tubería con gravedad API mayores a 18 y viscosidades menores a 180 cSt@37.8°C.

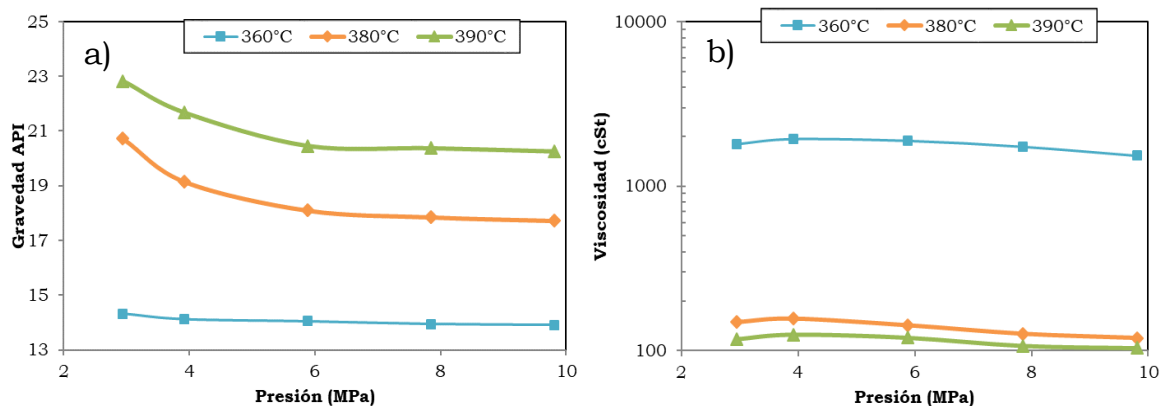


Figura 12. Efecto de la presión y la temperatura en la gravedad API (a) y la viscosidad a 37.8°C (b) de los crudos mejorados por hidrodeseintegración en fase dispersa con MoO₃.

Cuando la severidad del proceso se aumenta, las reacciones de hidrodeseintegración se favorecen y el uso del catalizador ayuda a promover las reacciones de hidrogenación (James G. Speight, 2006) (Tominaga, Itoh, & Yashiro, 1977) (Heck & DiGuiseppe, 1994). Sin embargo, el uso de trióxido de molibdeno de grado analítico como catalizador en la hidrodeseintegración en fase dispersa en comparación con la hidrodeseintegración térmica permite reducir la temperatura de operación.

La hidrodeseulfuración del crudo mejorado mediante hidrodeseintegración en fase dispersa con MoO₃ se muestra en la Figura 13. Como puede observarse, la remoción de azufre se incrementa conforme se aumenta la presión y la temperatura. La hidrodeseulfuración alcanzada con la hidrodeseintegración en fase dispersa es aproximadamente 6 veces mayor a la de la hidrodeseintegración térmica puesto que las reacciones de hidrogenólisis de los enlaces C-S se ven más favorecidas con la presencia de catalizador y a que los catalizadores de molibdeno son excelentes favoreciendo las reacciones de hidrodeseulfuración.

Los crudos mejorados con superiores propiedades de flujo se consiguieron en la hidrodesintegración en fase dispersa con MoO_3 grado analítico en comparación los obtenidos térmicamente debido a una mayor conversión del residuo de vacío (Figura 13). Además dicha conversión se incrementa con el aumento de la temperatura de reacción debido a que este tipo de reacciones se da por mecanismos de radicales libres (Johannes, Penninger, & Slotboom, 1974; Strausz, 1996).

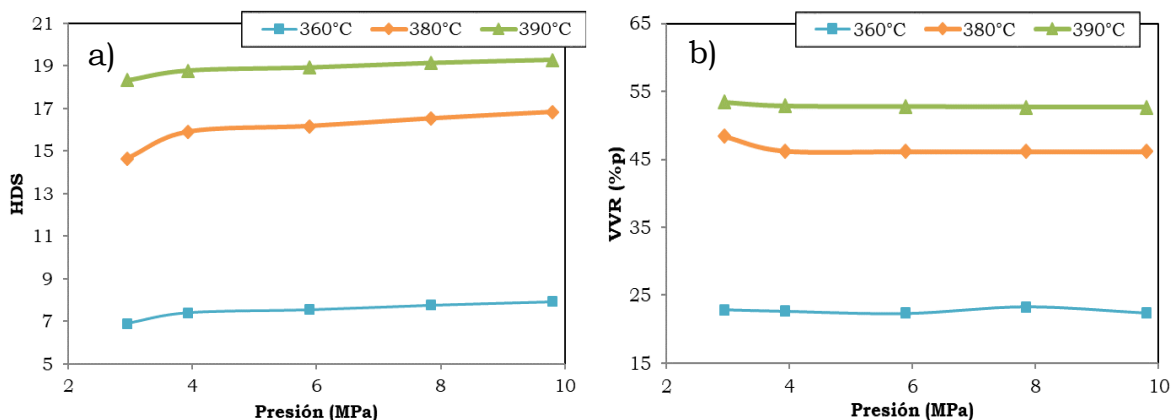


Figura 13. Hidrodesulfuración (a) y reducción del residuo de vacío (b) de los crudos mejorados por hidrodesintegración en fase dispersa con MoO_3 .

Si bien en las reacciones de hidrodesintegración térmica ocurren también vía radicales libres, en la hidrodesintegración catalítica también ocurren reacciones de hidrogenación de los radicales libres formados que inhiben las reacciones de condensación y descomposición reduciendo la formación de coque y gas (Figura 14). Si los compuestos hidrogenados formados en la hidrodesintegración catalítica tienen un alto peso molecular, estos pueden sufrir reacciones adicionales de descomposición térmica e hidrogenación a menos que sean químicamente estables a la temperatura de reacción. El grado de descomposición térmica e hidrogenación de las moléculas de mayor peso molecular son las principales responsables de las propiedades de flujo de los crudos mejorados (Kumar, 2006; Panariti, Del Bianco, Del Piero, & Marchionna, 2000).

A 360°C no se observó la formación de coque puesto que la temperatura es muy baja para que se den reacciones de condensación. Pero a temperaturas mayores a 390°C y presiones menores a 3 MPa se presenta la formación de coque y una mayor producción de gas (Figura 14). Este aumento en el coque y gas lo que reduce el rendimiento de productos líquidos por lo cual no sería viable realizar el proceso de hidrodesintegración catalítica con fines de

transporte a temperaturas mayores a 390°C.

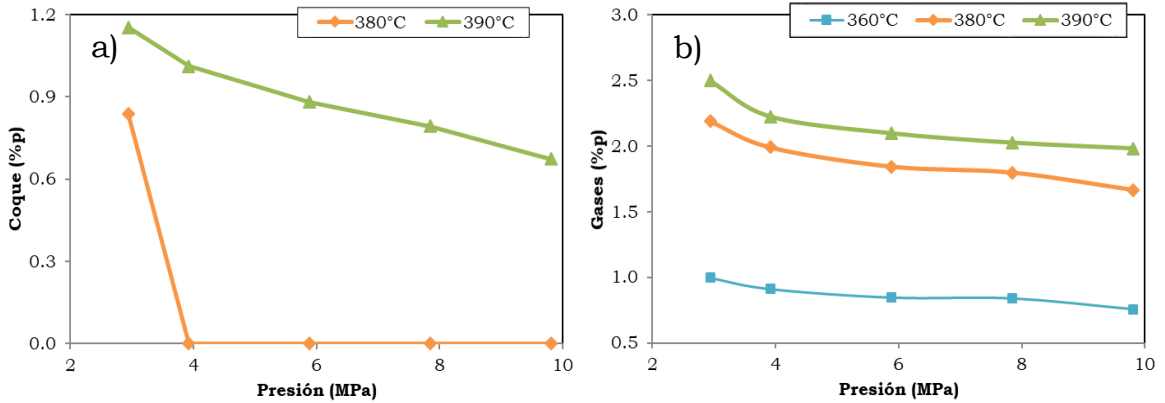


Figura 14. Efecto de la presión y temperatura en la formación de coque (a) y gas (b) hidrodesintegración en fase dispersa con MoO₃.

Como lo que se desea es transportar el crudo pesado, y la viscosidad de los crudos mejorados obtenidos a 380°C y 390°C no son muy diferentes, se pueden por tanto seleccionar la presión y temperatura de reacción de 3.9 MPa y 380°C para los siguientes experimentos. Es de resaltar que si se interpolan los valores de densidad y viscosidad a 370°C y 3.9 MPa tampoco se obtendrían crudos mejorados con propiedades de flujo suficientes para su transporte por tubería (gravedad API>16 y viscosidad<250 cSt@37.8°C).

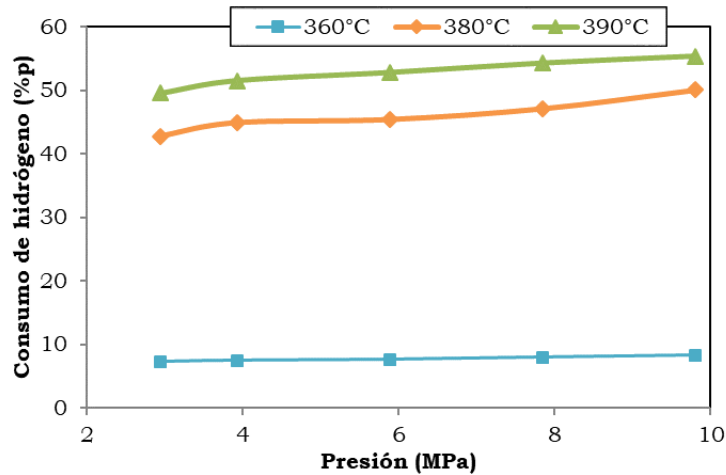


Figura 15. Consumo de hidrógeno en función de la presión y temperatura de la hidrodesintegración en fase dispersa con MoO₃.

El consumo de hidrógeno se muestra en la Figura 15. Se observa que la hidrogenación es la responsable de inhibición en la formación de coque y gases en la hidrodesintegración en fase dispersa con MoO₃. Se obtiene un

mayor consumo de hidrógeno al aumentar la presión y la temperatura ya que se benefician las reacciones de hidrodeseintegración. Al incrementar la presión, se favorece la hidrogenación de anillos aromáticos y la hidrogenólisis de heteroátomos, mientras que al aumentar la temperatura se incrementa la formación de radicales libres.

A mayor consumo de hidrógeno son mejores las propiedades de los crudos mejorados, ya que la hidrogenación de anillos aromáticos condensados como los presentes en las fracciones más pesadas (como asfaltenos y las resinas) permite su rompimiento térmico y catalítico a fracciones más livianas.

En los capítulos 4 y 5 de esta tesis se presenta el fraccionamiento de los crudos mejorados con trióxido de molibdeno y demás catalizadores en donde mediante RMN de ^{13}C y ^1H de las resinas y asfaltenos entre otros análisis, se discutirán con mayor detalle estos resultados.

2.4.4. Efecto de la concentración del catalizador

En la sección anterior se seleccionó la presión y temperatura de reacción en 3.9 MPa y 380°C. En esta sección se reporta el efecto de la concentración de Mo en las propiedades de flujo de los crudos mejorados manteniendo constante el tiempo de reacción en 4 horas para todas las pruebas y variando la concentración de Mo en el intervalo de 0-13333 ppm.

La adición de catalizador inhibe la formación de coque mediante las reacciones de hidrogenación. Las moléculas de hidrógeno son absorbidas y disociadas sobre los átomos de molibdeno. Los radicales de hidrógeno pueden reaccionar fácilmente con los radicales libres de alto peso molecular absorbidos por el catalizador y otras especies químicas como el azufre y el nitrógeno (Ross, 2012).

El trióxido de molibdeno (MoO_3) es un compuesto no ácido y no es una especie química muy activa en la hidrogenación durante las reacciones de hidrodeseintegración. No obstante, debido a la presencia de H_2S producido por desintegración térmica de compuestos azufrados presentes en el crudo pesado, así como por la presión, la temperatura y el hidrógeno, el MoO_3 se transforma en sulfuro de molibdeno (MoS_2) dentro del reactor. Este compuesto si es activo catalíticamente en la reacciones de hidrodeseintegración, absorbiendo más fácilmente el hidrógeno y los radicales libres y, además, cataliza las reacciones de hidrogenólisis que

permiten la remoción de heteroátomos (Bensch & Albrechts, 2013).

La gravedad API y la viscosidad a 37.8°C de los crudos mejorados en función de la concentración de Mo se muestran en la Figura 16. Se pueden identificar dos zonas claramente definidas, <5000 ppm y >5000 ppm de concentración de molibdeno:

- A concentraciones mayores a 5000 ppm de Mo, las propiedades de flujo de los crudos mejorados permanecen prácticamente constantes con una gravedad API de 19° y viscosidad a 37.8°C de 157 cSt aproximadamente. Entonces las concentraciones altas del catalizador no tienen un efecto apreciable en la calidad de los productos obtenidos y esas propiedades están limitadas principalmente por la temperatura y la presión. Esto implica que las propiedades de flujo de los crudos mejorados se deben prácticamente a las reacciones de rompimiento térmico y no a las de hidrogenación.
- A concentraciones menores a 5000 ppm de Mo son significativos los cambios en las propiedades de transporte de los crudos mejorados. Cuando la concentración del catalizador disminuye, las propiedades de flujo se acercan a las de la hidrodesintegración térmica, lo cual implica que predominan las reacciones de desintegración puesto que el catalizador es insuficiente para promover las reacciones de hidrogenación.

Por tanto, una concentración de catalizador igual o mayor a 5000 ppm de Mo, asegura la producción de un crudo mejorado con las capacidades adecuadas para su transporte por tubería.

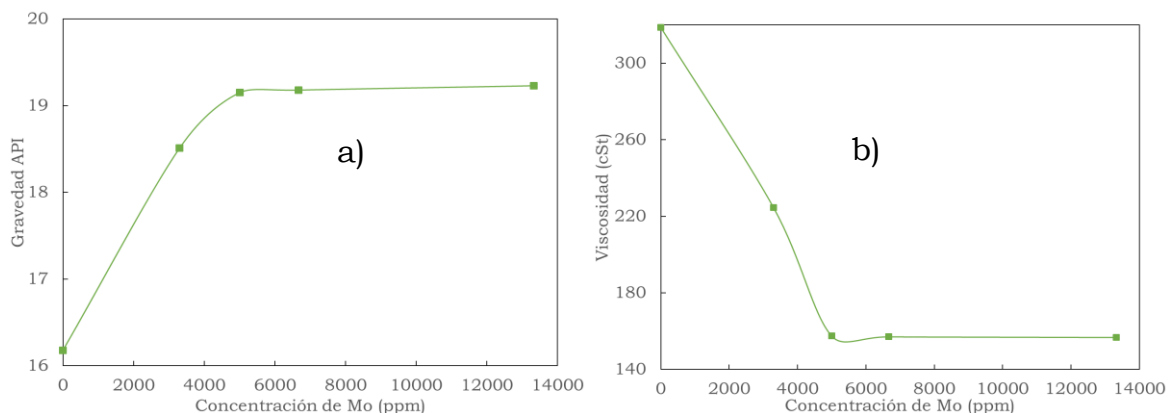


Figura 16. Efecto de la concentración de MoO₃ en la gravedad API (a) y la viscosidad a 37.8°C (b) de los crudos mejorados obtenidos por hidrodesintegración en fase dispersa.

La hidrodesulfuración (HDS) y la reducción del residuo de vacío (VVR) como se indica en la Figura 17 presentan un comportamiento similar al observado en las propiedades de flujo. La reducción del residuo es la responsable de la mejora en las propiedades del flujo de los crudos mejorados y como es de esperarse no sufre cambios al incrementar la concentración por encima de 5000 ppm porque las reacciones de hidrodesintegración están limitadas por la temperatura de reacción. Igual sucede con la hidrodesulfuración.

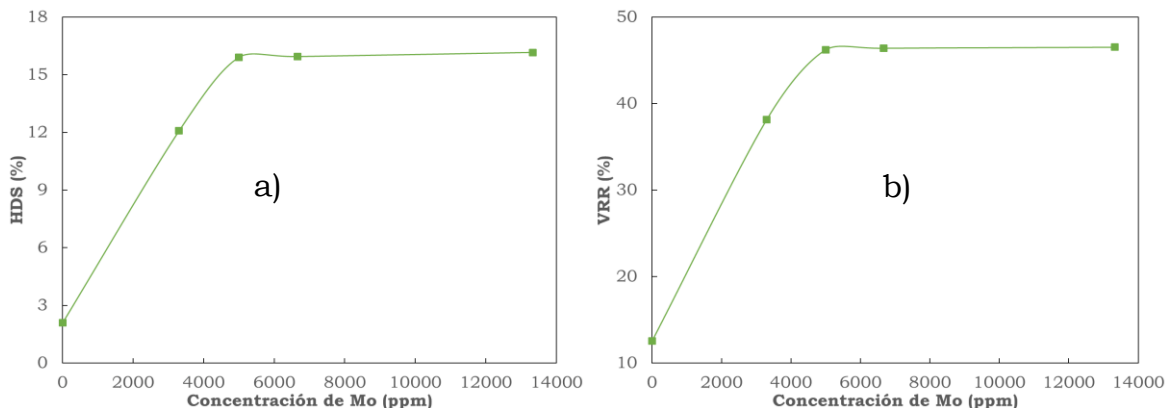


Figura 17. Hidrodesulfuración (a) y reducción del residuo de vacío (b) de los crudos mejorados en función de la concentración de Mo.

Tabla 5. Composición del gas en función de la concentración del catalizador.

Concentración de Mo (ppm)	Concentración (%mol)	
0	C ₁ -C ₂	77.59
	C ₃ -C ₄	17.67
	C ₅ +	0.32
	H ₂ S	4.41
3333	C ₁ -C ₂	56.58
	C ₃ -C ₄	8.87
	C ₅ +	4.63
	H ₂ S	29.92
5000	C ₁ -C ₂	53.08
	C ₃ -C ₄	8.66
	C ₅ +	3.47
	H ₂ S	34.78
6665	C ₁ -C ₂	50.76
	C ₃ -C ₄	8.97
	C ₅ +	3.17
	H ₂ S	37.10

La composición del gas obtenido se presenta en la Tabla 5. Como se observa, hay una reducción en la composición de los hidrocarburos presentes en el gas con respecto a la hidrodesintegración sin catalizador. Sin embargo, por encima de 5000 ppm de Mo, la composición de cada uno de los componentes

del gas se hace prácticamente constante. Estos resultados significan que el catalizador inhibe las reacciones de descomposición térmica que dan lugar a la formación de hidrocarburos gaseosos. Obsérvese la alta producción de H₂S en comparación con la hidrodeseintegración sin catalizador, lo cual indica que las reacciones de hidrosulfuración se dan principalmente vía hidrogenólisis y por acción del catalizador (Menousfy, Ahmed, Betiha, & Sayed, 2014)·(Dong Liu et al., 2009a).

Es importante resaltar que a concentraciones altas de catalizador (>5000 ppm de Mo), no hay formación de coque y la cantidad de gases es menor que la obtenida en la hidrodeseintegración térmica (Figura 18). Dentro de las funciones del catalizador por tanto están la inhibición de coque y gas, lo cual demuestra que la hidrogenación se favorece por la presencia del catalizador. Cuando la concentración de catalizador es menor a 5000 ppm de Mo, las reacciones de desintegración térmica son importantes y el rendimiento de crudo mejorado se reduce debido a la formación de coque y gas. Los resultados de la formación de coque y gas en ausencia del catalizador indican que la hidrogenación depende de la concentración de catalizador.

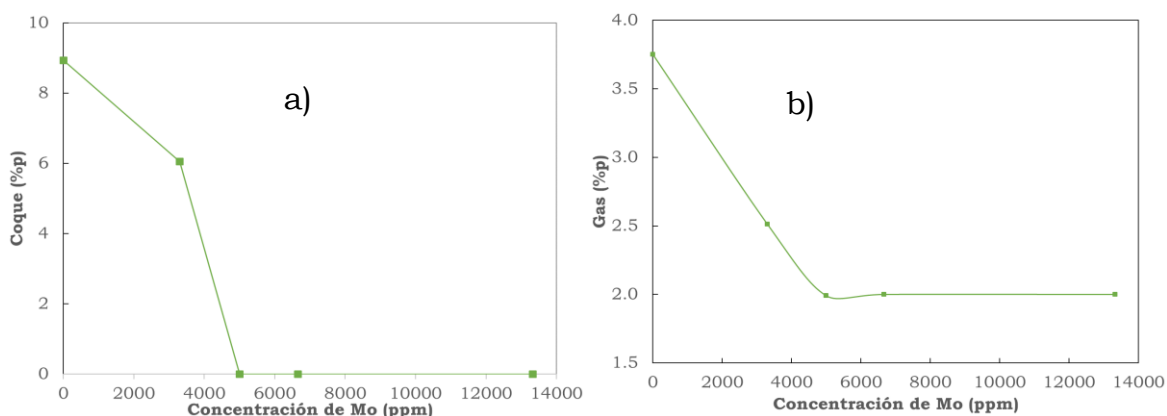


Figura 18. Formación de coque (a) y gas (b) en función de la concentración de Mo en la hidrodeseintegración en fase dispersa.

El análisis elemental y el peso molecular del coque obtenido sin catalizador y utilizando 2500 ppm de Mo se muestran en la Tabla 6. Los coques obtenidos son químicamente similares por lo que la hidrodeseintegración catalítica se da mediante reacciones de radicales libres y que el catalizador tiene la función de inhibir la formación de coque. En el capítulo 2, se explicarán con mayor detalle las propiedades del coque formados tanto con trióxido de molibdeno como con los demás catalizadores empleados.

Tabla 6. Propiedades del coque en función de la concentración de catalizador.

Análisis Elemental	Sin catalizador (%p)	2500 ppm de Mo (%p)
Carbono	86.73	86.76
Hidrógeno	8.41	8.44
Oxígeno	3.40	3.41
Azufre	1.02	0.99
Nitrógeno	0.43	0.41
H/C	1.16	1.16
Peso Molecular (g/mol)	35140	34910

2.4.5. Efecto del tiempo de reacción

Estos experimentos se realizaron a 3.9 MPa y 380°C, con una concentración de catalizador de 5000 ppm variando el tiempo de reacción entre 3-5 horas.

La gravedad API de los crudos mejorados alcanza un valor máximo de cerca de 19 °API después de 4 horas, después de este tiempo esta propiedad permanece casi sin ningún cambio (Figura 19). Un comportamiento similar puede observarse para la viscosidad a 37.8°C, la cual tiene un valor cercano a 160 cSt por encima de 4 horas de reacción (Figura 23). Obsérvese que a tiempos menores a 4 horas no es posible alcanzar las propiedades de flujo necesarias para el transporte del crudo mejorado (°API>16 y viscosidad<250 cSt@37.8°C).

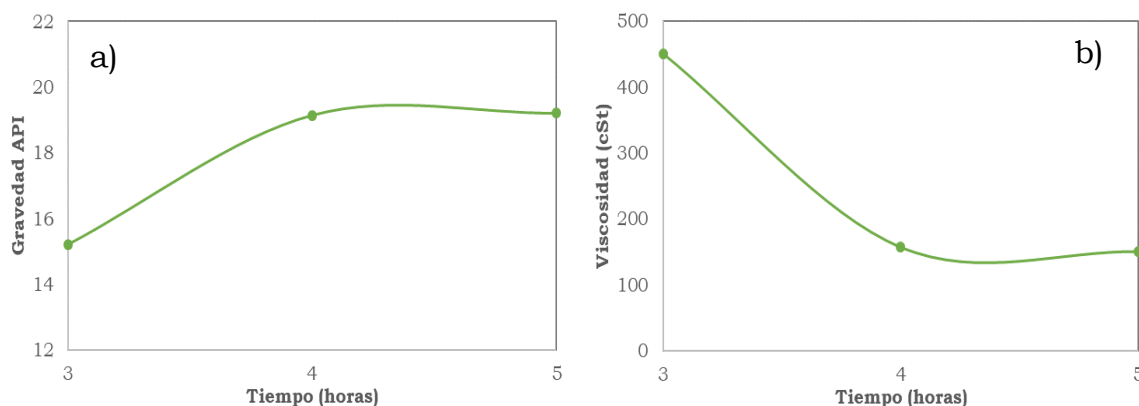


Figura 19. Gravedad API y viscosidad a 37.8°C en función del tiempo de crudos mejorados mediante hidrodeseintegración en fase dispersa con MoO₃.

Las propiedades de flujo de los crudos mejorados en función del tiempo no mejoran significativamente en el intervalo de tiempo estudiado porque el residuo no se reduce significativamente en ese periodo (Figura 20). Las reacciones de hidrodeseintegración se dan principalmente vía radicales libres y después de 4 horas el rompimiento térmico parece cesar porque la hidrogenación forma compuestos de menor peso molecular y térmicamente

más estables. Merece destacarse que en los tiempos estudiados no se observó la formación de coque.

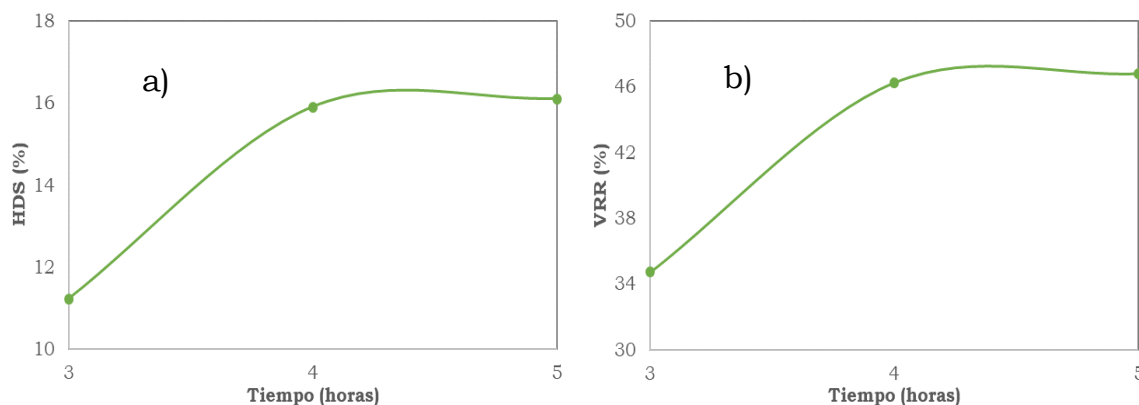


Figura 20. Efecto del tiempo en la hidrodesulfuración (a) y reducción del residuo de vacío en los crudos mejorados (b) obtenidos mediante hidrodesintegración en fase dispersa con MoO_3

2.5. Conclusiones

Para el crudo pesado usado en esta investigación (12.71°API y 6110 cSt a 37.8°C), las mejores condiciones de operación que aseguran la producción de un crudo mejorado con las propiedades adecuadas para su transporte por tubería mediante hidrodesintegración en fase dispersa con trióxido de molibdeno de grado analítico son 380°C , 3.9 MPa , 5000 ppm de Mo y 4 horas.

La importancia trióxido de molibdeno de grado analítico como catalizador en las reacciones de hidrodesintegración en fase dispersa se debe no sólo a su capacidad de hidrogenación sino además por su habilidad para suprimir la desintegración excesiva inhibiendo la formación de coque y gas durante la hidrodesintegración en fase dispersa.

2.6. Publicaciones

Como producto de esta sección se generaron las publicaciones siguientes:

- ✚ Quitian, A., Leyva, C., Ramírez, S. & Ancheyta, J. An exploratory study for the upgrading of transport properties of heavy oil by slurry-phase hydrocracking. *Energy and Fuels* **29**, 9–15 (2015).
- ✚ Quitian, A. & Ancheyta, J. Experimental Methods for Developing Kinetic Models for Hydrocracking Reactions with Slurry-Phase Catalyst Using Batch Reactors. *Energy & Fuels* **30**, 4419–4437 (2016).

CAPITULO III.

USO DE CATALIZADORES MINERALES

El crudo pesado de 12.71 °API y con viscosidad de 6100 cSt usado anteriormente en la hidrodeseintegración en fase dispersa con trióxido de molibdeno de grado analítico se utilizó también para estudiar el efecto de diferentes catalizadores minerales sobre la hidrodeseintegración en fase dispersa a las condiciones de baja severidad seleccionadas anteriormente. Los catalizadores evaluados fueron óxidos de grado analítico (MoO_3 y Fe_2O_3) y minerales ricos en hierro y molibdeno (hematita A, hematita B, magnetita y molibdenita) provenientes de diferentes minas del territorio mexicano. El efecto de la concentración de estos catalizadores sobre el mejoramiento de las propiedades de flujo de los crudos pesados se estudió en el intervalo de 0-13333 ppm de metal activo (Mo o Fe).

Los resultados previos mostraron que la concentración mínima de catalizador para obtener crudos mejorados con las propiedades adecuadas para su transporte por tubería (gravedad API>16 y viscosidad a 37.8°C<250 cSt) es 5000 ppm. A las condiciones de operación evaluadas, no se percibe la formación de coque y la producción de gases es baja. Empleando las condiciones de operación descritas en la sección anterior, con el uso de catalizadores minerales se encontró que los catalizadores con metal activo de molibdeno tienen mejor capacidad de hidrogenación que el hierro, traduciéndose en un incremento de las fracciones livianas y una reducción del gasóleo pesado y residuo de vacío del crudo pesado. Dependiendo del tipo, contenido y concentración de metal activo en el catalizador se consiguen conversiones de residuo de vacío entre 37-49%.

3.1. Procesos de Hidrodeseintegración en Fase Dispersa con Catalizadores Minerales

Existen pocos estudios acerca de la hidrodeseintegración en fase dispersa usando catalizadores minerales. Petrobras y Kobe Steel Ltd. patentaron un proceso para la hidrodeseintegración de crudos pesados o residuos de destilación con fines de refinación el cual comprendía los siguientes pasos (Komatsu et al., 2000; T. Okui et al., 2008; Toshiaki Okui, Komatsu, Okuyama, & Tamura, 2006; Toshiaki Okui, Tamura, Eikawa, & Ferraz De Souza, 2007):

- Destilación al vacío del crudo pesado a una temperatura de 350°C o

menos obteniéndose un residuo pesado de vacío y la fracción liviana.

- Hidrodesintegración en fase dispersa del residuo pesado a una presión de 5.9-15.7 MPa, temperatura de 430-450°C, y un tiempo de reacción de 30-180 minutos en un reactor de lecho en suspensión. Como catalizador se usa un mineral de hierro llamado limonita con un tamaño de partícula menor a 2 μm , el cual es pulverizado mecánicamente junto con un solvente derivado del petróleo. La cantidad usada de catalizador es 3000-20000 ppm con base en Fe.
- Parte del líquido obtenido, gas y sólidos recuperados son recirculados al reactor.

Estos mismos autores estudiaron la hidrodesintegración en fase dispersa con limonitas brasileñas y australianas del residuo de vacío del crudo Marlim (ML-VR) en un reactor semi-continuo. Para ello emplearon un flujo de hidrógeno, una presión, y temperatura de reacción de 300 ml/min, 5 MPa y 430°C respectivamente. El reactor tenía una capacidad de 230 mL y fue cargado con 50 g de hidrocarburo, 1.5 g de catalizador y 1.8 g de azufre elemental, este último con el fin de asegurar la total sulfhidración el catalizador. Sus experimentos demostraron que la limonita brasileña tiene una buena capacidad de hidrogenación y es viable como catalizador en las reacciones de hidrodesintegración del residuo de vacío del crudo Marlim. Sin embargo, las limonitas estudiadas mostraron tener una menor actividad catalítica que los catalizadores convencionales soportados de NiO-MoO₃-Al₂O₃ (Akimitsu Matsumura, Kondo, Sato, Saito, & De Souza, 2005).

También hicieron pruebas de hidrodesintegración en fase dispersa con el mismo residuo ML-VR usando una limonita australiana en un reactor de lecho en suspensión continuo que operaron en intervalos de temperatura entre 440-480°C, con una presión de hidrógeno de 14.7 MPa y una LHSV de 0.5. Comparando los resultados nuevamente con un catalizador soportado convencional de NiO-MoO₃-Al₂O₃, encontraron que las conversiones de residuo son de 54-83% dependiendo de la temperatura de reacción y que la limonita es más activa en la remoción del níquel que el catalizador soportado a las mismas condiciones de operación. Sus resultados también mostraron que el consumo de hidrógeno es proporcional a la conversión del residuo independientemente del catalizador usado. Concluyeron que ambos catalizadores son igualmente efectivos en la hidrodesintegración del ML-VR y por tanto, el catalizador de limonita natural a causa de su costo bajo es apropiado y sería muy adecuado para

su uso en este tipo de procesos (A Matsumura, Kondo, et al., 2005).

Contrario a lo que se podría pensar, las tecnologías existentes sobre hidrodesintegración en fase dispersa usando minerales son incipientes aún, estando limitadas sólo a usos con fines de refinación de cargas pesadas y realizadas a condiciones de severidad alta, muy diferente a lo propuesto en esta tesis doctoral.

3.2. Procedimiento Experimental

En esta sección se resumen los procedimientos realizados para evaluar el proceso de hidrodesintegración en fase dispersa con catalizadores minerales.

3.2.1. Materiales

Las propiedades del crudo pesado se mostraron en la Tabla 4. Los catalizadores estudiados fueron molibdenita, hematita A, hematita B y magnetita. Estos minerales fueron recolectados de diferentes minas mexicanas localizadas y explotadas actualmente en los estados de Sonora, Colima, Durango y Chihuahua respectivamente.

Con fines de comparación, se utilizaron también trióxido de molibdeno (MoO_3) y óxido férrico (Fe_2O_3), ambos de grado analítico con un tamaño de partícula menor a $5 \mu\text{m}$ de la marca Sigma Aldrich, como catalizadores. Las composiciones de estos materiales se muestran en las Tablas 7 y 8.

Tabla 7. Composición del trióxido de molibdeno de grado analítico.

Componente	Contenido (%p)
MoO_3	99.5
$(\text{AsO}_4)^{3-}$	0.001
$(\text{SiO}_4)^{4-}$	0.001
Cl-	0.002
Pb	0.005
NH_4^+	0.002
NO_3^-	0.003
$(\text{PO}_4)^{3-}$	<0.000005
$(\text{SO}_4)^{2-}$	0.02

Tabla 8. Composición del óxido férrico de grado analítico.

Elementos	Contenido (%p)
Fe	71.3
O	28.6
Ca, C, P, Si, Mg, N, Al, Ti, Na, V, S, K, entre otros	<0.002

3.2.2. Preparación y caracterización de los catalizadores minerales

Las muestras de rocas de los diferentes minerales provenientes directamente de las minas fueron triturados, pulverizados y tamizados a un tamaño de partícula menor de 5 μm . Posteriormente, todas las muestras pulverizadas de mineral fueron secadas a 120°C por dos horas antes de su uso como catalizador.

Tabla 9. Composición (%p) de los minerales usados como catalizadores.

Elemento	Molibdenita	Magnetita	Hematita A	Hematita B
Mo	41.76	0.00	0.00	0.00
Fe	1.05	55.90	72.06	53.02
O	1.79	16.63	16.71	17.84
S	19.63	0.09	0.27	0.09
C	10.95	8.25	3.07	8.70
B	21.94	0.00	1.65	0.00
Cu	0.91	0.01	0.02	0.01
Si	0.73	2.32	0.19	2.29
Al	0.33	0.30	0.14	0.32
Ca	0.21	11.28	5.19	12.32
Zn	0.13	0.01	0.01	0.01
Mg	0.12	0.65	0.05	0.65
K	0.12	0.09	0.01	0.08
Rh	0.09	0.00	0.00	0.00
Na	0.09	0.13	0.1	0.13
Ag	0.02	0.00	0.00	0.00
Pb	0.02	0.00	0.00	0.00
Ti	0.01	0.20	0.01	0.20
W	0.01	0.00	0.00	0.00
Se	0.01	0.00	0.00	0.00
Ar	0.01	0.00	0.00	0.00
Mn	0.01	0.03	0.05	0.03
Ce	0.01	0.02	0.00	0.02
Pr	0.01	0.00	0.00	0.00
Nb	0.01	0.00	0.00	0.00
In	0.01	0.00	0.00	0.00
Nd	0.01	0.00	0.00	0.00
V	0.00	0.10	0.00	0.11
Y	0.00	0.01	0.00	0.01
Sn	0.00	0.00	0.36	0.00
Dy	0.00	0.00	0.03	0.00
Cr	0.00	0.00	0.02	0.00
Tm	0.00	0.00	0.02	0.00
Ni	0.00	0.01	0.02	0.01
Cl	0.00	0.07	0.01	0.07
P	0.00	3.39	0.01	3.57
Sr	0.00	0.01	0.00	0.01
N	0.00	0.46	0.00	0.46
Ba	0.00	0.02	0.00	0.02
Co	0.00	0.02	0.00	0.02

La composición de los minerales pulverizados y secos se determinó por fluorescencia de rayos X (XRF) y los resultados se resumen en la Tabla 9. Los análisis de XRF se realizaron en un difractómetro Siemens D500 con ánodo de cobre y monocromado de grafito usando la radiación de CuK α

($\lambda=1.450589$). Los barridos de difracción se realizaron en el intervalo de ángulos 2θ entre $0-5^\circ\text{C}$ y $10-70^\circ\text{C}$ con una velocidad de escaneo de $0.5^\circ/\text{min}$. Las fases cristalinas se identificaron usando como referencia los datos estándar de polvos JCPDS por medio de un programa específico instalado en los difractómetros para la identificación de picos.

3.2.3. Hidrodesintegración en fase dispersa del crudo pesado

Las reacciones de hidrodesintegración en fase dispersa del crudo pesado con los catalizadores pulverizados de minerales se efectuaron en el reactor Parr modelo 4848 descrito en el procedimiento del capítulo anterior, equipado con los mismos sistemas de medición de presión, control de temperatura y velocidad de agitación.

Las condiciones de operación fueron las mismas que se seleccionaron en el capítulo anterior usando el mismo crudo, equipo de reacción, es decir, presión inicial, temperatura, tiempo de reacción y velocidad de agitación de 3.9 MPa, 380°C , 4 horas y 800 rpm respectivamente. Con estas condiciones se estudió efecto del tipo y concentración de los catalizadores minerales en el intervalo de 0-13333 ppm.

El procedimiento para las reacciones de hidrodesintegración en fase dispersa con los catalizadores minerales fue similar al descrito en el capítulo anterior. El reactor Parr fue presurizado con hidrógeno a la temperatura ambiente y posteriormente calentado a una velocidad de $5^\circ\text{C}/\text{min}$ hasta la temperatura de reacción (380°C) y al mismo tiempo se alcanza la presión inicial de reacción (3.9 MPa). En ese justo momento se inicia la agitación (800 rpm) y se considera el inicio de la reacción. Al finalizar el tiempo de reacción (4 horas) se apaga el sistema de calentamiento y el reactor se enfría rápidamente a la temperatura ambiente. Después los productos líquidos y gaseosos se cuantifican por diferencia de peso. Si se observa la formación de sólidos o sedimentos, estos se separan del líquido por decantación, se lavan con tolueno, se secan a 110°C y se cuantifican.

El consumo de hidrógeno se calculó con la composición del gas, el peso del gas producido y la cantidad de hidrógeno cargado al reactor. Los resultados de los balances de masa corresponden a un promedio de cinco mediciones.

3.2.4. Caracterización de los productos

Después de cada experimento se analizaron, los productos sólidos (coque),

líquidos (crudos mejorados) y gases. Los gases por cromatografía usando un cromatógrafo de gas modelo 6890 acorde a la norma UOP-539 para gases de refinería.

Los crudos mejorados se analizaron en términos de gravedad API, viscosidad, simulación destilada y análisis elemental:

- La densidad y viscosidad se determinó en un densímetro/viscosímetro Anton Parr modelo SVM 3000.
- La destilación simulada se realizó usando un cromatógrafo de gas Agilent modelo 7890A siguiendo la norma ASTM D7169.
- Los análisis elementales (carbono, hidrógeno, azufre, nitrógeno y oxígeno) se efectuaron en un Analizador CHNS-O Perkin Elmer Series II modelo 2400.

El coque se caracterizó por análisis elemental, peso molecular, resonancia magnética nuclear, difracción de rayos X y termogravimetría:

- ✓ El análisis elemental del coque se determinó acorde a las normas ASTM D 3178, 3177 y 3179 para la determinación de carbono-hidrógeno, azufre y nitrógeno respectivamente.
- ✓ La distribución de pesos moleculares y el peso molecular del coque se realizó por cromatografía de permeación de gel (GPC) en un Sistema HPLC Agilent Series 1100 con una columna de aquagel-OH MIXED-H PL, diluyendo las muestras en una concentración de 1g/l usando como solvente tetrahidrofurano con un flujo de 1 ml/min.
- ✓ La resonancia magnética nuclear de ^1H y ^{13}C se efectuó en un espectrómetro GmbH BioSpin Bruker operando a 300 MHz y 75 MHz para la espectrometría de protón y carbono respectivamente, para ello, las muestras de coque se diluyeron en Deuteriocloroformo (CDCl_3) y los parámetros estructurales se calcularon por diferentes métodos reportados en la literatura (Picón-Hernández, Centeno-Hurtado, & Pantoja-Agreda, 2008; G. Wang & Eser, 2007).
- ✓ La morfología y microestructura del coque se determinó por difracción de rayos X con un difractor Siemens modelo D500 empleando una radiación $\text{CuK}\alpha$ ($\lambda=1.5418 \text{ \AA}$) a 35 kV y 35 mA con un escaneo angular de 2θ en el intervalo entre $0-80^\circ$ y con una velocidad de escaneo de $0.02^\circ/\text{min}$. El espaciado interlaminar y los parámetros microcristalinos del coque se hallaron usando la ley de Bragg y otras ecuaciones de la literatura (Ferret, 1998; Popovici et al., 2010; Zhan, Jia, Zhou, & Wang, 2011).

- ✓ Los análisis termogravimétricos (TGA) y termogravimétricos diferenciales (DTA) del coque se realizaron en un Analizador Termogravimétrico TA Instruments modelo 2950 con una velocidad de calentamiento de 10°C/min de 20°C hasta 1110°C usando nitrógeno. A la temperatura de 1110°C se pasó oxígeno hasta peso constante con el fin de determinar el contenido de cenizas del coque.

3.3. Resultados

A continuación, se explicará la cantidad y propiedades del coque, gas y crudo mejorado producido en la hidrodeseintegración en fase dispersa a las condiciones antes mencionadas en función del tipo y concentración de catalizador usado.

3.3.1. Coque

Tanto los catalizadores de óxidos de grado analítico y minerales inhiben la formación de coque como se muestran en la Figura 21. El coque formado se incrementa conforme se reduce la concentración del catalizador, pero a valores mayores a 5000 ppm se hace inapreciable. Con catalizadores de grado analítico hay una menor tendencia a la formación de coque que con los catalizadores minerales.

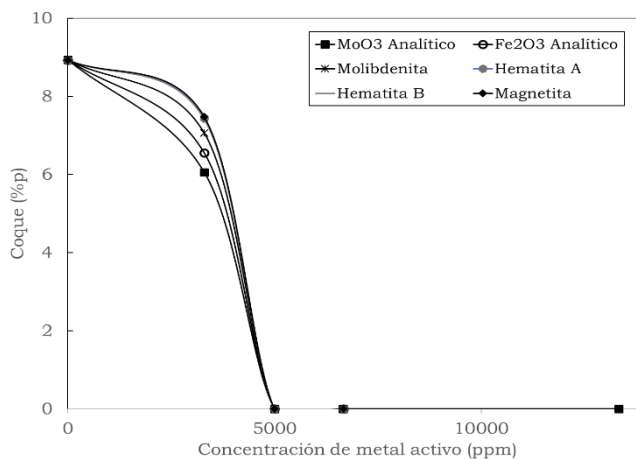


Figura 21. Coque formado en función del tipo y concentración de catalizador.

Durante la hidrodeseintegración en fase dispersa, se forman radicales libres producto del rompimiento térmico de enlaces C-C de hidrocarburos de peso molecular alto. El catalizador acelera la velocidad de hidrogenación de estos radicales, sin embargo, si la cantidad de catalizador es insuficiente estos sufren reacciones de condensación que sumados su complejidad estructural y aromaticidad conducen a la formación de coque. El coque se deposita en

sobre el catalizador reduciendo su actividad. Si la concentración del catalizador es mayor a 5000 ppm, entonces la velocidad de hidrogenación es lo suficientemente alta para inhibir las reacciones de condensación de radicales libres de peso molecular alto, inhibiendo la formación de coque (A Matsumura, Kondo, et al., 2005; A Matsumura, Sato, Kondo, Saito, & Desouza, 2005; Rezaei et al., 2012).

El análisis elemental del coque obtenido con 2500 ppm de catalizador y sin catalizador se muestra en la Tabla 10. Como se infiere, todos los coques obtenidos con catalizador tienen una composición y aromaticidad (H/C) similar al del coque obtenido sin catalizador.

Tabla 10. Análisis elemental (%) del coque usando del 2500 ppm de metal activo.

Tipo de Coque	C	H	O	S	H/C
Sin Catalizador	81.21	8.46	3.40	1.02	1.241
MoO3 Analítico	81.18	8.42	3.43	1.02	1.236
Fe2O3 Analítico	81.17	8.51	3.46	1.02	1.249
Molibdenita	81.19	8.48	3.52	1.01	1.245
Hematita A	81.22	8.42	3.43	1.03	1.235
Hematita B	81.24	8.44	3.48	1.03	1.238
Magnetita	81.21	8.51	3.55	1.02	1.249

La distribución de pesos moleculares y el peso molecular por GPC/SEC del coque obtenido se muestran en la Figura 22 y en la Tabla 11. Se observa que el coque tiene distribuciones de pesos moleculares muy parecidos. Los pesos moleculares y sus índices de polidispersidad son prácticamente iguales, lo cual indica que tienen unas estructuras químicas idénticas. El peso molecular promedio alto y las relaciones H/C bajas se deben al alto grado de aromaticidad de los componentes carbonosos propios del coque.

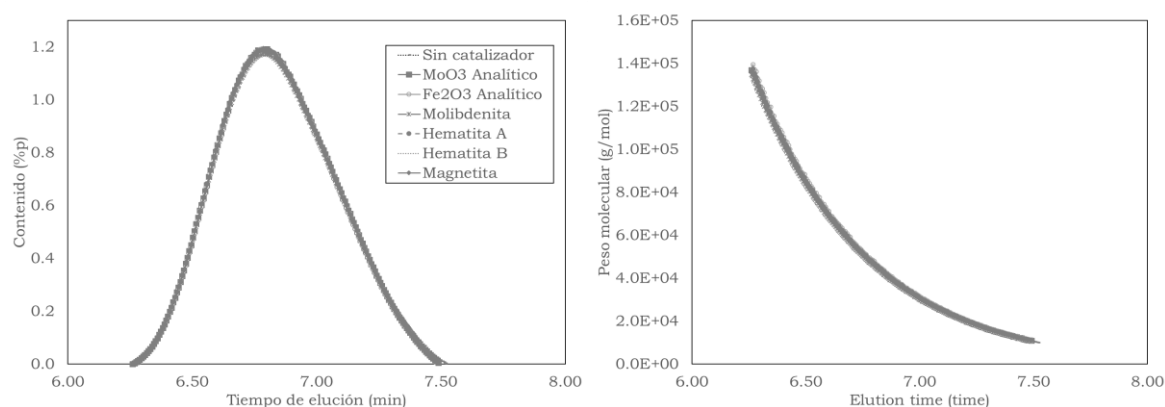


Figura 22. Distribución de pesos moleculares por GPC/SEC del coque obtenido en función del tipo de catalizador a 2500 ppm.

Los parámetros estructurales obtenidos mediante RMN se muestran en la Tabla 12. Estos resultados confirman que todos los coques independientemente del tipo de catalizador usado tienen una estructura química similar al coque obtenido por hidrodeseintegración térmica, p.ej. tienen cerca de 95 anillos aromáticos en promedio y cadenas alifáticas de máximo 5 carbonos. Estas estructuras químicas por tanto son idénticas y son el resultado de las reacciones de hidrodeseintegración térmica y condensación de asfaltenos e indican que ninguno de los catalizadores usados favorece las reacciones de rompimiento térmico, pero sí inhiben la formación de coque.

Tabla 11. Peso molecular promedio por GPC/SC de los coques obtenidos en función del tipo de catalizador usando 2500 ppm de metal activo.

Catalizador	Promedio en peso (M_w), g/mol	Promedio en número (M_n), g/mol	Índice de polidispersidad (PDI)
Sin Catalizador	35140	44074	1.254
MoO ₃ Analítico	34980	43779	1.252
Fe ₂ O ₃ Analítico	34694	43394	1.251
Molibdenita	34858	43596	1.251
Hematita A	34603	43284	1.251
Hematita B	34649	43312	1.250
Magnetita	34829	43666	1.254

Tabla 12. RMN de los coques en función del tipo de catalizador usando 2500 ppm de metal activo.

Parámetro Estructural	Sin Catalizador	MoO ₃ Analítico	Fe ₂ O ₃ Analítico	Molibdenita	Hematita A	Hematita B	Magnetita
RMN ¹H							
Fracción de H aromático (H _{ar})	0.1140	0.1141	0.1139	0.1141	0.1142	0.1140	0.1142
Fracción de H alifático alfa (H _a)	0.1792	0.1801	0.1803	0.1799	0.1804	0.1801	0.1795
Fracción de H alifático diferente de alfa (H _{da})	0.7068	0.7057	0.7058	0.7059	0.7055	0.7058	0.7063
Fracción de H alifático (H _{al})	0.8860	0.8859	0.8861	0.8859	0.8858	0.8860	0.8858
Fracción de C aromático (C _{ar})	0.3327	0.3319	0.3303	0.3325	0.3302	0.3341	0.3335
Fracción de C alifático (C _{al})	0.6673	0.6681	0.6697	0.6675	0.6698	0.6659	0.6665
RMN ¹³C							
# de C alifáticos por cadena	4.94	4.94	4.94	4.94	4.94	4.94	4.94
# C aromático	1020.65	1010.42	1017.47	1008.51	1016.02	1018.54	1010.45
# C aromático no puenteado	829.26	825.47	823.98	820.78	827.61	825.41	825.86
# Anillos aromáticos	96.70	95.59	94.65	94.86	95.68	95.81	95.20
# Sustituyentes alquilo	419.10	418.30	419.84	414.12	418.72	418.55	419.12
# C alifáticos	2072.24	2071.18	2071.37	2047.57	2072.29	2071.99	2071.35
# H alifáticos	3318.51	3306.61	3305.25	3290.28	3317.95	3305.33	3305.61
# C cuaternarios y/o puentes metileno y/o biarilo	631.86	626.04	629.43	627.05	627.67	629.60	631.69
Factor de aromaticidad	0.3327	0.3319	0.3303	0.3325	0.3302	0.3341	0.3335

En la Figura 23 y la Tabla 13 se muestran los resultados de la difracción de rayos X, los espaciamentos interlaminares o parámetros microcristalinos de los coques obtenidos sin y con catalizador usando 2500 ppm de metal

activo. En todos los coques se obtienen los picos de difracción característicos del coque (002) y (100), típicos de las estructuras turbostraticas del coque, en donde estas sustancias consisten en microcristales semejantes al grafito, unidos por una red de enlaces cruzados ordenados en varias capas apiladas casi de forma paralela y equidistante con cada capa y en una orientación aleatoria. De todos estos parámetros, el de mayor importancia es la altura de empaquetamiento de las capas de grafeno (L_c), un menor valor indica una estructura más cercana a la del grafito y un mayor número de láminas apiladas, por lo que la adición de catalizadores produce coques más blandos. Nótese que los parámetros estructurales de los coques con catalizador son prácticamente similares, indicando que independientemente de la composición de los catalizadores usados estos reducen la carbonización excesiva debida a la hidrogenación térmica.

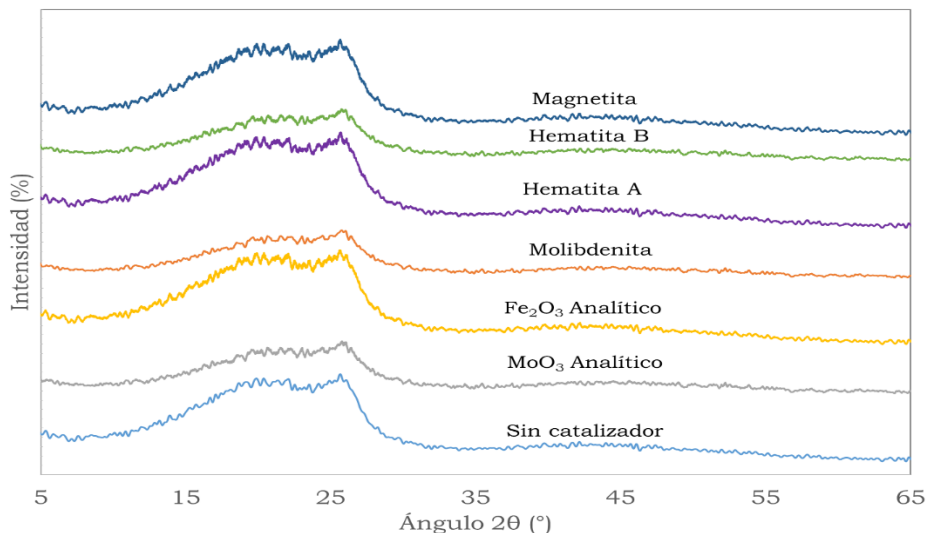


Figura 23. Difracción de Rayos X de los coques en función del tipo de catalizador empleando 2500 ppm de metal activo.

Tabla 13. Espaciamentos interlaminares o parámetros microcristalinos de los coques en función del tipo de catalizador empleando 2500 ppm de metal activo.

Coque	Datos de Rayos-X						Parámetros microcristalinos		Dimensión efectiva
	B002	B110	d ₀₀₂	d ₁₁₀	2θ ₀₀₂	2θ ₁₀₀	L _c (nm)	L _a (nm)	L (nm)
Sin Catalizador	2.22	10.97	3.48	2.14	25.6	42.2	14.69	31.74	22.65
MoO₃ Analítico	2.64	9.55	3.44	2.14	25.9	42.3	16.88	36.46	26.02
Fe₂O₃ Analítico	2.64	9.57	3.48	2.14	25.6	42.2	16.84	36.39	25.97
Molibdenita	2.55	9.51	3.46	2.14	25.7	42.2	16.95	36.62	26.13
Hematita A	2.55	9.56	3.45	2.11	25.8	42.9	16.87	36.52	26.05
Hematita B	2.52	9.59	3.47	2.12	25.7	42.6	16.81	36.37	25.94
Magnetita	2.51	9.68	3.49	2.13	25.5	42.5	16.64	36.00	25.68

Debido a que los coques con cualquiera de los catalizadores son

prácticamente idénticos tanto químicamente como estructuralmente se muestran únicamente los análisis termogravimétricos (TGA) y termogravimétrico diferencial (DTA) en la Figura 24. El comportamiento térmico de estos coques es similar y ocurre en tres etapas, las cuales son típicas de los coques obtenidos a bajas temperaturas en la desintegración térmica:

- ❖ De la temperatura ambiente a 400°C hay una pérdida mínima de peso y no se liberan volátiles ligeros, ni ocurren reacciones de rompimiento térmico, puesto que son coques producidos a 380°C.
- ❖ Entre 400-600°C, es donde ocurre la mayor pérdida de volátiles debidas al rompimiento térmico de enlaces y la ruptura de cadenas alquílicas produciendo hidrocarburos gaseosos (metano, etano, propano, etc.).
- ❖ Por encima de 600°C, se siguen liberando volátiles hasta que cesa la producción de gases. En este intervalo las moléculas aromáticas se deshidrogenan produciendo hidrógeno y un contenido menor de hidrocarburos gaseosos de peso molecular bajo hasta que se produce un coque más pesado como producto de pirólisis.

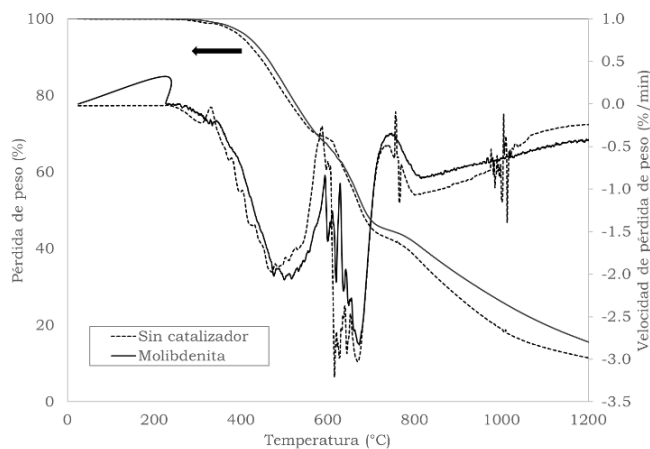


Figura 24. Análisis TGA y DTA de los coques sin y con molibdenita en una concentración de 2500 ppm de Mo.

3.4.2. Gas

Un comportamiento similar al del coque exhibe el rendimiento de los gases en función de la concentración de catalizador (Figura 25). A concentraciones mayores a 5000 ppm, la cantidad de gas formado permanece constante en cerca del 2%p. La formación de gas se debe principalmente al rompimiento térmico de enlaces C-C de compuestos parafínicos presentes en la fracción de saturados y de las cadenas alifáticas unidas a anillos aromáticos rotas

durante la desintegración térmica de aromáticos, resinas y asfaltenos. Las cadenas alifáticas sufren reacciones de descomposición y el hidrógeno sustraído conduce a la formación de gas. Este tipo de reacciones como se observa es inhibido por la presencia de hidrógeno y catalizador (Köseoglu & Phillips, 1988).

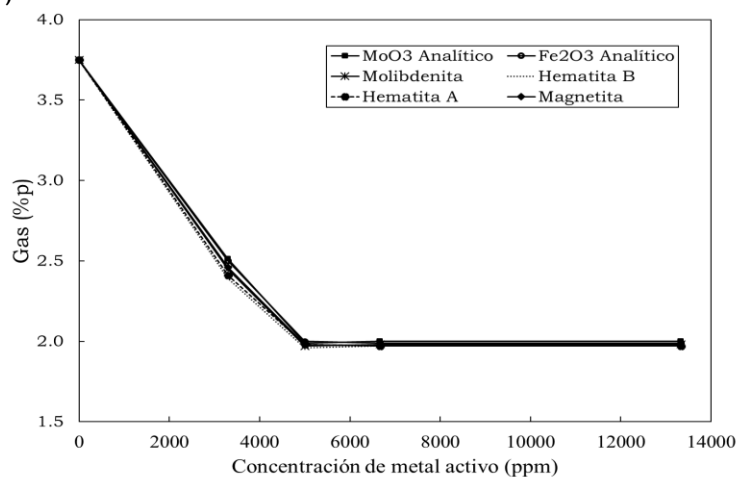


Figura 25. Gas formado en función del tipo y concentración de catalizador usado.

Tabla 14. Composición de los gases en función del tipo y concentración del catalizador.

Concentración de metal activo (ppm)		MoO ₃ Analítico	Fe ₂ O ₃ Analítico	Molibdenita	Hematita A	Hematita B	Magnetita
0	C ₁ -C ₂	26.56	26.56	26.56	26.56	26.56	26.56
	C ₃ -C ₄	6.05	6.05	6.05	6.05	6.05	6.05
	C ₅ +	0.11	0.11	0.11	0.11	0.11	0.11
	H ₂ S	1.51	1.51	1.51	1.51	1.51	1.51
3333	C ₁ -C ₂	14.41	14.82	13.92	13.51	14.21	14.09
	C ₃ -C ₄	2.26	2.44	2.17	2.97	2.92	2.11
	C ₅ +	1.18	0.79	0.92	0.89	0.61	0.77
	H ₂ S	7.62	7.54	7.04	7.15	6.92	7.06
5000	C ₁ -C ₂	12.07	12.41	11.86	11.33	12.78	12.13
	C ₃ -C ₄	1.97	2.13	1.96	3.47	2.63	4.80
	C ₅ +	0.79	0.64	0.77	0.81	0.57	0.86
	H ₂ S	7.91	8.91	7.79	8.83	9.28	7.84
6665	C ₁ -C ₂	11.37	10.90	11.15	12.06	11.58	10.33
	C ₃ -C ₄	2.01	2.08	2.12	2.77	2.22	3.89
	C ₅ +	0.71	0.66	0.63	0.47	0.53	0.72
	H ₂ S	8.31	7.96	8.23	9.61	9.29	9.07

La composición de los gases (C₁-C₂, C₃-C₄, C₅+) es muy similar con todos los catalizadores usados (Tabla 14). Al aumentar la concentración de catalizador, la concentración de todos los hidrocarburos gaseosos se reduce ligeramente. Sin embargo, la concentración de sulfuro de hidrógeno presenta un comportamiento opuesto ya que al incrementar la

concentración de catalizador se favorecen las reacciones de hidrodesulfuración.

3.4.3. Crudo mejorado

La gravedad API y la viscosidad del crudo mejorado se muestran en la Figura 26. Por encima de 5000 ppm estas propiedades tienen valores casi constantes. Los catalizadores de grado analítico incrementan más la gravedad API y reducen más la viscosidad comparada con los minerales. En general, el trióxido de molibdeno de grado analítico y la molibdenita permiten una mayor mejora de las propiedades de flujo. Esto se debe a que los compuestos de molibdeno presentan una mayor capacidad de hidrogenación de anillos aromáticos que los catalizadores con metal activo de Fe. Sin embargo, independientemente del catalizador empleado, a concentraciones de metal activo mayores a 5000 ppm, los crudos mejorados cumplen con las propiedades adecuadas para su transporte por tubería.

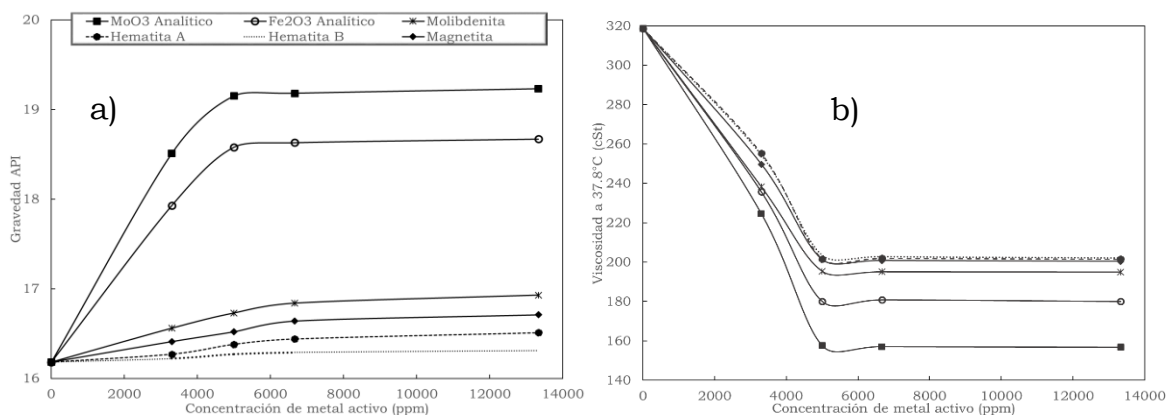


Figura 26. Gravedad API (a) y viscosidad (b) de los crudos mejorados en función del tipo y concentración del catalizador.

La remoción de azufre en el crudo mejorado en función del tipo y concentración del catalizador se presenta en la Figura 27. La hidrodesulfuración tiene la misma tendencia que las otras propiedades. Sin embargo, es importante resaltar que el nivel máximo de hidrodesulfuración con óxidos de grado analítico es 13-16%, en cambio con catalizadores minerales es sólo de 7-11%. Estos valores de HDS son considerablemente más bajos que los obtenidos típicamente con catalizadores soportados (Botchwey, Dalai, & Adjaye, 2003; Furimsky, 1998; Maity, Blanco, Ancheyta, Alonso, & Fukuyama, 2012; Ramírez, Martínez, & Ancheyta, 2013).

Este factor podría ser de gran importancia en el diseño de un proceso comercial, donde las corrientes de gas deben enviarse a las unidades de endulzamiento y purificación con el fin de reciclar el hidrógeno de alta pureza. Si hay una HDS baja y por consiguiente una producción baja de H₂S sería posible diseñar unidades de endulzamiento y purificación más pequeñas o incluso podrían ser eliminadas, reduciendo los costos de inversión y operación.

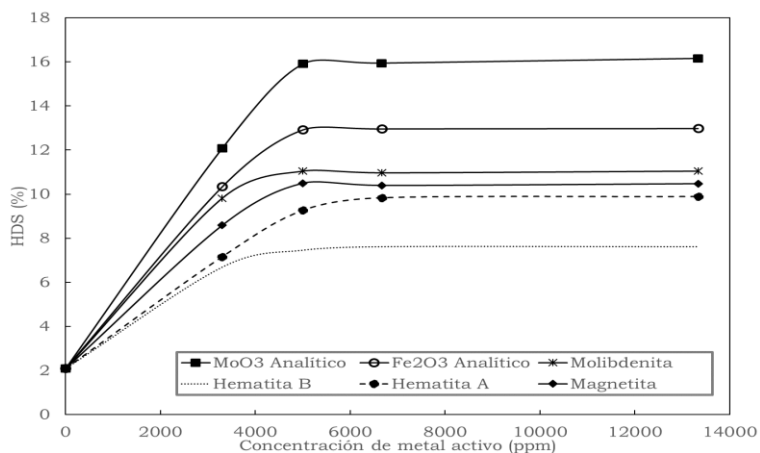


Figura 27. HDS de los crudos mejorados en función del tipo y concentración de catalizador.

El consumo de hidrógeno se reporta en la Figura 28. Los catalizadores de óxidos de grado analítico tienen mayores consumos de hidrógeno que los obtenidos por los catalizadores minerales a causa de su mayor habilidad para hidrogenar anillos aromáticos, siendo congruente con su mayor capacidad para mejorar las propiedades de flujo e inhibir la formación de coque y gas como se discutió anteriormente. El consumo de hidrógeno se incrementa con la concentración de catalizador a valores mayores hasta 5000 ppm prácticamente es constante. Para todos los catalizadores, el hidrógeno consumido durante las reacciones de hidrogenación es relativamente bajo (100-160 ft³/bbl) a causa de las condiciones de operación bajas usadas en los experimentos. Esto se debe a que las reacciones de hidrogenación que ocurre sobre anillos aromáticos, radicales libres y heteroátomos están limitadas por la temperatura en los procesos de hidrogenación en fase dispersa (D. Liu, Li, Deng, & G, 2010; A Matsumura, Kondo, et al., 2005). Por ende, los valores de gravedad API, viscosidad y HDS del crudo mejorado no se incrementan con la concentración de catalizador a más de 5000 ppm de catalizador con base a su contenido de metal activo.

En esta investigación, la hidrodeseintegración en fase dispersa está enfocada principalmente en la reducción de la viscosidad a baja temperatura y presión usando catalizadores minerales de costo bajo. Este enfoque es nuevo y no hay información acerca del consumo de hidrógeno a estas condiciones. Matzamura et al. (A Matsumura, Sato, et al., 2005) estudiaron la hidrodeseintegración en fase dispersa del residuo de vacío del crudo Marlim a las condiciones de 8 MPa, 440°C y 4 h usando una limonita de Australia (56.6%p Fe) y Brasil (45.5% Fe) con concentraciones de 3 %p. Ellos reportaron consumos de hidrógeno de 960 y 1118 ft³/bbl respectivamente. Du et al. (Du, Liu, Li, Wu, & Yang, 2015a) reportaron un consumo de hidrógeno de 181 ft³/bbl en la hidrodeseintegración en fase dispersa del residuo del crudo Karamay (gravedad API de 14.48 y viscosidad de 901.6 cSt a 80°C) a 8 MPa, 400°C, 1 h y usando 500 ppm de un catalizador soluble en aceite. Como se observa, los consumos de hidrógeno reportados en este trabajo son más bajos a los de la literatura puesto que las condiciones de operación son menos severas y las reacciones de hidrodeseintegración en fase dispersa están limitadas por la temperatura.

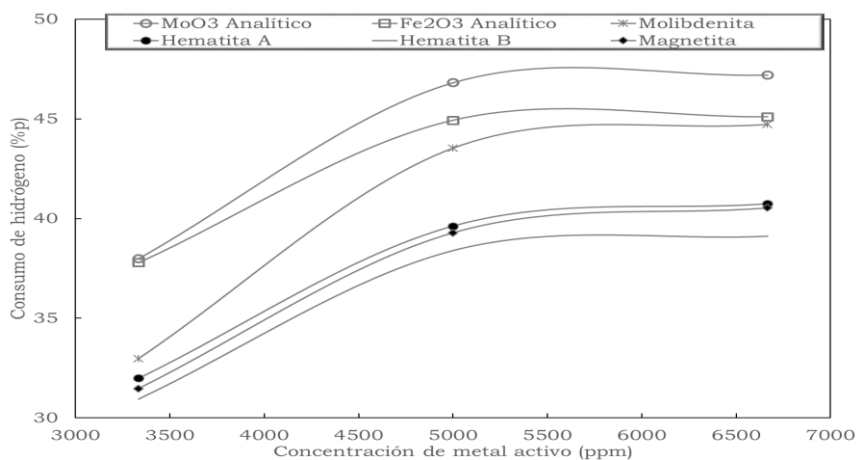


Figura 28. Consumo de hidrógeno en la hidrodeseintegración en fase dispersa en función del tipo y cantidad de catalizador.

Los resultados previos indican que el mejoramiento de las propiedades de flujo, la reducción del contenido de azufre y el rendimiento de crudo mejorado en la hidrodeseintegración en fase dispersa depende del tipo (Mo>Fe) y es mayor a más alto sea el contenido de metal activo presente en el catalizador. Entonces un contenido más alto de metal activo en el catalizador mineral permite una mayor hidrogenólisis e hidrogenación como lo corrobora una mayor relación hidrógeno/carbono y un menor contenido

de azufre de los crudos mejorados comparados con el crudo mejorado sin catalizador (Tabla 15).

En resumen, las propiedades de flujo, la HDS y el consumo de hidrógeno para cada uno de los catalizadores estudiados cambia ligeramente cuando la concentración de este es mayor a 5000 ppm con respecto al metal activo. Este comportamiento es común de los procesos de hidrodesintegración usando catalizadores dispersos sin sitios ácidos (no soportados) y están limitados por la formación de radicales libres que depende de la temperatura y de la cantidad de catalizador (Shuyi, Wenan, Hui, Dong, & Guohe, 2008). Inicialmente, ocurre un rompimiento térmico homolítico de enlaces de enlaces químicos (C-C, C-S, C-N) produciendo la formación de radicales libres. El sulfuro de hidrógeno liberado durante estas reacciones convierte el óxido de los metales activos (en este caso los óxidos de grado analítico o de los minerales) a su forma sulfurada, la cual presenta una mejor actividad para las reacciones de disociación de hidrógeno y la hidrogenación de radicales libres y anillos aromáticos (Panariti, Del Bianco, Del Piero, Marchionna, et al., 2000; Rezaei et al., 2012).

Tabla 15. Análisis elemental de los crudos mejorados en función del tipo y concentración de catalizador.

Concentración de metal activo (ppm)	Crudo mejorado	C (%p)	H (%p)	O (%p)	N (%p)	S (%p)	H/C
0	Sin catalizador	81.84	11.35	1.82	0.52	4.47	1.654
	MoO ₃ Analítico	81.30	11.86	1.87	0.51	4.46	1.740
5000	Fe ₂ O ₃ Analítico	81.22	11.74	1.90	0.53	4.61	1.724
	Molibdenita	81.18	11.70	1.84	0.53	4.75	1.719
	Hematita A	81.41	11.48	1.82	0.55	4.74	1.682
	Hematita B	81.49	11.30	1.78	0.52	4.91	1.654
	Magnetita	81.34	11.57	1.86	0.43	4.80	1.697

A concentraciones bajas del metal activo (<5000 ppm), no se logra inhibir las reacciones de condensación de los radicales libres que causan un incremento en la formación de coque y gas. Por otro lado, a concentraciones mayores de 5000 ppm de metal activo existe una cantidad suficiente de catalizador para promover la hidrogenación de los radicales libres formados y favorecer el rompimiento de anillos aromáticos gracias a la hidrogenación previa de estas estructuras. Sin embargo, las propiedades de los crudos mejorados y el consumo de hidrógeno son similares porque las condiciones de operación, en especial la temperatura, limitan tanto la formación de radicales libres como la hidrogenación de anillos aromáticos en las

reacciones de hidrodeseintegración en fase dispersa (Chenguang, Guohe, Q. Wenjie, & Yajie, 1993; Kennepoh & Sanford, 1996; Quitian & Ancheyta, 2016a).

Tanto para óxidos de grado analítico como minerales, los catalizadores con metal activo de Mo tienen una mejor habilidad para hidrogenar que los catalizadores con Fe, lo cual está ampliamente reportado para los catalizadores soportados. Las razones de este comportamiento aún no se entienden por completo, pero son atribuidas a la configuración electrónica del molibdeno y su baja energía de enlace con los átomos de azufre (Russell R. Chianelli et al., 2006; Russell R. Chianelli, Berhault, & Torres, 2009; Topsoe, Clausen, & Massoth, 1996). Estas características le dan un mayor número de sitios vacantes para interactuar con los electrones desapareados de los radicales libres y con el hidrógeno. Los catalizadores de grado analítico (MoO_3 and Fe_2O_3) tienen un mejor desempeño que los catalizadores minerales debido a su pureza. Cuando las reacciones de hidrosulfuración ocurren, el sulfuro de hidrógeno causa la sulfuración del óxido metálico (precursor del catalizador). Los sulfuros metálicos producidos tienen una estructura cristalina que facilita las reacciones de hidrogenación de los radicales libres formados por desintegración térmica (Weisser & Landa, 2013). Los minerales y sus especies sulfuradas tienen unos láctices perfectamente desarrollados en su estructura cristalina, vacancias de metal activo y una distribución aleatoria de varios compuestos no activos catalíticamente. Estas características pueden prevenir la adsorción, disociación y subsecuente transporte de hidrógeno a los radicales libres (A Matsumura, Kondo, et al., 2005; A Matsumura, Sato, et al., 2005; C. Nguyen-Huy et al., 2013).

La composición obtenida por destilación simulada de los crudos mejorados utilizando catalizadores diferentes y una concentración de 5000 ppm con base en el metal activo se muestran en la Tabla 16. Se observa que la cantidad de la nafta ligera no cambia, mientras que las otras fracciones (excepto el residuo de vacío y el gasóleo pesado de vacío) se incrementan significativamente comparados con las fracciones del crudo alimentado. A condiciones de operación poco severas, las fracciones de queroseno y de gasóleos de vacío se forman principalmente de la hidrodeseintegración del residuo de vacío y del gasóleo pesado de vacío, mientras que las naftas medias y pesadas a partir de la hidrodeseintegración de las fracciones medias del crudo pesado. Es importante resaltar que los valores de la conversión

del residuo (VRC) son típicos de los procesos de hidrodeseintegración a condiciones de baja severidad (<50%) y son proporcionales al contenido de metal activo de los catalizadores.

Tabla 16. Composición por destilación de los crudos mejorados en función del tipo de catalizador usando 5000 ppm de metal activo.

Fracción	Crudo pesado	MoO ₃ Analítico	Fe ₂ O ₃ Analítico	Molibdeno	Hematita A	Hematita B	Magnetita
LSRN	0.10	0.10	0.10	0.10	0.10	0.10	0.10
MSRN	5.87	9.97	8.85	8.85	8.04	7.34	7.97
HSRN	2.33	3.96	3.94	3.70	4.05	3.94	3.52
JF	7.30	12.84	12.88	12.13	11.55	11.88	11.46
K	5.61	8.99	8.71	8.41	8.06	8.42	8.04
SRGO	3.73	6.73	6.52	6.38	6.19	6.39	6.20
LVGO	17.35	22.32	22.04	22.02	22.32	21.00	21.30
HVGO	17.30	14.04	14.79	14.97	15.12	14.89	15.76
VR	40.41	21.03	22.17	23.44	24.56	26.04	25.64
VRC, %	-	48.98	46.23	43.15	40.44	36.83	37.82

LSRN: Nafta ligera de destilación primaria (<71°C), MSRN: Nafta media de destilación primaria (71-177°C), HSRN: Nafta pesada de destilación primaria (177-204°C), JF: Turbosina (204-274°C), K: Queroseno (274-316°C), SRGO: Gasóleo de destilación primaria (316-343°C), LVGO: Gasóleo ligero de vacío (343-454°C), HVGO: Gasóleo pesado de vacío (454-538°C), VR: Residuo de vacío (>538°C), VRC: Conversión del residuo de vacío.

3.4. Conclusiones

Los catalizadores de óxidos de grado analítico y los minerales tienen la habilidad de inhibir la formación de coque y gas causada por las reacciones de descomposición y condensación, promueven la hidrogenación de compuestos de peso molecular alto propios de la fracción del residuo. Adicionalmente, estos catalizadores favorecen ligeramente las reacciones de la hidrodeseintegración del crudo pesado.

Las propiedades de flujo de los crudos mejorados son proporcionales al tipo de metal activo (Mo>Fe) y al contenido de metal activo presente en el catalizador. Sin embargo, el uso de cualquier catalizador a concentraciones mayores a 5000 ppm con base al metal activo, no mejora significativamente las propiedades de flujo de los crudos mejorados.

Los catalizadores ricos en molibdeno permiten obtener mayores conversiones del residuo de vacío y gasóleo pesado a fracciones más livianas e incrementar la relación H/C en comparación con los catalizadores ricos en hierro. Un contenido mayor de metal activo en el catalizador independientemente del tipo de metal (Fe o Mo) favorece la hidrogenación e hidrodeseintegración causando un incremento de las fracciones ligeras y de

la relación H/C.

El mejoramiento de las propiedades de flujo mediante hidrodésintegración en fase dispersa a las condiciones de operación bajas con los catalizadores pulverizados estudiados se debe a la conversión tanto de la fracción de residuo en queroseno y gasóleo de vacío como a la conversión de queroseno y gasóleo de vacío en turbosinas y naftas medias y pesadas.

3.5. Publicaciones

Con el presente trabajo de investigación se realizaron las siguientes publicaciones:

Patente:

J. Ancheyta, S. Ramírez, C. Leyva, A. Quitian, Hydroconversion process to upgrade the transport properties of heavy and extraheavy crude oils at low severity conditions using dispersed-phase catalyst, US 2016/0362615 A1, 2016.

Artículos:

A. Quitian, J. Ancheyta, Partial upgrading of heavy crude oil by slurry-phase hydrocracking with analytical grade and ore catalysts, *Energy & Fuels*. 30 (2016) 10117–10125.

G. Félix, A. Quitian, E. Rodríguez, J. Ancheyta, F. Trejo, Methods to calculate hydrogen consumption during hydrocracking experiments in batch reactors, *Energy & Fuels*. (2017). En prensa.

Derechos de Autor:

R. Aguilar, J. Ancheyta, L. Castañeda, A. Quitian, Manual de procedimientos de operación para la evaluación de materiales minerales en fase dispersa en reactor batch, N° RDA 03-2016-100312185900-01, 2016.

CAPITULO IV.

CARACTERIZACIÓN DEL CRUDO MEJORADO MEDIANTE DESTILACIÓN Y DESASFALTADO

El crudo pesado y los crudos mejorados obtenidos en la hidrodesintegración en fase dispersa en operación discontinua a condiciones de severidad bajas sin y con los catalizadores minerales y grado analítico ricos en hierro y molibdeno de la sección anterior fueron fraccionados mediante destilación atmosférica y desasfaltado con el objetivo de identificar las fracciones responsables del mejoramiento de las propiedades de flujo. Los cortes livianos fueron separados a 260°C de los fondos de destilación. Esta última fracción fue desasfaltada con heptano a 2.5 MPa y 60°C obteniendo las fracciones de maltenos e insolubles en heptano. Los insolubles en heptano fueron fraccionados en asfaltenos e insolubles en tolueno mediante extracción Soxhlet con tolueno.

Los cortes livianos se caracterizaron mediante densidad, viscosidad, destilación simulada, análisis elemental y análisis PIONA. Mientras que los asfaltenos e insolubles en tolueno se analizaron a través de análisis elemental, distribución de pesos moleculares, difracción de rayos X y resonancia magnética nuclear de ^1H y ^{13}C . Estos análisis permitieron comprender que las propiedades de flujo de los crudos mejorados son debidas al incremento en las fracciones livianas y maltenos causada por la hidrodesintegración de los asfaltenos. También las propiedades de flujo de los crudos mejorados se deben a mejores propiedades de las fracciones de maltenos y fondos de destilación en comparación con las del crudo pesado, las cuales resultaron ser proporcionales al contenido de metal y a la capacidad de hidrogenación del catalizador ($\text{Mo} > \text{Fe}$).

4.1. Precipitación de Asfaltenos de los Crudos Pesados

La precipitación de asfaltenos de un crudo pesado es un fenómeno complejo que involucra al menos uno de estos mecanismos conocidos (Jorge Ancheyta, Trejo, & Rana, 2009; Mullins, Sheu, Hammami, & Marshall, 2007; J. G. Speight, 2004a):

- Equilibrio sólido-fluido y líquido-líquido incluyendo nucleación, aglomeración, precipitación y fenómenos interfaciales.
- Aglomeración inducida de forma iónica y/o electroquímica.

- Aglomeración inducida por esfuerzos mecánicos.

Cada uno de estos mecanismos para la precipitación de asfaltenos se pueden describir empleando los principios termodinámicos y físicos fundamentales. A continuación, se presenta un resumen de algunos conceptos relacionados con la separación de asfaltenos de los crudos pesados, discutiendo inicialmente algunas definiciones básicas.

4.1.1. *Asfaltenos*

Los asfaltenos se definen como una mezcla de compuestos de aspecto sólido y de un intervalo de colores entre café a negro que precipitan de los crudos pesados, bitúmenes o residuos de destilación por acción de un solvente alifático, generalmente n-pentano o n-heptano. Esta fracción es la principal responsable de la densidad y viscosidad altas de los crudos pesados, dificultando su transporte y procesamiento (Jorge Ancheyta et al., 2009; Mullins et al., 2007).

Los asfaltenos son esencialmente compuestos aromáticos polinucleares de la fracción C_7^+ , la cual contiene muy pocos grupos alquilo por anillo aromático. Las estructuras de asfaltenos contienen una gran cantidad de heteroátomos (S, N, O) y ciertos metales (Ni, V, etc.) que incluso pueden ser más del 90% de los presentes en el crudo pesado. Estos compuestos son macromoléculas polares lipofílicas que tienen un gran número de carbonos en el intervalo de 40-80. En el crudo, los asfaltenos comúnmente existen como agregados de 2 a 100 asfaltenos macromoleculares individuales en forma de placas cristalinas.

Otras propiedades importantes de los asfaltenos son las siguientes:

- ✓ El contenido y composición de los asfaltenos depende de la naturaleza del crudo pesado, como también de las condiciones de operación usadas en su separación: disolvente, relación disolvente/alimentación, tiempo de contacto, temperatura y presión.
- ✓ Tienen relaciones molares de hidrógeno/carbono de 0.85 a 2.
- ✓ Sus contenidos de oxígeno, azufre y nitrógeno están en los intervalos de 0.3-4.9%, 0.3-10.3% y 0.6-3.3% respectivamente (Jorge Ancheyta et al., 2009; Ferreira et al., 2015; Kim, 2014; Skartlien, Simon, & Sjöblom, 2016).
- ✓ Los heteroátomos pueden estar unidos tanto a la fracción alifática como a la aromática de las moléculas de los asfaltenos mientras que los metales

podrían estar unidos sólo al núcleo aromático de las moléculas de los asfaltenos.

- ✓ Tienen un peso molecular alto, producto de su alta aromaticidad y contenido de heteroátomos.
- ✓ Forman agregados de varias capas de moléculas de asfaltenos colocadas una arriba de la otra y se mantienen unidas por fuerzas fisicoquímicas.
- ✓ El peso molecular y la estructura de una molécula de asfaleno no se ha podido determinar aún con exactitud porque los asfaltenos son mezclas de compuestos con diferentes estructuras que tienden a formar agregados, incluso siendo diluidos a muy bajas concentraciones, lo cual dificulta el análisis de los parámetros estructurales moleculares (AlHumaidan, Hauser, Rana, Lababidi, & Behbehani, 2015; Hoepfner, Fávero, Haji-Akbari, & Fogler, 2013; Dong Liu et al., 2013).
- ✓ Son insolubles en hidrocarburos no polares con tensiones superficiales menores a 25 mN/m a 25°C tales como nafta ligera y alcanos de bajo peso molecular, siendo el n-pentano y el n-heptano los más usados.¹⁰⁶
- ✓ Son solubles en hidrocarburos con tensiones superficiales arriba de 25 mN/m, dentro de los cuales están la piridina, el sulfuro de carbono, el tetracloruro de carbono y los hidrocarburos aromáticos como el tolueno y el benceno.¹¹⁴⁻¹¹⁸

Las resinas poseen similitudes estructurales con los asfaltenos. Son estructuras aromáticas polinucleares, pero tienen más grupos alquilo unidos por anillo aromático (cadenas laterales). Además, contienen un número menor de heteroátomos por molécula. El efecto de los grupos alquilo les da a las resinas un comportamiento lipofílico e incluso pueden tener un peso molecular mayor a los asfaltenos. Las resinas al parecer forman una capa no adhesiva o un revestimiento peptídico junto con los agregados de los asfaltenos (Acevedo, Méndez, Rojas, Layrisse, & Rivas, 1985; Pelet, Bejar, & Monin, 1986; James G. Speight & Koots, 1975). Los agregados de asfaltenos lipofílicos se combinan físicamente con resinas lipofílicas para formar una micela inversa, la cual está dispersa en el petróleo aparentemente formando un sistema coloidal en el crudo. En la Figura 29 se muestra una configuración tipo micela esférica idealizada de un complejo anfifílico. Los agregados de asfaltenos se representan como la esfera roja central. Las resinas se muestran como una película concéntrica idealizada o zona que rodea el núcleo central de asfaltenos. La parte más externa de la capa de resinas está en contacto con la fase de crudo o la fase fluida del hidrocarburo, mientras que la parte más interna de la capa resinosa está en contacto con los núcleos aromáticos. En el equilibrio, las micelas

compuestas de asfaltenos y resinas se asume están dispersas en la fase fluida del hidrocarburo (Simon Ivar Andersen & Birdi, 1991; Murgich, Rodríguez, & Aray, 1996).

La separación de fases, agregación y precipitación de los asfaltenos de los crudos pesados depende de la composición, así como de las condiciones mecánicas y térmicas existentes en el tiempo de formación de la mezcla original. El fenómeno también depende de la composición y la historia térmica y mecánica del sistema hasta que las condiciones cambian lo suficientemente para producir la nucleación, aglomeración y separación de fase o precipitación de los asfaltenos como sólidos o pseudo-sólidos. Después que la separación de fases ocurre, la precipitación o los mecanismos de deposición son gobernados por la viscosidad y las características de difusión de la porción del fluido del petróleo libre de asfaltenos. En petróleos muy livianos, los agregados de asfaltenos pueden precipitar y depositarse con relativa facilidad; sin embargo, en crudos pesados, aun cuando la separación de fases y la aglomeración de los asfaltenos ocurre, los mecanismos de transporte (por ejemplo, convección y difusión) suceden a una velocidad muy baja y, por tanto, el proceso de precipitación puede considerarse inhibido (Simon I. Andersen & Speight, 2001; Priyanto, Mansoori, & Suwono, 2001).

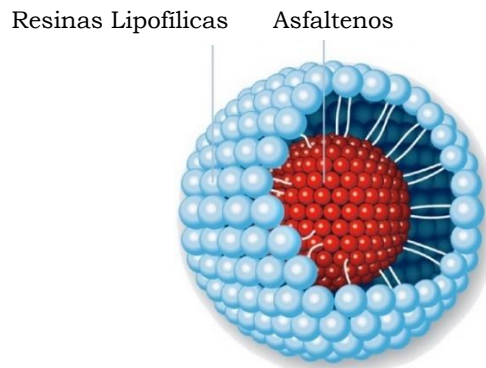


Figura 29. Modelo idealizado de la micela asfaltenos + resina.

4.1.2. Equilibrio de fases.

Los asfaltenos en el crudo pesado dentro de los reservorios petrolíferos pueden existir en al menos dos formas distintas (Leontaritis, 1989; Nghiem, Hassam, Nutakki, & George, 1993; J. G. Speight, 2004b; Wu, Prausnitz, & Firoozabadi, 1998):

- ✚ Monómeros de asfaltenos disueltos.

- ✚ Estructuras anfílicas solubilizadas tales como micelas inversas, compuestas de resinas y asfaltenos, siendo la forma más común.

Debe hacerse una distinción entre los conceptos de solubilidad y solubilización. En el caso de la solubilidad, una sustancia está verdaderamente en solución, es decir, disuelta en un disolvente líquido de forma homogénea. La sustancia disuelta es usualmente muy compatible con la fase disolvente, es decir la sustancia es soluble. En el caso de la solubilización, una sustancia puede existir en un estado suspendido coloidal o disperso en un medio fluido, es decir la sustancia está solubilizada. La sustancia solubilizada puede ser sólida, un líquido inmiscible o complejos micelares. Sin embargo, macroscópicamente hablando, en el caso de las microemulsiones y suspensiones coloidales de fluidos oscuros, muchas de los comportamientos y propiedades de las soluciones solubles y solubilizadas parecen ser las mismas.

Se han hecho un gran número de estudios con un enfoque macroscópico para correlacionar el aparente comportamiento de la precipitación de los asfaltenos, suponiendo que estos son solubles en el petróleo. Sin embargo, usar la teoría de la solución clásica de esa manera no está de acuerdo con la evidencia experimental obtenida a escala microscópica. Los métodos de la teoría de soluciones son de hecho aplicables a escala macroscópica y microscópica; sin embargo, en este caso, el soluto es un material resinoso, en donde los naftenatos y otras sustancias pueden actuar naturalmente como anfífilos y peptizantes de los aglomerados de asfaltenos, inhibiendo su agregación y precipitación del crudo.

A continuación, se hará un pequeño resumen de la teoría de la solución clásica a escala macroscópica presentando una interpretación alternativa de la evidencia física congruente con los resultados experimentales obtenidos a escala microscópica. Por razones de simplicidad, se considerará un modelo de un sistema hipotético de tres componentes compuesto por asfaltenos, resinas y la fracción de aceite libre de asfaltenos.

4.1.3. Solubilidad de resinas y asfaltenos.

La teoría de las soluciones predice que los componentes de los hidrocarburos no volátiles de alto peso molecular, como las parafinas macromoleculares, resinas y además asfaltenos de incluso bajo peso molecular tienen una solubilidad limitada en solvente de bajo peso

molecular tales como los cortes de destilación livianos tanto alifáticos como aromáticos de los fluidos naturales del yacimiento del petróleo (Cimino, Carrera, Del Bianco, & Lockhart, 1995; Gonzáles & Middea, 1991; Hirschberg, deJong, Schipper, & Meijer, 1984; Hsienjen, Lin, & Yen, 1994).

Una cantidad muy baja de asfaltenos puede estar realmente disuelta en los cortes de destilación livianos de naturaleza aromática, especialmente en los crudos dentro de los yacimientos de petróleo. Cuando las condiciones cambian, tales como la temperatura y la presión del yacimiento, la capacidad de solubilización de los cortes livianos del crudo disminuye y el fluido se comienza a saturarse.

Si se incrementa demasiado la saturación (supersaturación), el sistema sufrirá la nucleación, aglomeración y precipitación de la cantidad de exceso los componentes insolubles a las nuevas condiciones (por ej. Asfaltenos, resinas y parafinas), en concordancia con los principios del comportamiento macroscópico de fases.

Un cambio en la capacidad de solubilización de la fase externa continua (i.e. el fluido libre de asfaltenos) puede ser el resultado de:

- ❖ La variación de la temperatura de solución.
- ❖ La adición de componentes, los cuales afectan el poder de solubilidad del solvente.
- ❖ La variación de la presión del sistema lo cual puede alterar la densidad de la solución y desestabilizar el equilibrio de las fases.

Hay muchos estudios usando un enfoque macroscópico para explicar la solubilidad de los asfaltenos en el petróleo e hidrocarburos líquidos, aplicando la teoría de soluciones clásica para correlacionar los resultados experimentales. La solubilidad de estos compuestos ha mostrado ser consistente con el comportamiento de la fase sólido-líquido reversible. En la ausencia de la formación de complejos en el precipitado, la solubilidad significaría que el precipitado podría nuevamente estar disuelto en el líquido restaurando el sistema líquido a las condiciones iniciales.

Desde un punto de vista microscópico, los asfaltenos no están en solución con el crudo; existen en la forma de una suspensión coloidal. Si esto es correcto, la teoría de soluciones clásica no debería aplicarse al equilibrio para la precipitación de los asfaltenos del crudo. Sin embargo, podría ser útil para describir el equilibrio de fases entre las resinas anfífilas y el aceite

crudo. Los fenómenos interfaciales requieren la consideración simultánea del equilibrio de adsorción tipo Langmuir entre las resinas anfílicas y los materiales “insolubles en el aceite crudo”, incluyendo a los asfaltenos. Por tanto, es necesario resolver las ecuaciones del equilibrio de adsorción interfacial para el sistema resinas + asfaltenos, simultáneamente con las ecuaciones de equilibrio de fases para el sistema resinas + aceite crudo. La solubilización es consistente con la separación irreversible de los sólidos de la fase líquida.

4.1.4. Solubilización de los asfaltenos.

Los asfaltenos pueden precipitar como resultado de cambiar la composición del fluido. Dicho cambio en la composición es la base del método de laboratorio bien establecido para determinar el contenido de asfaltenos de fluidos de petróleo, por ejemplo, la adición de n-pentano o n-heptano a una muestra de fluido de petróleo. Los asfaltenos precipitan como resultado de tales cambios en la composición del petróleo. Sin embargo, parece poco probable que los asfaltenos precipiten debido a una disminución de su solubilidad en el fluido de petróleo, como resultado de la adición de alcanos de peso molecular más bajo. La pregunta clave es: ¿los asfaltenos están solubles en el petróleo o existen en estado coloidal? Una gran cantidad de evidencia experimental y observaciones de campo indican que los asfaltenos existen en un estado coloidal en el petróleo (Alboudwarej, Akbarzadeh, Beck, Svrcek, & Yarranton, 2003; Simon Ivar Andersen, Rio, Khvostitchenko, Sarmad, & Lira-Galeana, 2001; León, Rogel, J. Espidel, & Torres, 2000; Victorov & Firoozabadi, 1996).

De hecho, es tentador concluir que la precipitación de asfaltenos se debe a una diferencia significativa entre el parámetro de solubilidad de la mezcla de fluidos y el parámetro de solubilidad de los asfaltenos. Sin embargo, tal conclusión parece contradictoria con pruebas que indican la naturaleza coloidal de los asfaltenos en fluidos de petróleo y muestran que su precipitación puede no ser completamente reversible.

Desde el punto de vista microscópico, se asume que los asfaltenos tienen poca o ninguna solubilidad en el petróleo y que son un material insoluble o inmisible que se solubiliza en forma de partículas coloidales o estructuras anfílicas similares, con la ayuda de resinas naturales y componentes anfílicos presentes en el petróleo.

Usando un modelo microscópico, es obvio que un factor clave en la estabilidad de los asfaltenos en fluidos de petróleo es la integridad de la película protectora del material anfifílico que rodea el núcleo de asfaltenos. Cualquier cosa que dañe o elimine la película anfifílica permite la agregación de partículas de asfaltenos que pueden provocar precipitación o deposición. Del mismo modo, cualquier cosa que mejore la película anfifílica estabilizaría el sistema. Los experimentos han demostrado que la adición de resinas o anfifilos puede aumentar la estabilidad de los asfaltenos en ciertos aceites crudos. De acuerdo con los modelos establecidos de comportamiento de fase que implican micelas inversas (dado que el aceite está en el exterior y el "insoluble" está en el interior de la micela), es aceptable caracterizar el comportamiento de fase de los asfaltenos utilizando la teoría clásica de solubilidad. Sin embargo, en este caso, el soluto es la substancia anfifílica y el disolvente el fluido de petróleo libre de asfaltenos. Se asume que los asfaltenos son, para todos los fines prácticos, totalmente inmiscibles y/o insolubles en el fluido de petróleo libre de asfaltenos.

Como consecuencia del modelo microscópico, los datos de precipitación existentes para asfaltenos sugieren que la compatibilidad mutua de resinas y el fluido de petróleo aumenta a medida que disminuye el peso molecular promedio del fluido de petróleo. Por lo tanto, el valor del parámetro de solubilidad efectivo para las resinas anfifílicas debe ser similar al de los alcanos de menor número de átomos de carbono.

El punto de vista microscópico también indica que los asfaltenos no son solubles en los fluidos de petróleo de peso molecular más alto, pero permanecen suspendidos en ellos como partículas coloidales estables. Del mismo modo, se precipitan cuando se agregan alcanos de bajo contenido de carbono al líquido de petróleo, debido a la desestabilización de las partículas coloidales, coalescencia, aglomeración y precipitación. El cuadro experimental a escala macroscópica, es indefinido con respecto al verdadero mecanismo que conduce a la precipitación de asfaltenos.

También el modelo microscópico incluye una definición de los efectos de adsorción interfacial entre las resinas y los asfaltenos. Hay una competencia entre los asfaltenos y el petróleo libre de asfaltenos por las resinas y otros anfifilos naturales. Cuando la temperatura, la presión o la composición cambian de tal manera que el fluido de petróleo libre de asfaltenos muestra una mayor compatibilidad con las resinas, una cierta cantidad de estas se

separa de las micelas inversas. Como resultado, algunas micelas se vuelven inestables, se unen o se aglomeran para formar micelas más grandes, y pueden precipitarse o depositarse sobre superficies sólidas.

El modelo teórico de la solución regular de la modificación de la entropía descrito anteriormente para la fase fluida puede combinarse con un modelo adecuado de adsorción de sustancias anfífilas, como las resinas, en la interfaz de asfaltenos-fluido de petróleo. El modelo resultante, que incluye el equilibrio líquido-líquido y los efectos interfaciales fluido-no fluido, indica que la solución simultánea de ambos tipos de ecuaciones de equilibrio es necesaria para correlacionar y/o predecir el comportamiento de fase de sistemas tales como aceite + resinas + asfaltenos.

4.2. Procedimiento Experimental

En el capítulo anterior se compararon las capacidades de los diferentes catalizadores de grado analítico y mineral para mejorar las propiedades de flujo del crudo pesado en la hidrodesintegración en fase dispersa. A condiciones de severidad baja se demostró que la gravedad API y la viscosidad de los crudos mejorados cumplen con los valores requeridos para su transporte por tubería. Estas propiedades fueron atribuidas a los cambios en la composición de sus fracciones de destilación durante las reacciones de hidrodesintegración en fase dispersa. Sin embargo, hasta este punto las razones precisas de tales cambios permanecen desconocidas. Con el fin de identificar la fracción responsable de las propiedades de flujo del crudo mejorado este se fraccionó mediante destilación y desasfaltado para posteriormente caracterizar cada una de las fracciones obtenidas. El procedimiento general para el fraccionamiento por destilación y desasfaltado del crudo pesado y mejorado se muestra en la Figura 30.

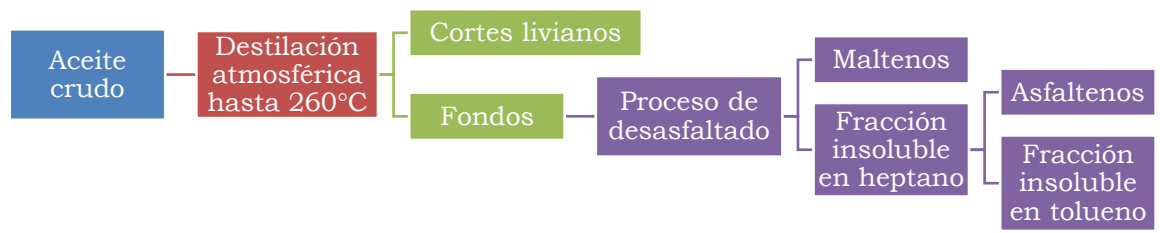


Figura 30. Procedimiento para el fraccionamiento del crudo pesado y mejorado.

Inicialmente, las muestras de crudo fueron fraccionadas por destilación atmosférica en cortes livianos con puntos de ebullición menores a 260°C y en fondos de destilación. Este último corte separado en maltenos e

insolubles en heptano. Finalmente, esta última fracción fue fraccionada por extracción Soxhlet en asfaltenos e insolubles en tolueno.

4.2.1. Materias primas

Las propiedades de las muestras de crudo pesado y crudos mejorados se resumen en la Tabla 17. Los crudos mejorados fueron obtenidos mediante hidrodeseintegración en fase dispersa a las mismas condiciones en operación discontinua (3.9 MPa, 380°C, 800 rpm y 4 h) en el reactor Parr modelo 4843 tanto sin catalizador como usando diferentes tipos de catalizadores de grado analítico y mineral (con tamaño de partícula menor a 5 µm) en una concentración de 5000 ppm basada en el contenido de metal activo (Mo o Fe) como se describió en el Capítulo III. La composición y rendimiento de líquido de los crudos mejorados también se resumen en la Tabla 17.

Tabla 17. Propiedades del crudo pesado y sus crudos mejorados.

	Crudo pesado	Crudo mejorado						
		Sin catalizador	MoO ₃ Analítico	Fe ₂ O ₃ Analítico	Molibdenita	Hematita A	Hematita B	Magnetita
Rendimiento de líquido, %p	-	88.19	98.99	98.98	99.01	99.00	99.02	99.00
Gravedad API	12.71	16.18	19.15	18.58	16.73	16.58	16.26	16.32
Viscosidad a 37.8°C, cSt	6110	319	158	180	195	201	204	201
Composición, %p.								
LSRN	0.10	0.10	0.10	0.10	0.10	0.10	0.10	0.10
MSRN	5.87	7.13	9.97	8.85	8.85	8.04	7.34	7.97
HSRN	2.33	3.67	3.96	3.94	3.70	4.05	3.94	3.52
JF	7.30	9.21	12.84	12.88	12.13	11.55	11.88	11.46
K	5.61	6.34	8.99	8.71	8.41	8.06	8.42	8.04
SRGO	3.73	5.62	6.73	6.52	6.38	6.19	6.39	6.20
LVGO	17.35	19.03	22.32	22.04	22.02	22.32	21.00	21.30
HVGO	17.30	13.47	14.04	14.79	14.97	15.12	14.89	15.76
VR	40.41	35.43	21.05	22.17	23.44	24.57	26.04	25.65
Análisis elemental, %p								
C	83.01	81.84	81.3	81.22	81.18	81.34	81.49	81.41
H	9.66	11.35	11.86	11.74	11.70	11.57	11.30	11.48
O	1.52	1.82	1.87	1.90	1.84	1.86	1.78	1.82
N	0.54	0.52	0.51	0.53	0.53	0.43	0.52	0.55
S	5.27	4.47	4.46	4.61	4.75	4.80	4.91	4.74
H/C	1.367	1.654	1.740	1.724	1.719	1.697	1.654	1.682

LSRN: Nafta ligera de destilación primaria (<71°C), MSRN: Nafta media de destilación primaria (71-177°C), HSRN: Nafta pesada de destilación primaria (177-204°C), JF: Turbosina (204-274°C), K: Queroseno (274-316°C), SRGO: Gasóleo de primera destilación (316-343°C), LVGO: Gasóleo ligero de vacío (343-454°C), HVGO: Gasóleo pesado de vacío (454-538°C), VR: Residuo de vacío (>538°C).

El disolvente alifático usado para la precipitación de asfaltenos fue heptano

anhídrido (98.5% de pureza) de la marca Sigma-Aldrich. Para presurizar el reactor se empleó nitrógeno de grado comercial.

4.3.2. Destilación de las muestras de crudo

Se destilaron muestras de crudo de aproximadamente 200 gramos atmosféricamente para separar los cortes livianos con puntos de ebullición menores a 260°C usando el equipo descrito en la Norma ASTM D86-16a. Los fondos de destilación se emplearon para la separación de los insolubles en n-heptano.

4.3.3. Desasfaltado de los fondos de destilación

La separación de los maltenos y asfaltenos de los fondos de destilación se realizó en un reactor Parr modelo 4530 con capacidad de 2000 mL, el cual está equipado con su respectivo sistema de control para la presión, temperatura y velocidad de agitación.

El reactor se cargó con n-heptano y los fondos de destilación en una relación másica de 5:1. Después de sellar el reactor, se presurizó con nitrógeno a 2.5 MPa, se calentó a 60°C con una velocidad de 5°C/min y la velocidad de agitación se ajustó a 900 rpm. La presión debe ser alta a fin de reducir la evaporación y evitar la ebullición del disolvente del mismo durante el calentamiento, puesto que estos afectan la sedimentación de los asfaltenos.

Las condiciones anteriores se mantuvieron por una hora. Se suspendió la agitación y el calentamiento se conservó por una hora adicional para permitir la precipitación de los asfaltenos. A fin de asegurar la precipitación y además la compactación de los asfaltenos se mantuvo el reactor en reposo y sin calentamiento durante 12 horas adicionales.

Después, el reactor se despresurizó a temperatura ambiente hasta desalojar el nitrógeno y posteriormente el reactor se abrió. El líquido decantado se filtró usando un filtro de microfibra de vidrio marca Whatman, Grado 934-AH para remover los insolubles en heptano que pudieran permanecer suspendidos en el líquido. Los insolubles en heptano se removieron del fondo del reactor y se colocaron en el filtro donde se enjuagaron con n-heptano hasta que el líquido obtenido en la filtración fue incoloro. Por último, los insolubles en heptano se fraccionaron mediante extracción Soxhlet con tolueno y los productos se secaron a 110°C obteniéndose los asfaltenos y la fracción de insolubles en tolueno.

El filtrado y líquido colectado del lavado de los insolubles en heptano se destilaron al vacío a una presión de 10 mmHg y 40°C en un rotoevaporador Büchi modelo R-300 removiendo el disolvente y recuperando los maltenos.

4.3.4. Caracterización de los productos

A los cortes livianos (<260°C), fondos de destilación y maltenos se les determinó la gravedad API, viscosidad, destilación simulada y análisis elemental. La densidad y la viscosidad se midió en un densímetro/viscosímetro marca Anton Parr modelo SVM 3000 siguiendo las normas ASTM D4052 y ASTM D7042 respectivamente. La destilación simulada se realizó en un cromatógrafo Agilent modelo 7890A conforme a la norma ASTM D7169. El análisis elemental se efectuó en un Analizador CHNS-O Perkin Elmer modelo Series II-2400.

El análisis PIONA (Parafinas, Isoparafinas, Olefinas, Naftenos y Aromáticos) se efectuó en un cromatógrafo de gases marca Varian modelo CD-3800 adaptado con una columna de 100 m x 0.25 μm , un inyector automático y detector de ionización de flama (FDI) de acuerdo a la norma ASTM D6730.

Los asfaltenos se caracterizaron mediante densidad, peso molecular, y parámetros cristalinos y estructurales. La densidad se determinó usando la norma ASTM D71. La morfología y los parámetros microestructurales se evaluaron por difracción de rayos X de polvos (DRX) en un difractor Siemens D500 usando radiación $\text{CuK}\alpha_1$ con un $\lambda=1.5416 \text{ \AA}$ operado a 35 kV y 35 mA. Los escaneos se hicieron en un intervalo angular de 4 a 40° (2 θ) con una velocidad de 0.02°/s a una muestra de 0.1 g de asfaltenos.

La resonancia magnética nuclear de ^1H y ^{13}C de los asfaltenos y los insolubles en tolueno se efectuó en un espectrómetro Bruker BioSpin GmbH operado a 300 MHz para el protón y 75 MHz para el carbono. Las diferentes ecuaciones para determinar los parámetros estructurales están ampliamente reportados en la literatura (Picón-Hernández et al., 2008; G. Wang & Eser, 2007).

La distribución de los pesos moleculares y el peso molecular promedio de los asfaltenos e insolubles en tolueno se determinaron por cromatografía de permeación en gel (CPG) en un sistema HPLC marca Agilent HP modelo 1100 Series utilizando una columna de aquagel-OH MIXED-H PL. Las muestras fueron diluidas en tetrahidrofurano en una concentración de 1g/l y la solución se hizo pasar por las columnas a una velocidad de 1 ml/min.

Los insolubles en tolueno fueron caracterizados por fluorescencia de rayos X y por su contenido de coque. La composición de los insolubles en tolueno fue determinada por fluorescencia de rayos X en un Difractómetro D500 con ánodo de Cu y grafito monocromado, usando radiación CuK α ($\lambda = 1.450589$). Los barridos de difracción fueron en el intervalo de 2θ entre $0-5^\circ$ y $10-70^\circ$ con una velocidad de escaneo de $0.5^\circ/\text{min}$. Las fases cristalinas fueron identificadas usando las referencias de la base de datos de polvos JCPDS. El contenido de coque de los insolubles en tolueno se analizó siguiendo la norma ASTM D 2974-97.

4.3. Resultados y Discusión

A continuación, se presentan los resultados obtenidos de la caracterización antes mencionada.

4.3.1. Destilación atmosférica

El uso de catalizadores permite obtener crudos mejorados con un contenido alto de cortes livianos en comparación con el crudo mejorado sin catalizador (Tabla 18). Adicionalmente, en la hidrodésintegración sin catalizador se obtiene una gran formación de coque y gas (Tabla 2).

Tabla 18. Productos de la destilación atmosférica hasta 260°C del crudo pesado y sus crudos mejorados.

Crudo	Cortes livianos	Fondos
Crudo pesado	5.59	94.41
Sin catalizador	6.25	93.75
MoO ₃ de grado analítico	7.75	92.25
Fe ₂ O ₃ de grado analítico	7.19	92.81
Molibdenita	7.19	92.81
Hematita A	7.07	92.93
Hematita B	6.93	93.07
Magnetita	7.02	92.98

La cantidad de cortes livianos se incrementa proporcionalmente con el contenido de metal activo en el catalizador (Fe o Mo) y se obtienen rendimientos altos cuando el metal activo usado es molibdeno como se observa en la Figura 31. Los valores reportados en esta figura fueron calculados utilizando la siguiente ecuación:

$$\text{Incremento o reducción (\%)} = \left(\frac{w_{i_{cp}} - w_{i_{cm}}}{w_{i_{cp}}} \right) \times 100 \quad (2)$$

Donde $w_{i_{cp}}$ y $w_{i_{cm}}$ son los gramos de la fracción i del crudo pesado y del crudo mejorado respectivamente (e.g. cortes livianos, fondos, asfaltenos, etc.) o de los elementos (e.g. azufre). Este porcentaje puede ser positivo o negativo dependiendo de los cambios en el contenido o composición del crudo pesado o sus crudos mejorados.

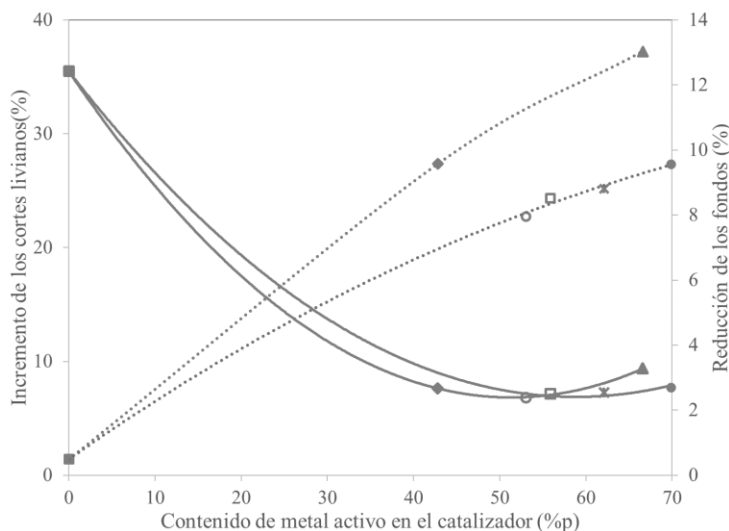


Figura 31. Incremento de los cortes livianos y reducción de los fondos de destilación. (···) Cortes livianos, (—) Fondos, (■) Sin catalizador, (◆) Molibdenita, (▲) MoO₃ de grado analítico, (◊) Hematita B, (□) Magnetita, (✱) Hematita A, (●) Fe₂O₃ de grado analítico.

Las reacciones de hidrodeseintegración en fase dispersa se cree que ocurren por el rompimiento térmico de componentes alifáticos, los cuales producen radicales libres que en presencia de hidrógeno y catalizador pueden ser hidrogenados. También se promueve la hidrogenólisis del azufre, nitrógeno y anillos aromáticos. La presencia de catalizador en la hidrodeseintegración en fase dispersa tiene también como función inhibir las reacciones de descomposición y condensación que los radicales libres pueden sufrir, siendo este último tipo de reacciones las responsables de la alta formación de coque y gas en la hidrodeseintegración sin catalizador (M. T. Nguyen et al., 2016; Cesar Ovalles et al., 1998; Zhang et al., 2007a).

Sin embargo, los tipos de metales activos presentes en el catalizador disperso determinan su habilidad para hidrogenar. Los catalizadores dispersos de molibdeno tienen una mayor capacidad de hidrogenación que los catalizadores con hierro debido a su configuración electrónica con orbitales 4d que les dan una mejor habilidad para hacer enlaces covalentes con otros átomos, también sus óxidos y sulfuros presentan estructuras

cristalinas con un mayor número de sitios activos disponibles que los óxidos y sulfuros de hierro. Estas estructuras electrónicas les permiten a los óxidos y especialmente a los sulfuros de molibdeno mantener sus propiedades electrónicas básicas casi independientemente del ambiente catalítico. Por lo tanto, el molibdeno puede variar más fácilmente sus estados de oxidación haciéndolos más activos catalíticamente, con bajas energías de adsorción y desorción de hidrógeno que los catalizadores de hierro (Russell R. Chianelli et al., 2009; Russell R Chianelli et al., 2006; Madan, 2012). Esto explica porque el trióxido de molibdeno de grado analítico y la molibdenita son los catalizadores que producen el mayor rendimiento de los cortes livianos que el óxido férrico de grado analítico y los minerales de hierro. El incremento de la fracción de cortes livianos en los crudos mejorados es en parte la responsable del mejoramiento de las propiedades físicas y químicas. Sin embargo, no explica las diferencias entre las propiedades de los crudos mejorados con catalizadores de hierro y molibdeno, por lo cual hay que estudiar los fondos de destilación a mayor detalle (R. R. Chianelli, 2006; Russell R. Chianelli et al., 2009).

Los elementos no activos catalíticamente del catalizador mineral reducen su capacidad de hidrogenación porque alteran la estructura cristalina de las pequeñas partículas de catalizador y reducen el número de sitios activos disponibles. Los catalizadores minerales que tienen un bajo contenido de metal activo producen crudos mejorados con bajo contenido de cortes livianos en comparación con los catalizadores de grado analítico, los cuales poseen una mayor capacidad de hidrogenación sobre todo de anillos aromáticos.

Los catalizadores minerales tienen una estructura cristalina más organizada que los catalizadores de grado analítico y además poseen sitios con vacancias de metal activo y una distribución aleatoria de sus componentes no activos catalíticamente, haciendo más difícil la absorción, disociación y transporte de hidrógeno a los radicales libres y a los anillos aromáticos. Como se discutió en la sección anterior, el coque obtenido sin catalizador y con cualquiera de los catalizadores estudiados tienen prácticamente las mismas propiedades y, por tanto, las impurezas del catalizador (otros elementos diferentes a metales activos como B, C, Ca, P, Si, etc.) no tienen un efecto significativo en el rompimiento térmico. Entonces, debido a sus propiedades, los catalizadores minerales inhiben una menor proporción de reacciones de adición de radicales libres y catalizan una menor

hidrogenación de anillos aromáticos, dando como resultado una baja formación de cortes livianos y un alto contenido de fondos en los crudos mejorados en comparación con los catalizadores de grado analítico (A Matsumura, Kondo, et al., 2005; A Matsumura, Sato, et al., 2005; C. Nguyen-Huy et al., 2013; Chinh Nguyen-Huy et al., 2012; Quitian & Ancheyta, 2016b).

En la hidrogenación no catalítica, el enlace C-C que se encuentra en la posición β del radical libre es un enlace más débil y por tanto, más fácil de romper conduciendo a la formación de gas y de un nuevo radical libre de cadena lineal más corta que puede seguir sufriendo rompimientos térmicos en la posición β del radical libre si la longitud de la cadena es lo suficientemente larga, convertirse en una olefina o condensarse con otros radicales libres, estas últimas reacciones pueden originar la formación de coque. En cambio, en la hidrogenación catalítica, los radicales libres son hidrogenados causando la estabilidad térmica de las moléculas resultantes y si su tamaño es lo suficientemente grande, se pueden nuevamente romper térmicamente pero casi por la mitad, lo cual incrementa la cantidad de cortes livianos en los crudos mejorados con catalizador.

Sin embargo, los cambios en las fracciones de destilación (Tabla 18), se puede deducir que las diferencias entre las cantidades de cortes livianos entre los crudos mejorados producidos con y sin catalizador no son lo suficientes para explicar las diferencias entre sus propiedades de flujo. Por tal razón, esta fracción no tienen un efecto significativo en el mejoramiento de sus propiedades de flujo. Por lo tanto, las propiedades de los fondos de destilación serían la fracción responsable de las propiedades de los crudos mejorados.

4.2.2.1. Propiedades de los cortes livianos

Las propiedades de los cortes livianos de los crudos mejorados se muestran en la Tabla 19. La densidad y viscosidad no muestran diferencias significativas a diferencia de los análisis elementales, la destilación simulada y la composición PIONA.

La relación H/C de los cortes livianos de los crudos mejorados varía de 1.882 (sin catalizador) a 1.992 (con molibdenita) y ambos son más altos que la de los cortes livianos del crudo pesado (1.601). De los diferentes cortes por destilación y PIONA se observa que el crudo mejorado sin catalizador posee

un incremento en la nafta pesada, mientras el contenido de parafinas, isoparafinas, naftenos y aromáticos se reduce. Independientemente de estos cambios, la gravedad API y la viscosidad de los cortes livianos de todas las muestras (crudo pesado, crudos mejorados sin y con catalizador) son prácticamente las mismas. Esto significa que los cortes livianos no contribuyen significativamente a los cambios en la gravedad API y viscosidad de los crudos mejorados.

Tabla 19. Propiedades de los cortes livianos del crudo pesado y sus crudos mejorados.

	Crudo pesado	Crudo mejorado						
		Sin catalizador	MoO ₃ analítico	Fe ₂ O ₃ analítico	Molibdenita	Hematita A	Hematita B	Magnetita
Gravedad API	56.93	57.01	57.80	57.75	57.67	57.43	57.38	57.55
Viscosidad a 68°F, cSt	12.26	12.28	12.41	12.38	12.35	12.30	12.31	12.33
Composición, %p								
LSRN	0.64	0.49	0.37	0.39	0.40	0.42	0.43	0.43
MSRN	37.29	35.33	36.82	34.11	35.57	33.59	31.19	34.23
HSRN	14.84	18.03	14.66	15.25	14.85	17.03	16.86	15.14
JF	46.61	45.54	47.56	49.66	48.57	48.33	50.87	49.57
K	0.36	0.31	0.33	0.34	0.34	0.34	0.36	0.35
SRGO	0.24	0.28	0.25	0.25	0.26	0.27	0.27	0.27
LVGO	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01
HVGO	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
VR	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
Análisis Elemental, %p								
C	85.85	84.34	83.79	83.59	83.52	83.68	84.19	83.80
H	11.53	13.32	13.87	13.86	13.96	13.81	13.26	13.62
O	0.55	0.63	0.65	0.70	0.65	0.66	0.63	0.65
N	0.18	0.16	0.16	0.17	0.17	0.14	0.16	0.18
S	1.89	1.54	1.54	1.70	1.71	1.72	1.76	1.75
H/C	1.601	1.882	1.972	1.975	1.992	1.966	1.876	1.937
Análisis PIONA, %p								
Parafinas	23.35	17.31	23.02	23.43	23.45	23.48	23.12	23.31
Isoparafinas	18.07	16.64	18.24	18.34	18.36	18.34	18.19	18.16
Olefinas	1.08	3.63	1.95	2.15	2.19	2.19	2.19	2.19
Naftenos	9.18	7.30	9.43	9.35	9.04	9.22	9.41	9.00
Aromáticos	15.11	11.79	15.71	15.82	15.75	15.13	15.15	15.03
No identificados	33.21	43.33	31.65	30.90	31.21	31.63	31.94	32.30

LSRN: Nafta ligera de destilación primaria (<71°C), MSRN: Nafta media de destilación primaria (71-177°C), HSRN: Nafta pesada de destilación primaria (177-204°C), JF: Turbosina (204-274°C), K: Queroseno (274-316°C), SRGO: Gasóleo de destilación primaria (316-343°C), LVGO: Gasóleo ligero de vacío (343-454°C), HVGO: Gasóleo pesado de vacío (454-538°C), VR: Residuo de vacío (>538°C).

Para una mejor explicación de estos resultados, los contenidos y composiciones reportadas en la Tabla 19 fueron usados junto con los balances de masa (Tabla 18) y la Ecuación (1) para calcular el aumento o disminución del contenido de azufre (HDS) y de la composición de los diferentes cortes de destilación y PIONA.

Como se puede observar en la Figura 32, la reducción del contenido de azufre es mayor en los crudos mejorados sin catalizador, donde algunos

tioles alifáticos son descompuestos a alquenos y sulfuro de hidrógeno. No obstante, hay formación de hidrocarburos alifáticos y aromáticos de bajo peso molecular y con átomos de azufre en su estructura durante la hidrodesintegración con catalizadores en fase dispersa a severidad baja, lo cual incrementa el contenido de azufre en los cortes livianos de crudos mejorados. Estos compuestos azufrados se generan de la hidrodesintegración en fase dispersa de compuestos de azufre de más alto peso molecular presentes en la fracción de fondos del crudo pesado. El incremento en la cantidad de azufre en las fracciones ligeras es proporcional a la capacidad de hidrogenación del catalizador, la cual es más alta para catalizadores de molibdeno que para catalizadores de hierro. Como se ha explicado en el capítulo anterior, el molibdeno tiene una mayor capacidad de hidrogenación que el hierro, por lo que el aumento del contenido de azufre en los cortes livianos de los crudos mejorados con catalizadores de molibdeno se debe principalmente de la hidrogenación de anillos aromáticos unidos a átomos de azufre o con cadenas laterales con átomos de azufre.

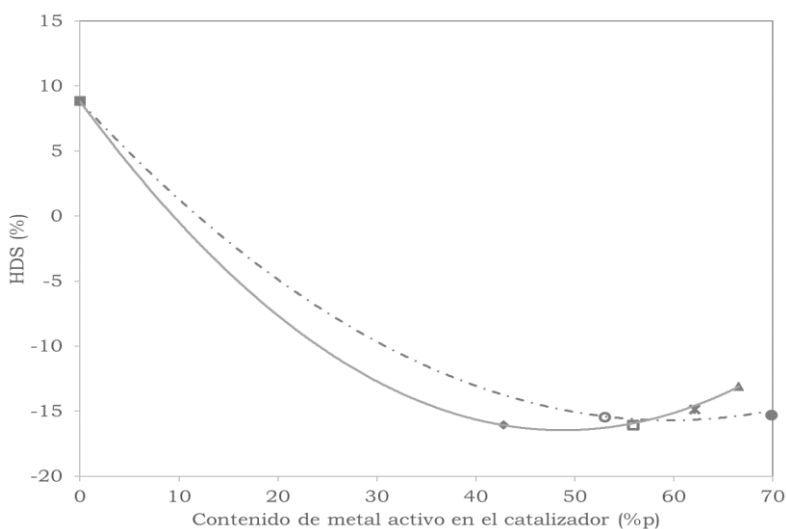


Figura 32. Reducción del contenido de azufre en los cortes livianos. (---) Catalizadores de Molibdeno, (—) Catalizadores de hierro, (■) Sin catalizador, (♦) Molibdenita, (▲) MoO₃ de grado analítico, (◊) Hematita B, (□) Magnetita, (✱) Hematita A, (●) Fe₂O₃ de grado analítico.

Los cambios en la composición por destilación simulada se muestran en la Figura 33. Hay una disminución significativa en el contenido de nafta media sin catalizador debido a que esta fracción sufre reacciones de desintegración térmica produciendo hidrocarburos gaseosos a las condiciones estudiadas (Quitian & Ancheyta, 2016b; Quitian, Leyva, Ramírez, & Ancheyta, 2015). Por otro lado, la cantidad de nafta pesada y gasóleo se incrementan debido

a la hidrodeseintegración térmica de las fracciones de turbosina, queroseno y gasóleo de vacío.

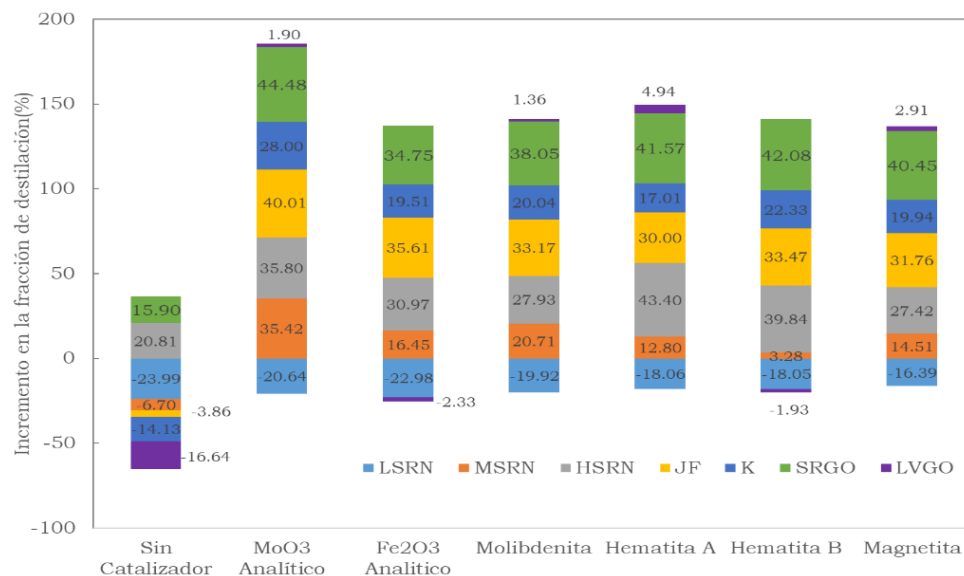


Figura 33. Incremento en las fracciones de destilación de los cortes livianos. LSRN: Nafta ligera de destilación primaria (<71°C), MSRN: Nafta media de destilación primaria (71-177°C), HSRN: Nafta pesada de destilación primaria (177-204°C), JF: Turbosina (204-274°C), K: Queroseno (274-316°C), SRGO: Gasóleo de destilación primaria (316-343°C), LVGO: Gasóleo ligero de vacío (343-454°C), HVGO: Gasóleo pesado de vacío (454-538°C), VR: Residuo de vacío (>538°C).

Los cortes livianos de los crudos mejorados con catalizador sufren una menor reducción de la fracción de nafta ligera y media que el crudo mejorado sin catalizador, debido a la inhibición de las reacciones de descomposición térmica que dan formación a gases y naftas más ligeras (Quitian & Ancheyta, 2016b; Quitian et al., 2015). No obstante, los cortes livianos de los crudos mejorados con catalizador tienen un incremento significativo en las demás fracciones de destilación comparadas con el crudo mejorado sin catalizador porque las reacciones térmicas de adición y descomposición que sufren los radicales libres son inhibidas por las reacciones de hidrogenación. Igualmente, estas fracciones son más altas en los crudos mejorados con catalizador que el crudo mejorado sin catalizador por las reacciones de hidrogenación de anillos aromáticos que solo ocurren durante la hidrodeseintegración en fase dispersa. Las variaciones en la composición son más altas conforme se incrementa la capacidad de hidrogenación, la cual mejora conforme se incrementa la cantidad de metal activo y es más alta en catalizadores con molibdeno como se puede observar en la Figura 33. Las variaciones en las fracciones PIONA se muestran en la Figura 34. Los cortes livianos sin catalizador sufren reacciones de descomposición (produciendo gases) y de adición (formando compuestos más pesados)

durante la hidrodesintegración no catalítica produciendo una reducción en la mayoría de las fracciones PIONA excepto en la de olefinas y compuestos no identificados. Las olefinas son el producto típico de las reacciones de deshidrogenación térmica de las parafinas que produce también hidrógeno. El aumento de la fracción de compuestos no identificados de los crudos mejorados sin catalizador se debe a las reacciones de desintegración térmica o de rompimiento térmico que sufren los compuestos más pesados de los fondos de destilación.

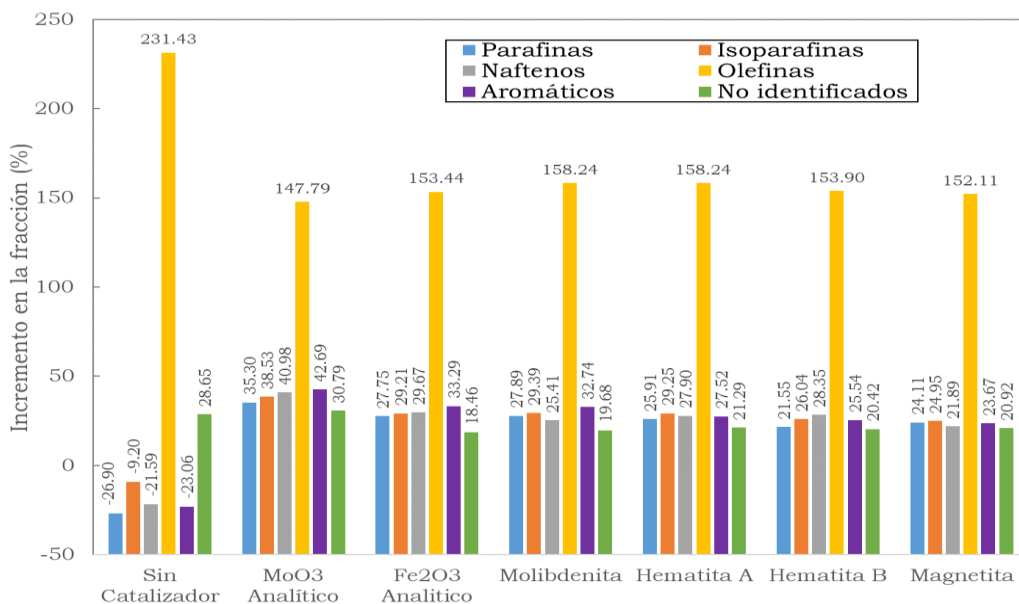


Figura 34. Incremento de las fracciones PIONA en los cortes livianos.

En contraste con los cortes livianos de los crudos mejorados sin catalizador, las fracciones PIONA de los cortes livianos de los crudos mejorados con catalizador sufren un incremento en casi todas las fracciones excepto olefinas. No obstante, esta fracción tiene valores similares en todos los catalizadores usados y mucho menores que la del crudo mejorado sin catalizador. La reducción de las olefinas y el incremento de las demás fracciones PIONA muestran que los catalizadores estudiados inhiben las reacciones de adición y descomposición térmica típicas de la hidrodesintegración sin catalizador.

Aunque existen diferencias significativas en la composición de los cortes livianos sin y con cada uno de los catalizadores, estas diferencias no tienen un efecto significativo en su densidad y viscosidad y, por tanto, no tienen un efecto apreciable sobre las propiedades de flujo de los crudos mejorados.

4.2.2.2. Propiedades de los fondos de destilación

Las propiedades de los fondos de destilación de los crudos mejorados son mostradas en la Tabla 20. Como puede verse, las propiedades de flujo de los fondos de destilación de los crudos mejorados son significativamente mejores a las de los fondos del crudo pesado, por tanto, esta fracción es la principal responsable de las propiedades de los crudos mejorados.

Tabla 20. Propiedades de los fondos de destilación.

	Crudo pesado	Crudo mejorado						
		Sin catalizador	MoO ₃ analítico	Fe ₂ O ₃ analítico	Molibdenita	Hematita A	Hematita B	Magnetita
Gravedad API	10.37	13.32	15.56	15.19	13.51	13.24	13.30	13.44
Viscosidad a 37.8°C, cSt	70356	66755	30721	31263	32952	35788	37849	37639
Composición, %p								
LSRN	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
MSRN	0.11	0.13	0.14	0.24	0.15	0.13	0.18	0.14
HSRN	0.05	0.07	0.07	0.08	0.08	0.09	0.06	0.08
JF	0.12	0.16	0.23	0.32	0.27	0.24	0.15	0.19
K	6.57	7.84	12.15	11.57	11.04	10.44	10.84	10.32
SRGO	4.37	6.95	9.09	8.66	8.37	8.31	8.23	7.96
LVGO	20.52	23.77	30.46	29.56	29.18	29.19	27.01	27.62
HVGO	20.46	16.83	19.16	19.84	19.84	19.47	19.66	20.44
VR	47.80	44.26	28.70	29.74	31.07	32.12	33.86	33.25
Análisis elemental, %p								
C	82.84	81.67	81.09	81.04	81.00	81.16	81.29	81.23
H	9.55	11.22	11.69	11.58	11.52	11.40	11.15	11.32
O	1.58	1.90	1.97	1.99	1.93	1.95	1.87	1.91
N	0.56	0.54	0.54	0.56	0.56	0.45	0.55	0.58
S	5.47	4.67	4.71	4.84	4.99	5.03	5.14	4.97
H/C	1.374	1.637	1.718	1.702	1.695	1.674	1.635	1.660

LSRN: Nafta ligera de destilación primaria (<71°C), MSRN: Nafta media de destilación primaria (71-177°C), HSRN: Nafta pesada de destilación primaria (177-204°C), JF: Turbosina (204-274°C), K: Queroseno (274-316°C), SRGO: Gasóleo de destilación primaria (316-343°C), LVGO: Gasóleo ligero de vacío (343-454°C), HVGO: Gasóleo pesado de vacío (454-538°C), VR: Residuo de vacío (>538°C).

Las propiedades de flujo de los crudos mejorados son debidas principalmente al aumento de la relación H/C causada por la reducción del contenido de las fracciones pesadas (residuo de vacío y gasóleo pesado de vacío). Las propiedades de flujo de los fondos de destilación de los crudos mejorados son proporcionales a la capacidad de hidrogenación de los catalizadores. Como se ha discutido antes, los catalizadores tienen una mayor capacidad de hidrogenación si estos tienen un menor contenido de impurezas y su metal activo es preferiblemente molibdeno.

Los cambios en la cantidad de azufre de los fondos de destilación de los crudos mejorados son mostrados en la Figura 35. Similar a lo que sucede con los cortes livianos, la reducción del contenido de azufre en los fondos sin catalizador es mayor a la de los fondos con catalizador debido a la

formación de coque y gas a expensas de la conversión de los fondos. La reducción del contenido de azufre con catalizadores igualmente es proporcional al contenido de metal activo, siendo más alto para los catalizadores de molibdeno.

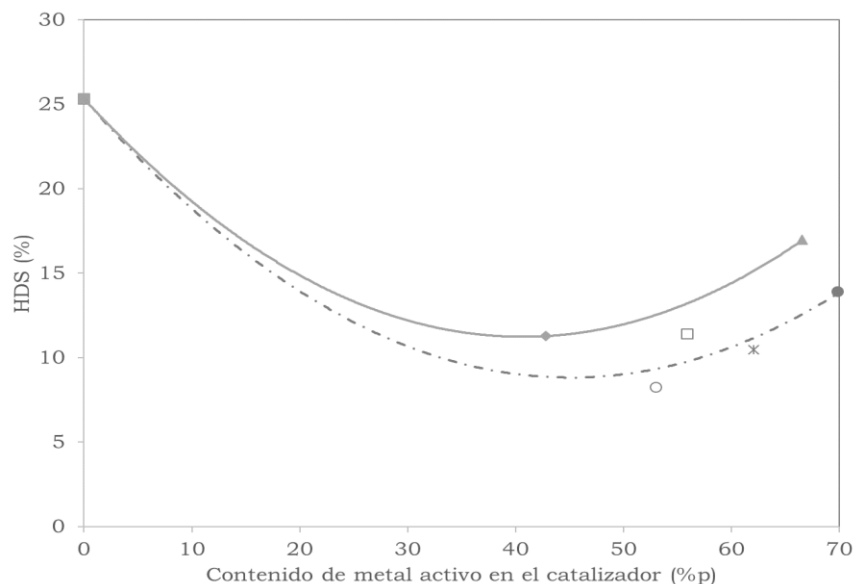


Figura 35. Reducción del contenido de azufre en los fondos de los crudos mejorados en función del contenido de metal activo en el catalizador. (---) Catalizadores de Molibdeno, (—) Catalizadores de Hierro, (■) Sin catalizador, (♦) Molibdenita, (▲) MoO₃ de grado analítico, (○) Hematita B, (□) Magnetita, (✱) Hematita A, (●) Fe₂O₃ de grado analítico.

Los fondos de los crudos mejorados con catalizador tienen mayores contenidos de cortes medios de destilación que el crudo mejorado sin catalizador (Figura 36). El incremento de estas fracciones es más bajo con el catalizador de trióxido de molibdeno de grado analítico a pesar de tener una la mayor reducción del gasóleo pesado y el residuo puesto que este tiene una mayor formación de cortes livianos menores a 260°C en comparación con los demás catalizadores. Esto es debido a que este catalizador de molibdeno tiene una mayor capacidad de hidrogenación de radicales libres y anillos aromáticos de bajo peso molecular.

La Figura 37 muestra la reducción del contenido de gasóleo pesado de vacío y residuo de vacío responsables del incremento en las fracciones liviana y media de los fondos de destilación. Los fondos de los crudos mejorados sin catalizador tienen una mayor reducción del gasóleo de vacío que de residuo de vacío porque los primeros tienen una naturaleza altamente alifática y, por tanto, reducible mediante hidrogenación térmica a compuesto líquidos. En cambio, el residuo de vacío tiene una naturaleza aromática que

durante la hidrodesintegración térmica se transforma principalmente en coque y gas con una baja conversión a productos líquidos.

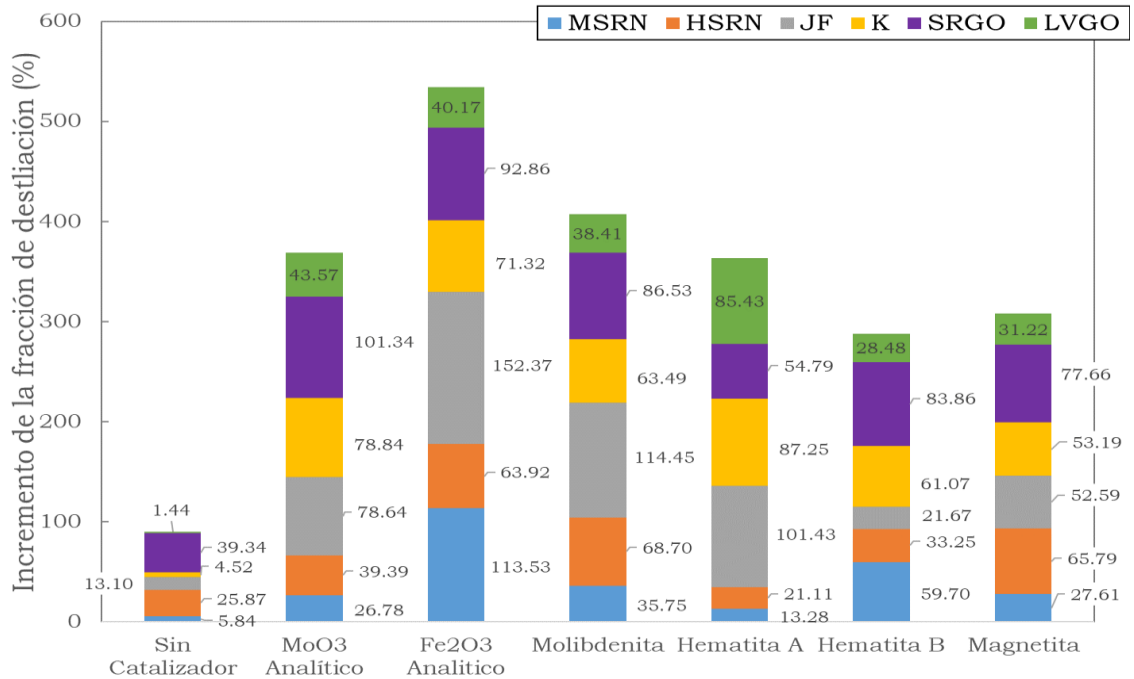


Figura 36. Incremento de las fracciones de destilación en los fondos de los crudos mejorados. MSRN: Nafta media de destilación primaria (71-177°C), HSRN: Nafta pesada de destilación primaria (177-204°C), JF: Turbosina (204-274°C), K: Queroseno (274-316°C), SRGO: Gasóleo de destilación primaria (316-343°C), LVGO: Gasóleo ligero de vacío (343-454°C).

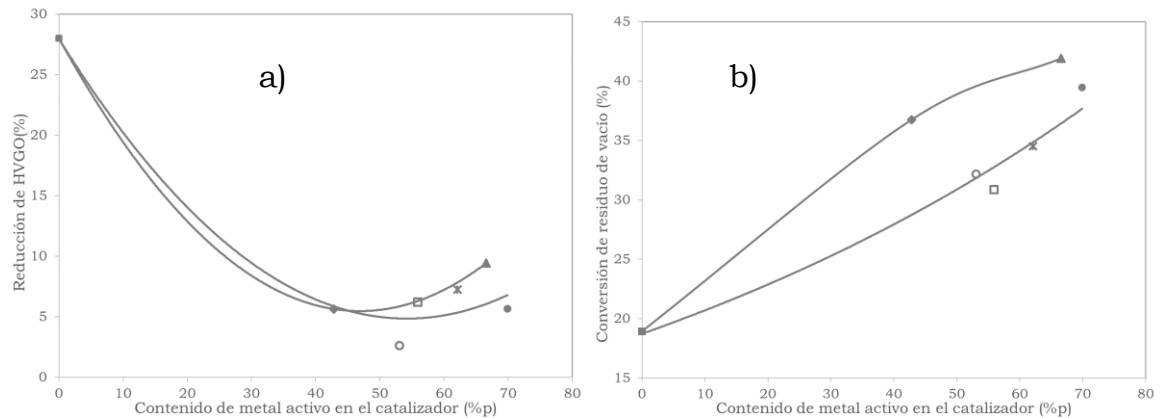


Figura 37. Reducción del gasóleo pesado de vacío (a) y del residuo de vacío (b) en los fondos de crudos mejorados en función del contenido de metal activo en el catalizador. (■) Sin catalizador, (♦) Molibdenita, (▲) MoO₃ de grado analítico, (○) Hematita B, (□) Magnetita, (✱) Hematita A, (●) Fe₂O₃ de grado analítico.

Por otro lado, la reducción del gasóleo de vacío pesado y la conversión del residuo de vacío con catalizadores es también proporcional a la capacidad

de hidrogenación de los catalizadores de hierro y molibdeno. El nivel de reducción de estas fracciones es la responsable de un mayor grado de mejoramiento de la densidad y la viscosidad de los fondos de destilación de los crudos mejorados con catalizador en comparación con el crudo mejorado sin catalizador.

A diferencia de los cortes livianos, los fondos de destilación de los crudos mejorados usando catalizadores sufren significativos cambios en su composición, las cuales tienen un gran efecto sobre la densidad y la viscosidad de estas fracciones, la cual explica porque los crudos mejorados con catalizador tienen unas mejores propiedades de flujo que el crudo mejorado sin catalizador. Sin embargo, los fondos de destilación atmosférica son una mezcla compleja de hidrocarburos y hasta este momento sólo se ha verificado que efectivamente el mejoramiento de las propiedades de flujo de los crudos mejorados se debe a la conversión de las fracciones más pesadas del crudo pesado, pero se requieren fraccionamientos adicionales para entender mejor las diferencias entre los crudos mejorados en función del tipo de catalizador.

4.3.2. Desasfaltado

Los balances de masa del desasfaltado de los fondos de destilación de los crudos mejorados y la reducción del contenido de asfaltenos son mostrados en la Tabla 21 y Figura 38 respectivamente. Los contenidos de asfaltenos en los fondos de los crudos mejorados con catalizador son ligeramente más bajos que el de los crudos mejorados sin catalizador e incluso el mismo crudo pesado. Los cambios en el contenido de asfaltenos no son suficientes para justificar la reducción de la densidad y viscosidad de los crudos mejorados, por lo tanto, los mejoramientos de las propiedades de flujo de los crudos mejorados con catalizador son debidos a los cambios en la composición y propiedades de los maltenos.

Tabla 21. Balances de masa para el desasfaltado de los fondos de destilación.

Aceite Crudo	Maltenos (%p)	Insolubles en heptano		
		Insolubles en tolueno (%p)	Asfaltenos (%p)	Total (%p)
Crudo pesado	79.92	0.38	19.70	20.08
Sin catalizador	81.13	1.47	17.40	18.87
MoO ₃ Analítico	82.03	2.16	15.82	17.97
Fe ₂ O ₃ Analítico	81.72	2.05	16.23	18.28
Molibdenita	80.83	2.95	16.22	19.17
Hematita A	81.35	2.21	16.43	18.65

Hematita B	80.77	2.49	16.74	19.23
Magnetita	81.07	2.40	16.53	18.93

La mayor reducción en el contenido de asfaltenos ocurre en los crudos mejorados sin catalizador a causa de las reacciones de descomposición térmica que los asfaltenos de mayor peso molecular sufren, los cuales conducen a la formación de coque. Esta reducción sólo es comparable con los catalizadores que tienen como metal activo molibdeno ya que estos tienen una mayor capacidad para hidrogenar anillos poliaromáticos o condensados que los óxidos de hierro. La reducción del contenido de asfaltenos también es proporcional al contenido de metal activo en el catalizador usado puesto que la capacidad de hidrogenación decrece por la presencia de impurezas en el catalizador (Figura 38).

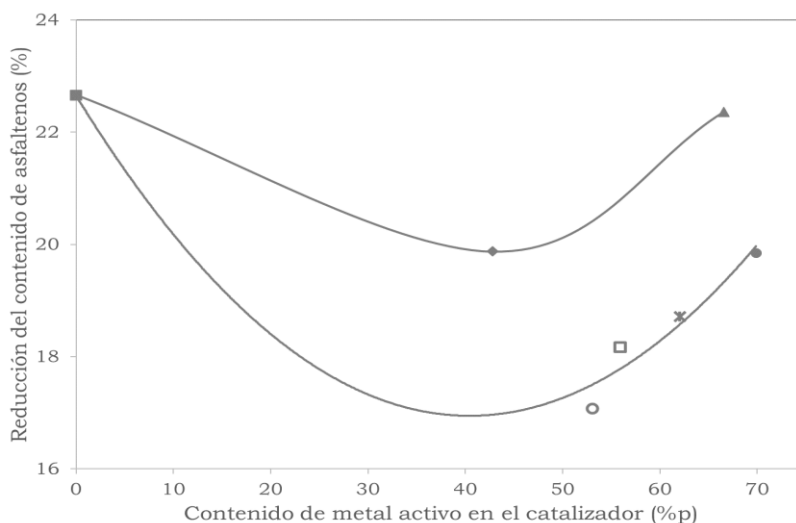


Figura 38. Reducción del contenido de asfaltenos en los crudos mejorados en función del contenido de metal activo en el catalizador. (■) Sin catalizador, (♦) Molibdenita, (▲) MoO₃ de grado analítico, (◊) Hematita B, (□) Magnetita, (✱) Hematita A, (●) Fe₂O₃ de grado analítico.

En el caso de insolubles en tolueno, su contenido es más bajo conforme el contenido de metal activo en el catalizador es más alto. Como la concentración de metal activo agregado con todos los catalizadores usados es de 5000 ppm, se puede afirmar entonces que los insolubles en tolueno son principalmente el catalizador gastado (Tabla 21).

A continuación, se describen las propiedades de cada una de las fracciones obtenidas en el desasfaltado de los fondos de destilación.

4.3.3. Propiedades de los maltenos

Las propiedades de los maltenos de los crudos mejorados en función del tipo de catalizador se muestran en la Tabla 22. Las propiedades de flujo de los maltenos dependen del tipo de catalizador y se incrementan de acuerdo a su tipo y contenido de metal activo. Esta mejora de las propiedades de flujo se debe al incremento de la relación H/C y aumentan con la capacidad de hidrogenación del catalizador.

Tabla 22. Propiedades de los maltenos de los crudos mejorados.

	Crudo pesado	Crudo mejorado						
		Sin catalizador	MoO ₃ analítico	Fe ₂ O ₃ analítico	Molibdenita	Hematita A	Hematita B	Magnetita
Gravedad API	17.33	20.11	24.37	23.84	22.69	22.84	22.82	22.69
Viscosidad a 37.8°C, cSt	143.30	106.35	66.78	67.61	71.87	72.84	72.47	72.13
Composición, %p								
LSRN	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
MSRN	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
HSRN	0.14	0.17	0.19	0.31	0.20	0.18	0.23	0.19
JF	0.06	0.09	0.09	0.10	0.10	0.12	0.08	0.10
K	0.16	0.21	0.30	0.42	0.36	0.31	0.20	0.26
SRGO	8.68	10.29	15.96	15.17	14.60	13.75	14.25	13.64
LVGO	5.77	9.13	11.95	11.36	11.08	10.95	10.82	10.52
HVGO	27.11	31.20	40.02	38.77	38.62	38.46	35.51	36.49
VR	27.03	22.09	25.18	26.02	26.26	25.66	25.85	27.00
Análisis elemental, %p								
C	82.57	81.09	80.55	80.42	80.45	80.60	80.75	80.67
H	9.98	11.98	12.44	12.38	12.35	12.19	11.96	12.10
O	1.82	2.13	2.18	2.21	2.13	2.17	2.06	2.11
N	0.57	0.53	0.53	0.55	0.54	0.44	0.53	0.56
S	5.05	4.26	4.30	4.45	4.54	4.61	4.70	4.56
H/C	1.441	1.760	1.840	1.835	1.829	1.802	1.764	1.787

LSRN: Nafta ligera de destilación primaria (<71°C), MSRN: Nafta media de destilación primaria (71-177°C), HSRN: Nafta pesada de destilación primaria (177-204°C), JF: Turbosina (204-274°C), K: Queroseno (274-316°C), SRGO: Gasóleo de destilación primaria (316-343°C), LVGO: Gasóleo ligero de vacío (343-454°C), HVGO: Gasóleo pesado de vacío (454-538°C), VR: Residuo de vacío (>538°C).

La hidrodesulfuración de los maltenos de los crudos mejorados en función del contenido de metal activo del catalizador se muestran en la Figura 39. Similar a lo que sucede con los cortes livianos y fondos de destilación, la hidrodesulfuración de los maltenos sin catalizador posee los más grandes valores debido a la formación de coque y gas producidos por la hidrodesintegración térmica de los maltenos. La reducción del contenido de azufre con catalizadores es proporcional al contenido de metal activo, siendo más alto para los catalizadores de molibdeno.

Los maltenos producidos con catalizadores tienen un mayor contenido de fracciones medias que los maltenos sin catalizador (Figura 40). Su mayor contenido de estas fracciones en los maltenos usando óxido férrico de grado analítico les permite tener a los crudos mejorados de este catalizador

similares propiedades de flujo que los crudos mejorados usando catalizadores de trióxido de molibdeno de grado analítico. Con los óxidos de hierro, la reducción en el contenido de asfaltenos es más baja y la cantidad de cortes livianos de los maltenos es más alta que empleando trióxido de molibdeno de grado analítico como catalizador.

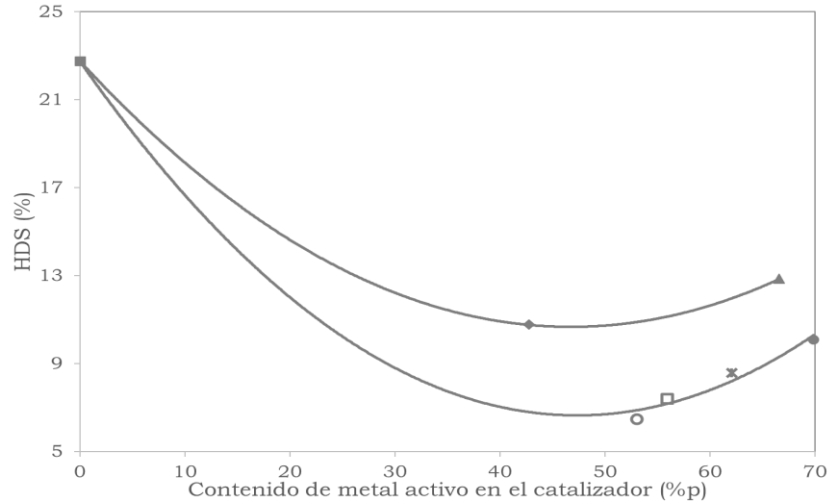


Figura 39. Hidrodesulfuración de los maltenos en función del contenido de metal activo en el catalizador. (■) Sin catalizador, (♦) Molibdenita, (▲) MoO₃ de grado analítico, (○) Hematita B, (□) Magnetita, (✱) Hematita A, (●) Fe₂O₃ de grado analítico.

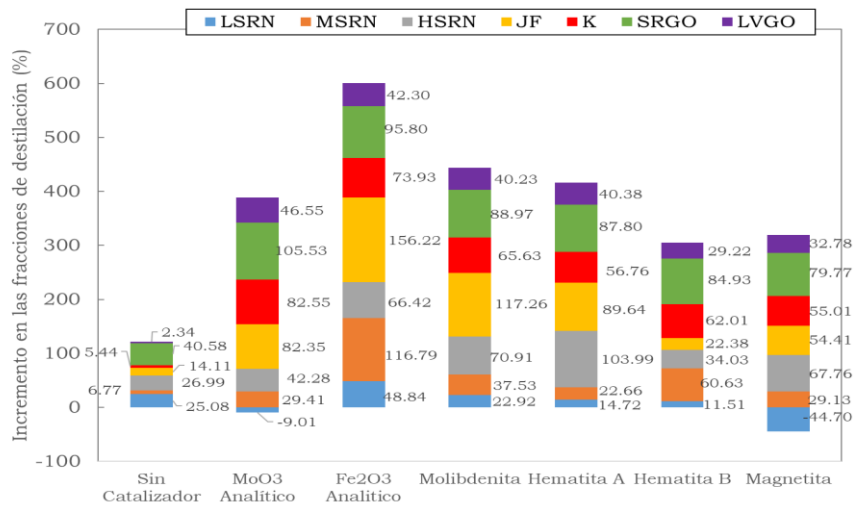


Figura 40. Incremento de las fracciones de destilación de los maltenos.

La Figura 41 explica que el incremento de las fracciones medias de los maltenos de los crudos mejorados con diferentes tipos de catalizadores es debido a la reducción en el contenido de gasóleo pesado de vacío y de residuo de vacío. La reducción de estas fracciones de destilación depende del tipo de

metal activo (Mo>Fe) y de la pureza del catalizador.

En conclusión, los cambios en la composición y propiedades de los maltenos son las principales responsables del mejoramiento de las propiedades de flujo de los crudos mejorados con catalizador. Sin embargo, los maltenos, al igual que los fondos de destilación son mezclas de compuestos de diferente naturaleza química por lo cual es necesario fraccionar más esta fracción como se discutirá en el capítulo siguiente para entender más detalladamente las transformaciones químicas que ocurren durante la hidrodesintegración en fase dispersa.

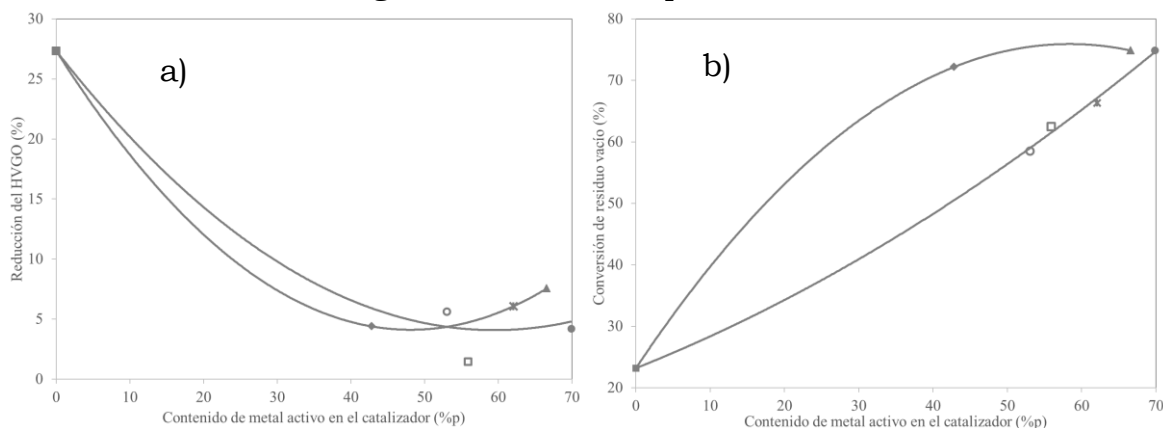


Figura 41. Reducción del gasóleo pesado de vacío (a) y del residuo de vacío (b) en los fondos de crudos mejorados en función del contenido de metal activo en el catalizador. (■) Sin catalizador, (♦) Molibdenita, (▲) MoO₃ de grado analítico, (○) Hematita B, (□) Magnetita, (✱) Hematita A, (●) Fe₂O₃ de grado analítico.

4.3.4. Propiedades de los asfaltenos

La densidad, el análisis elemental y el peso molecular de los asfaltenos de los diferentes crudos mejorados en función del tipo de catalizador se muestran en la Tabla 23. La densidad de los asfaltenos es más baja con en los de los crudos mejorados debido al incremento en su relación hidrogeno/carbono.

La relación H/C de los asfaltenos se incrementa con la capacidad de hidrogenación de los catalizadores. Esto es a consecuencia del incremento en el grado de saturación y reducción del número de anillos aromáticos. La cantidad de azufre de los asfaltenos es también reducida con respecto al contenido de metal activo como se muestra en la Figura 42. Los resultados de los análisis elementales indican una buena remoción de heteroátomos en los asfaltenos, los cuales dependen de la cantidad de metal activo y la pureza del catalizador usado, es decir, de su capacidad de hidrogenación. En el caso

de los asfaltenos obtenidos a partir de crudos mejorados sin catalizador recuérdese que su reducción se debe a la transformación de los asfaltenos del crudo pesado en coque durante la hidrodeseintegración térmica.

Tabla 23. Propiedades de los asfaltenos en función del tipo de catalizador.

Crudo pesado	Crudo mejorado							
	Sin catalizador	MoO ₃ Analítico	Fe ₂ O ₃ Analítico	Molibdenita	Hematita A	Hematita B	Magnetita	
Density a 20°C, g/cm ³	1.292	1.236	1.184	1.195	1.193	1.208	1.196	1.202
Análisis Elemental, %p								
C	83.69	84.52	83.78	83.80	83.77	83.94	84.08	83.86
H	7.88	7.91	8.20	8.02	8.00	8.00	7.65	7.93
O	0.54	0.66	0.72	0.71	0.71	0.68	0.65	0.69
N	0.55	0.55	0.54	0.55	0.55	0.57	0.54	0.46
S	7.34	6.36	6.76	6.92	6.97	6.81	7.08	7.06
H/C	1.122	1.115	1.166	1.140	1.138	1.135	1.084	1.127
Distribución de pesos moleculares								
M _w , g/mol	10181	9920.7	6625.7	7277.5	7131.6	7313.1	8628.9	8457.0
M _n , g/mol	4239.9	4226.0	3309.8	3418.8	3763.6	3785.0	3854.8	3869.2
PDI	2.40	2.32	2.78	2.42	2.31	2.28	2.29	2.43

M_w: Peso molecular promedio en peso, M_n: Peso molecular promedio en número, PDI: Índice de polidispersidad

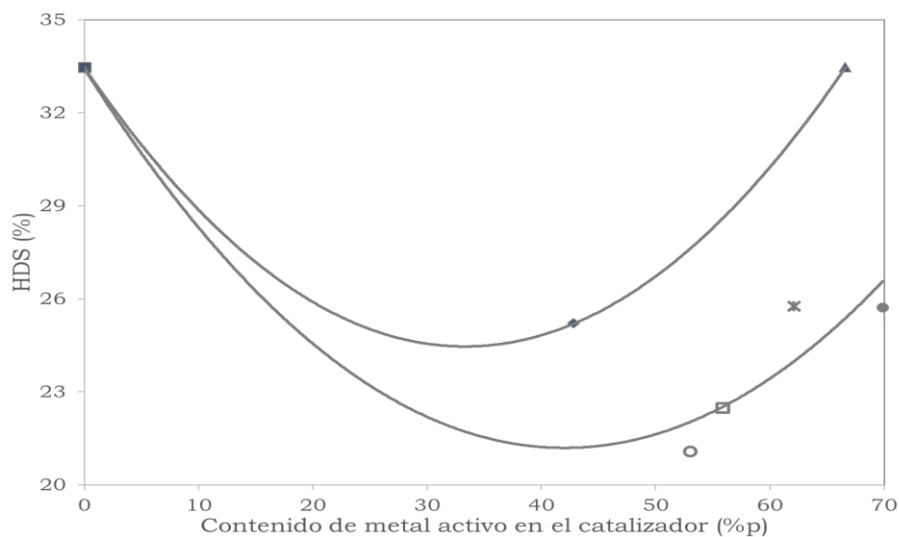


Figura 42. Hidrodesulfuración de los asfaltenos en función del contenido de metal activo en el catalizador. (■) Sin catalizador, (▲) Molibdenita, (▲) MoO₃ de grado analítico, (○) Hematita B, (□) Magnetita, (✱) Hematita A, (●) Fe₂O₃ de grado analítico.

Los pesos moleculares de los asfaltenos son reducidos acorde a la capacidad de hidrogenación de los catalizadores usados. Esta reducción sugiere que

ellos sufren reacciones de desintegración térmica e hidrogenación tanto de las cadenas alifáticas enlazadas a los anillos aromáticos como en los anillos aromáticos. El índice de polidispersidad (PDI) muestra que los asfaltenos de los diferentes crudos mejorados tienen una distribución de pesos moleculares similar comparada con la del crudo pesado, comportamiento que es típico de los procesos de hidrodesintegración a condiciones de operación de baja severidad, porque la reducción de pesos moleculares en estos casos se debe en gran manera a la disminución de las cadenas alifáticas unidas a los anillos aromáticos de los asfaltenos. En otras palabras, los asfaltenos del crudo pesado y sus crudos mejorados son químicamente similares.

Los parámetros estructurales por resonancia magnética nuclear de protón (RMN ^1H) y carbono (RMN ^{13}C) de los asfaltenos como función del tipo de catalizador se muestran en la Tabla 24. Los asfaltenos de los crudos mejorados tienen un mayor porcentaje de carbono aromático y un menor porcentaje de carbono alifático que el crudo pesado, por tanto, tienen mayor aromaticidad y más bajo peso molecular a causa de la reducción de las cadenas alifáticas unidas a los núcleos aromáticos de los asfaltenos.

Tabla 24. Resonancia magnética nuclear de protón (RMN ^1H) y carbono (RMN ^{13}C).

	Crudo pesado	Sin catalizador	MoO ₃ Analítico	Fe ₂ O ₃ Analítico	Molibdenita	Hematita A	Hematita B	Magnetita
RMN ^1H								
H _{ar}	0.1151	0.1446	0.166	0.166	0.166	0.166	0.166	0.166
H _α	0.2006	0.2151	0.243	0.244	0.235	0.2295	0.2152	0.2235
H _{δα}	0.6843	0.6403	0.591	0.590	0.599	0.6045	0.6188	0.6105
H _{al}	0.8849	0.8554	0.834	0.834	0.834	0.834	0.834	0.834
C _{ar}	0.3382	0.4168	0.4603	0.4672	0.4843	0.4823	0.5013	0.4955
C _{al}	0.6618	0.5832	0.5397	0.5328	0.5157	0.5177	0.4987	0.5045
RMN ^{13}C								
n	4.3	3.82	2.11	2.16	2.38	3.62	3.78	3.71
nC _{ar}	286.22	111.15	107.55	108.71	124.86	103.87	111.19	108.76
nC _{cond}	171.44	169.56	88.99	87.94	98.07	98.51	114.72	108.51
R _{ar}	58.39	51.79	30.44	31.38	34.4	36.68	39.96	38.12
R _d	98.52	78.9	23.77	24.01	26.67	27.98	30.01	28.35
nC _{al}	423.82	310.3	50.19	51.94	63.35	65.05	71.34	66.56
nH _{ar}	72.93	50.66	64.47	63.94	61.4	60.53	57.49	58.16
nH _{al}	729.26	608.06	121.78	119.81	143.18	163.05	179.57	177.67
f _a	0.4	0.5	0.69	0.68	0.66	0.62	0.58	0.59

C_{al}: fracción de carbono alifático, C_{ar}: fracción de carbono aromático, f_a: factor de aromaticidad, H_{al}: Fracción de hidrógeno alifático, H_{ar}: fracción de hidrógeno aromático, H_α: Fracción de hidrógeno alfa, H_{δα}: fracción de hidrógeno aromático diferente de alfa, n: número de carbonos por cadena alifática, nC_{al}: número de carbonos alifáticos, nC_{ar}: número de carbonos aromáticos, nC_{cond}: número de carbonos no puenteados, nH_{al}: número de hidrógenos alifáticos, nH_{ar}: número de hidrógenos aromáticos, R_{ar}: número de anillos aromáticos, R_d: número de alquil sustituyentes en los carbonos aromáticos.

Los asfaltenos obtenidos de los crudos mejorados tienen un menor

contenido de anillos aromáticos porque el catalizador favorece la hidrogenación la hidrogenación de los núcleos aromáticos y la alta capacidad de hidrogenación de los catalizadores da como resultado una reducción del contenido de carbonos aromáticos. En el caso de los crudos mejorados sin catalizador, la reducción del contenido de carbonos aromáticos y anillos aromáticos se debe a la formación de coque. La hidrogenación de los anillos aromáticos conduce a la formación de anillos nafténicos, los cuales pueden abrirse por desintegración térmica convirtiéndose en cadenas alquílicas que posteriormente pueden romperse nuevamente por efecto de la temperatura formando radicales libres que pueden hidrogenarse por la acción del catalizador. Los núcleos aromáticos de los asfaltenos del crudo pesado están altamente condensados y en el caso de los asfaltenos del crudo mejorado sin catalizador, no hay una significativa reducción en el número de anillos aromáticos, lo cual es consistente con el hecho de que durante la hidrogenación no catalítica su rompimiento es improbable prevaleciendo las reacciones de condensación que conducen a la formación de coque.

Los resultados de RMN también muestran que los mayores cambios en los asfaltenos ocurren también en el número de cadenas alquilo y en los anillos nafténicos. Los asfaltenos de los crudos mejorados por hidrogenación en fase dispersa se forman también por el rompimiento de enlaces C-C de las cadenas alifáticas laterales en las posiciones α , β y γ , produciendo hidrocarburos alifáticos y, por ende, esto incrementa su aromaticidad.

Tabla 25. Parámetros microcristalinos y espaciado entre capas hallados por difracción de rayos X para los asfaltenos.

		Crudo pesado	Crudo mejorado						
			Sin catalizador	MoO ₃ Analítico	Fe ₂ O ₃ Analítico	Molibdenita	Hematita A	Hematita B	Magnetita
Datos de rayos X	2 θ ₀₀₀	20.48°	20.71°	21.44°	20.96°	20.85°	21.18°	21.59°	21.20°
	2 θ ₁₀₀	25.30°	25.30°	25.56°	25.23°	25.21°	25.26°	25.15°	25.21°
	2 θ ₁₁₀	42.62°	41.53°	44.47°	44.70°	44.64°	43.67°	44.66°	43.48°
Parámetros microcristalinos	d _{γ}	4.34	4.29	4.14	4.24	4.26	4.19	4.12	4.19
	d _m	3.52	3.48	3.48	3.53	3.53	3.53	3.54	3.53
	L _c	8.18	8.32	8.69	8.47	8.47	8.62	8.15	8.35
	L _a	66.25	63.46	32.02	51.40	54.10	54.14	59.82	59.61
Número de láminas	M	19.82	19.24	10.19	15.56	16.31	16.36	17.89	17.87

Los parámetros cristalinos de los asfaltenos encontrados por difracción de rayos X se reportan en la Tabla 25. Cuando los asfaltenos sufren reacciones de hidrodeseintegración en fase dispersa sin y con catalizador, las distancias entre las láminas aromáticas de los asfaltenos (d_m) se reducen ligeramente. Las distancias entre las láminas aromáticas de los asfaltenos obtenidos por hidrodeseintegración sin catalizador y con catalizador en fase dispersa indican que el catalizador previene que los asfaltenos de los crudos pesados se hagan más compactos, es decir, tiendan a formar una estructura similar a la del semicoque o del coque blando.

Con respecto a las distancias entre las láminas alifáticas (d_γ), el número de láminas apiladas (M) y la altura de apilamiento de los anillos aromáticos (L_c), ellos presentan las más altas diferencias entre los asfaltenos de los crudos mejorados sin y con catalizador con respecto a las de los asfaltenos del crudo pesado. Estas diferencias son debidas a la reducción de las cadenas alifáticas de los asfaltenos, las cuales son quienes sufren más fácilmente rompimiento durante la hidrodeseintegración en fase dispersa a bajas condiciones de severidad, reduciendo no sólo el número de carbonos de los asfaltenos sino además produciendo su apilamiento irregular.

Sin embargo, la reducción del contenido de los asfaltenos, así como los cambios en su composición y estructura si bien colaboran muy poco en el aumento de la gravedad API y la reducción de la viscosidad del crudo mejorado lo cual es común en los procesos de hidrodeseintegración a bajas condiciones de severidad.

4.3.5. *Propiedades de los insolubles en tolueno*

Como se muestra en la Figura 43, la cantidad de coque en los insolubles en tolueno de los crudos mejorados sin catalizador es más alta que en los insolubles de los crudos mejorados con catalizador porque el catalizador inhibe la formación de coque a través de las reacciones de hidrogenación. El contenido de coque y por tanto la formación de coque es más baja en los catalizadores con metal activo de molibdeno y es proporcional al contenido de metal activo presente en el catalizador.

Los resultados de difracción y fluorescencia de rayos X se resumen en la Tabla 26, tanto para los insolubles en tolueno del crudo pesado y los

catalizadores frescos, así como para los insolubles en tolueno de los crudos mejorados en función del tipo de catalizador. A modo sólo de ejemplo, se muestra la difracción de rayos X de los insolubles en tolueno del crudo pesado y de los crudos mejorados sin catalizador y con óxido de hierro de grado analítico en la Figura 44.

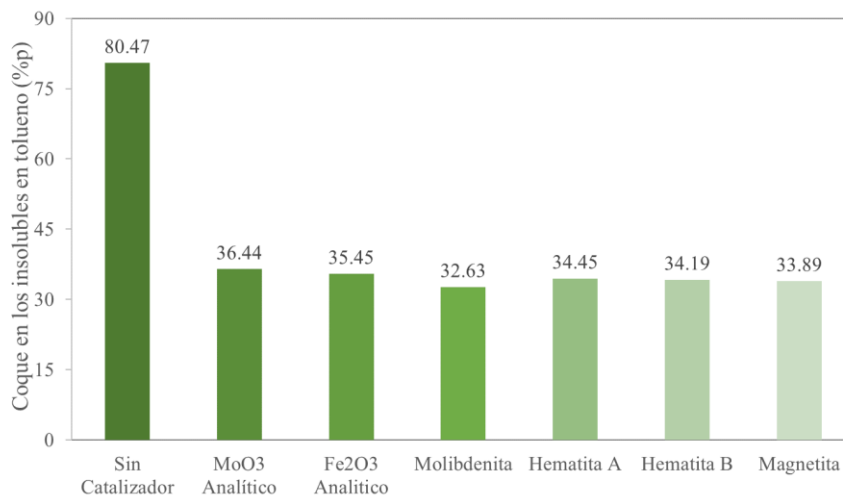


Figura 43. Cantidad de coque en los insolubles en tolueno.

Tabla 26. Propiedades de los catalizadores frescos, insolubles en tolueno del crudo y sus crudos mejorados.

Insolubles en tolueno del crudo pesado y catalizadores frescos								
Propiedad	Crudo pesado	MoO ₃ Analítico	Fe ₂ O ₃ Analítico	Molibdenita	Hematita A	Hematita B	Magnetita	
Fases Cristalinas Principales por Difracción de Rayos X	α -SiO ₂ SiO ₂	MoO ₃	Fe ₂ O ₃	MoS ₂ MoO ₂ MoO ₃ α -Fe ₂ O ₃	α -Fe ₂ O ₃ Fe ²⁺ Fe ³⁺ ₂ O ₄ Fe _{1-x} S α -SiO ₂ SiO ₂	α -Fe ₂ O ₃ Fe ²⁺ Fe ³⁺ ₂ O ₄ SiO ₂ V ₂ O ₅	Fe ²⁺ Fe ³⁺ ₂ O ₄ α -SiO ₂ Ca ₃ (PO ₄) ₂	
Composición por fluorescencia de rayos X (%p)								
Mo	0	66.32	0	41.76	0	0	0	0
Fe	0	0	71.3	1.05	62.06	53.02	55.9	55.9
O	53.11	33.34	28.6	1.79	26.71	17.84	16.63	16.63
S	0	0.01	0	19.63	0.27	0.09	0.09	0.09
C	0	0	0	10.95	3.07	8.7	8.25	8.25
Si	46.62	0.01	0	0.73	0.19	2.29	2.32	2.32
V	0.11	0	0	0	0	0.11	0.1	0.1
Ni	0.02	0	0	0	0.02	0.01	0.01	0.01
Otros	0.14	0.32	0.1	24.09	7.68	17.94	16.7	16.7
Insolubles en tolueno de los crudos mejorados								
Propiedad	Sin Catalizador	MoO ₃ Analítico	Fe ₂ O ₃ Analítico	Molibdenita	Hematita A	Hematita B	Magnetita	
Fases Cristalinas Principales por Difracción de Rayos X	V ₂ (SO ₄) ₃ SiO ₂	MoO ₃ MoS ₂	Fe ₂ O ₃ Fe _{1-x} S α -SiO ₂ V ₂ O ₅	MoS ₂ MoO ₂ MoO ₃ Fe _{1-x} S V ₂ O ₅	α -Fe ₂ O ₃ Fe ²⁺ Fe ³⁺ ₂ O ₄ Fe _{1-x} S V ₂ O ₅ SiO ₂	α -Fe ₂ O ₃ Fe ²⁺ Fe ³⁺ ₂ O ₄ Fe _{1-x} S SiO ₂ V ₂ O ₅	Fe ²⁺ Fe ³⁺ ₂ O ₄ Fe _{1-x} S Ca ₃ (PO ₄) ₂ V ₂ O ₅ SiO ₂	
Composición por fluorescencia de rayos X (%p)								
Mo	0	45.04	0	32.48	0	0	0	0
Fe	0	0	47.44	0.82	47.92	38.79	40.21	40.21
O	20.52	6.08	7.07	3.21	1.33	4.43	2.89	2.89
S	3.85	27.87	23.79	21.42	20.62	18.22	18.07	18.07
C	54.89	12.98	13.41	17.11	15.33	16.9	17.03	17.03

Si	15.71	7.75	8.15	6.17	9.62	8.39	8.63
V	0.04	0.02	0.02	0.01	0.02	0.1	0.22
Ni	0.04	0.02	0.02	0.01	0.04	0.02	0.03
Otros	4.95	0.24	0.1	18.77	5.12	13.15	12.92

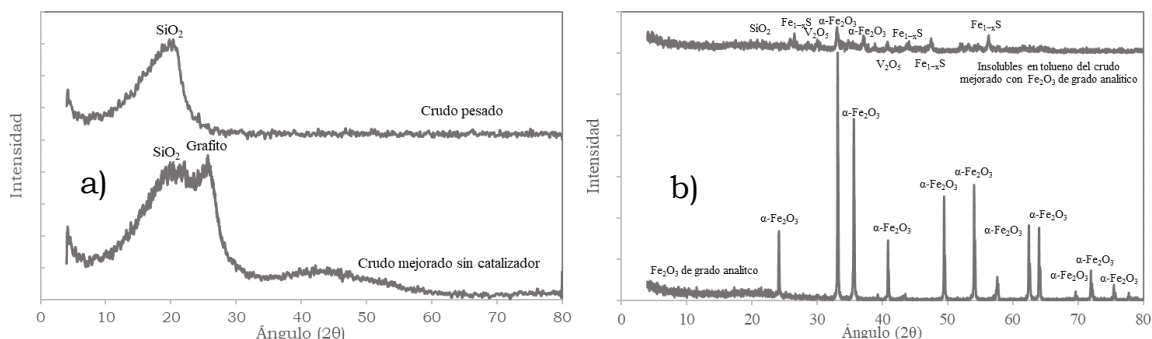


Figura 44. Difracción (a) y fluorescencia de rayos X (b) para el óxido férrico de grado analítico y los insolubles en tolueno del crudo pesado y los crudos mejorados sin catalizador y óxido férrico de grado analítico.

Se concluye que los insolubles en tolueno de los crudos mejorados a partir de los anteriores resultados están compuestos principalmente por catalizador gastado y coque. Durante la hidrodeseintegración en fase dispersa, los óxidos de los metales activos reaccionan principalmente con el ácido sulfhídrico para formar sulfuros metálicos que son estos últimos más activos catalíticamente durante las reacciones de hidrogenación. Igualmente se observa que, durante la hidrodeseintegración, los insolubles en tolueno incrementan su contenido de níquel y vanadio precipitando junto con el catalizador gastado y el coque, por lo que ocurre cierto grado de hidrodese metalización.

En la Figura 45 se muestra que la mayor cantidad de metal activo es recuperada junto con los insolubles en tolueno.

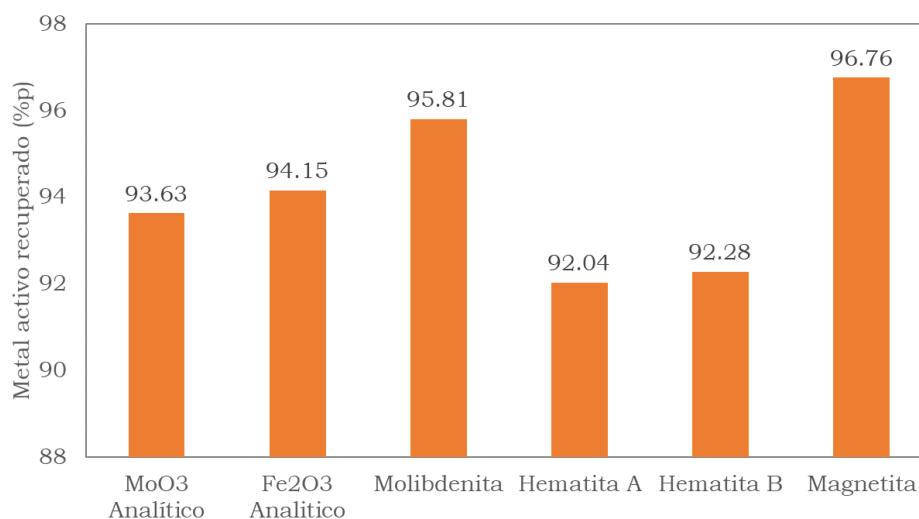


Figura 45. Metal activo recuperado junto con los insolubles en tolueno.

Tabla 27. Propiedades de la fracción orgánicas de los insolubles en tolueno.

	Sin Catalizador	MoO ₃ Analítico	Fe ₂ O ₃ Analítico	Molibdenita	Hematita A	Hematita B	Magnetita
Análisis elemental, %p							
C	81.44	81.79	81.83	81.63	81.73	81.86	81.61
H	8.30	8.60	8.32	8.36	8.39	8.06	8.31
O	3.49	3.49	3.57	3.55	3.45	3.40	3.59
N	1.052	1.059	1.056	1.057	1.101	1.081	1.035
S	5.72	5.06	5.23	5.40	5.32	5.59	5.45
H/C	1.214	1.253	1.211	1.221	1.224	1.174	1.214
Distribución de pesos moleculares							
M _w	35298	35239	35360	35272	35217	35349	35223
M _N	44011	44132	44041	44006	44142	44079	44116
PDI	1.25	1.25	1.25	1.25	1.25	1.25	1.25

M_w: Peso molecular promedio en peso, M_N: Peso molecular promedio en número, PDI: Índice de polidispersidad

La parte orgánica de los insolubles en tolueno obtenidos con catalizadores tiene un análisis elemental y peso molecular similar a la parte orgánica de los insolubles en tolueno sin catalizador como se resume en la Tabla 27. Por a su alto peso molecular, es posible que la parte orgánica de los insolubles en tolueno se hubiera formado por la condensación de anillos poliaromáticos condensados, la cual ocurre durante las reacciones de desintegración térmica de compuestos de alto peso molecular presentes en el crudo, por lo cual el catalizador no favorece este tipo de reacciones. Al compararse el análisis elemental y el peso molecular con los hallados en la Tabla 10 y 11 se deduce que la parte orgánica de los insolubles en tolueno corresponde a coque y que este se forma únicamente por efecto de la temperatura,

independientemente del tipo de catalizador usado.

Basados en todos los resultados anteriores, se puede afirmar que los insolubles en tolueno no tienen un gran efecto en los crudos mejorados con catalizador puesto que durante la cuantificación de sus propiedades estos se suelen remover del líquido por filtración.

4.4. Conclusiones

De la exhaustiva caracterización de las fracciones recuperadas de los crudos mejorados obtenidos a partir de hidrodeseintegración en fase dispersa a bajas condiciones de severidad usando catalizadores de grado analítico y mineral, las siguientes conclusiones se pueden señalar:

- El mejoramiento de las propiedades de flujo de los crudos mejorados es debido a la transformación de los maltenos hacia cortes livianos, maltenos con un menor contenido de residuo de vacío y gasóleo de vacío pesado.
- Las cantidades de cortes livianos y maltenos en los crudos mejorados, así como la conversión de asfaltenos se incrementa con respecto al tipo (Mo>Fe) y la cantidad de metal activo contenido en el catalizador.
- Los cortes livianos de los crudos mejorados tienen una mayor cantidad de fracciones livianas (nafta, turbosina y queroseno) comparado con los cortes livianos del crudo pesado y el crudo mejorado sin catalizador.
- Las cantidades de destilados livianos y fracciones PIONA son proporcionales al tipo y contenido de metal activo y por ende a la capacidad de hidrogenación del catalizador. Parafinas, isoparafinas y naftenos en la hidrodeseintegración no catalítica son convertidos principalmente a hidrocarburos gaseosos, mientras que en las reacciones con catalizador este tipo de reacciones son inhibidas traduciéndose en un mayor rendimiento de estas fracciones.
- Las propiedades y composición de los cortes livianos no afectan significativamente las propiedades de flujo de los crudos mejorados debido a que su contenido en cualquiera de los crudos mejorados con cualquier catalizador es menor a los del crudo mejorado sin catalizador.
- Los maltenos de los crudos mejorados con catalizador tienen una mayor relación H/C y un menor contenido de residuo de vacío y gasóleo de vacío pesado y de esta forma poseen mejores propiedades de flujo que los maltenos del crudo pesado. La cantidad de fracciones livianas y la conversión de residuo de los maltenos son incrementadas acorde al tipo y contenido de metal activo en el catalizador. Las mejores propiedades

de los maltenos son las principales responsables del mejoramiento de las propiedades de flujo de los crudos mejorados.

- El uso de catalizador tiene una menor reducción del contenido de asfaltenos en comparación con la hidrodeseintegración no catalítica. Sin embargo, en esta última la reducción de asfaltenos se debe a la alta formación de coque. Sin embargo, la reducción de los asfaltenos no tiene un mayor efecto sobre las propiedades de flujo de los crudos mejorados.
- Los insolubles en tolueno están compuestos fundamentalmente por coque y catalizador gastado. La cantidad de coque recuperado con los insolubles en tolueno es más bajo conforme sea mayor la capacidad de hidrogenación del catalizador (Mo>Fe) y su contenido de metal activo. Sin embargo, el coque recuperado con el catalizador es químicamente similar al formado térmicamente, lo que significa que el catalizador tiene la capacidad de inhibir la formación de coque.
- Los óxidos cristalinos de metal activo de los catalizadores son convertidos en sulfuros de metal durante la hidrodeseintegración en fase dispersa debido a la presencia de azufre en el crudo pesado, siendo estos compuestos sulfurados la especie catalíticamente más activa.

4.5. Publicaciones

Con los resultados obtenidos en este capítulo se realizó la siguiente publicación:

- ✚ Quitian, A., & Ancheyta, J. (2017). Characterization of Upgraded Oil Fractions Obtained by Slurry-Phase Hydrocracking at Low-Severity Conditions Using Analytical and Ore Catalysts. *Energy & Fuels*, 31(9), 9162–9178.

CAPITULO V.

CARACTERIZACIÓN DE LOS MALTENOS DE LOS CRUDOS MEJORADOS

El fraccionamiento mediante destilación atmosférica y desasfaltado del crudo pesado y los crudos mejorados, tanto sin catalizador como con los catalizadores de grado analítico y mineral, no permitió explicar completamente el por qué existen las diferencias en las propiedades de flujo tanto de los crudos mejorados como de sus maltenos.

Por esta razón, la fracción de los maltenos de los crudos mejorados obtenidos por hidrodeseintegración en fase dispersa a bajas condiciones de severidad tanto con óxidos de grado analítico y minerales, se fraccionaron por cromatografía líquida en saturados, aromáticos y resinas siguiendo el procedimiento descrito en la norma ASTM 2007-11. Después cada una de las fracciones se caracterizaron por gravedad API, viscosidad, análisis elemental, distribución de pesos moleculares por permeación en gel, espectrometría infrarroja, resonancia magnética nuclear de protón (RMN ^1H) y carbono (RMN ^{13}C).

El fraccionamiento y caracterización de la fracción de los maltenos mostró que las reacciones de hidrodeseintegración en fase dispersa a bajas condiciones de severidad permite transformar las fracciones pesadas, en especial las resinas, a las fracciones de saturados y aromáticos. El grado de conversión alcanzado depende de la capacidad de hidrogenación del catalizador, es decir, del tipo de metal activo ($\text{Mo} > \text{Fe}$) y de su cantidad de metal activo. También los catalizadores promueven la conversión de aromáticos a saturados, mostrando que no sólo el catalizador tiene la función de inhibir las reacciones de formación de coque y gases, sino además hidrogenar los anillos aromáticos.

Las propiedades de flujo y la reducción del contenido de azufre de los maltenos y por tanto de los crudos mejorados con los catalizadores mostrados se deben en gran parte a la reducción de la fracción de resinas y al incremento en su gravedad API y disminución de la viscosidad.

5.1. Análisis Sara

La caracterización de cada una de las moléculas que conforman el crudo es

compleja e impráctica debido a la enorme cantidad de compuestos que lo conforman. El análisis elemental, las propiedades de flujo y la destilación simulada proporcionan información limitada acerca de la constitución del petróleo y en especial de sus crudos hidrotratados. Por ello se recurren a diferentes tipos de análisis que fraccionan el crudo por grupos moleculares afines químicamente (César Ovalles & Rechsteiner, 2015; Wauquier, 1995).

La separación, análisis o fraccionamiento SARA es un ejemplo de estos tipos de análisis basado en la separación de los crudos en cuatro clases químicas principales de acuerdo a sus diferencias en solubilidad y polaridad. Las cuatro fracciones SARA son los ácidos grasos saturados (S), los compuestos aromáticos (A), las resinas (R) y los asfaltenos (A).

Esta separación permite obtener fracciones del crudo que además de cuantificar su concentración permite obtener mayor información del crudo mediante su caracterización. Existen diferentes métodos para el análisis SARA, los más importantes se resumen en la Figura 46 (Bissada, Tan, Szymczyk, Darnell, & Mei, 2016).

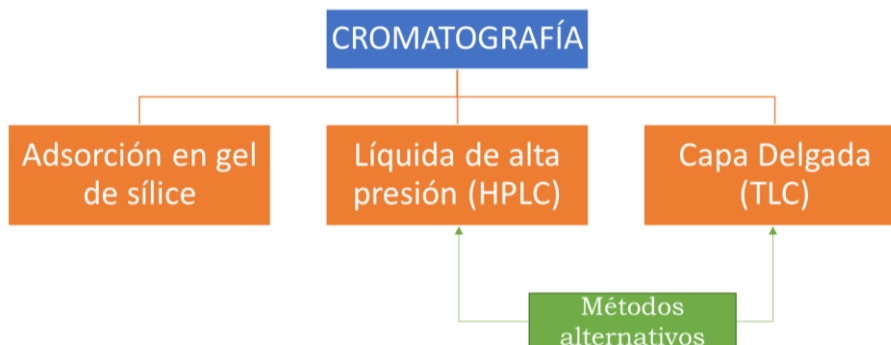


Figura 46. Métodos de cromatografía líquida usados en el análisis SARA.

La cromatografía líquida es un método de separación basada en la adsorción selectiva de diferentes constituyentes de una mezcla mediante un sólido, como sílice, alúmina o sus mezclas. El adsorbente o fase fija llena una columna por donde fluye constantemente un disolvente o una mezcla de disolventes llamada la fase líquida. La mezcla a separar se inyecta por la parte superior de la columna y las moléculas que la conforman son absorbidas por la fase fija y desorbidas por la fase líquida. A la salida de esta sucesión de equilibrios, los compuestos de la mezcla se separan y salen de la columna con el disolvente (Skoog, West, Holler, & Berenguer Navarro, 1997).

El disolvente entre mayor capacidad para eluir tenga, mejorará la desorción de los compuestos. Este poder eluyente depende de la polaridad del disolvente debido principalmente a tres tipos de interacción entre disolvente y soluto (Lough & Wainer, 1995):

- ✚ De dispersión, debidas a las fuerzas de London que son especialmente elevadas en los compuestos polarizables (hidrocarburos aromáticos).
- ✚ Dipolo-dipolo, entre más fuerte mayor será el momento dipolar de los compuestos.
- ✚ Puentes de hidrógeno.

Todas estas interacciones entre el disolvente y el soluto dependen de la polaridad del disolvente, cuyo comportamiento está descrito por el adecuadamente por el parámetro de solubilidad de Hildebrand. También dentro de las interacciones disolvente-soluto están las electrostáticas, relacionadas a las constantes dieléctricas y cuyo uso es frecuentemente usado para la separación de compuestos iónicos (Hansen, 2007).

Sin embargo, si se desea conseguir la elución de todos los componentes con un volumen razonable de disolvente, es necesario cambiar los disolventes logrando de esta forma desplazar los equilibrios de adsorción. En el caso del análisis SARA, por ejemplo, la separación comienza usando n-heptano como disolvente, después se emplea tolueno y finalmente un disolvente más polar como cloruro de metileno, acetona o metanol. Un aspecto importante de la separación realizada de esta última forma, es no cambiar de manera abrupta el disolvente, sino ir agregándolo gradualmente, sistema designado como gradiente de disolventes (James G. Speight, 2016).

De todos los métodos antes mostrados en la Figura 46, el más empleado es el análisis SARA por adsorción en gel de sílice conforme a la norma ASTM D2007. La gran ventaja de este método es el análisis de la muestra completa, lo cual permite una adecuada comparación y separación de los hidrocarburos de la misma naturaleza con base a un estándar. Sin embargo, su mayor desventaja es la pérdida de compuestos volátiles con puntos de ebullición menor a 260°C y además el tiempo requerido para cada análisis es el más grande de todos los métodos usados.

En el caso del crudo pesado y los crudos hidrotratados, la composición por análisis SARA sólo da una idea aproximada de su valor real bajo las condiciones de operación a las cuales se realiza el análisis. También, la

composición obtenida por análisis SARA, en especial el de los asfaltenos varía con el tipo de n-alcano usado para precipitarlos. Esto significa que los disolventes usados podrían dar diferentes resultados de composición SARA dependiendo del eluyente (Jorge Ancheyta, 2013).

Inicialmente en el análisis SARA, antes de la cromatografía líquida se efectúa la precipitación de los asfaltenos empleando como disolvente un n-alcano. Los componentes restantes, llamada fracción desasfaltada o maltenos, se separan por cromatografía de elución haciendo pasar la muestra a través de una columna. Cada una de las fracciones se remueve de la columna con la ayuda de diferentes fases estacionarias y lavados con diferentes disolventes de polaridad variada.

En el caso de hidrocarburos saturados y aromáticos su separación es relativamente fácil debido a su diferente carácter químico, contrario a la interacción entre los hidrocarburos aromáticos y las resinas. Estas últimas también son muy aromáticas, pero se distinguen de los compuestos aromáticos por su mayor número de anillos aromáticos y su alto contenido de heteroátomos (azufre, nitrógeno y oxígeno). Mientras que los saturados son removidos con un n-alcano, los aromáticos se separan con tolueno y las resinas requieren una mezcla de tolueno-acetona o tolueno-metanol. Por último, se separa cada fracción del disolvente por evaporación y se mide la masa de cada una de las fracciones. El rendimiento de cada fracción depende de su respectivo volumen de retención, del adsorbente elegido y del poder de elución de los disolventes.

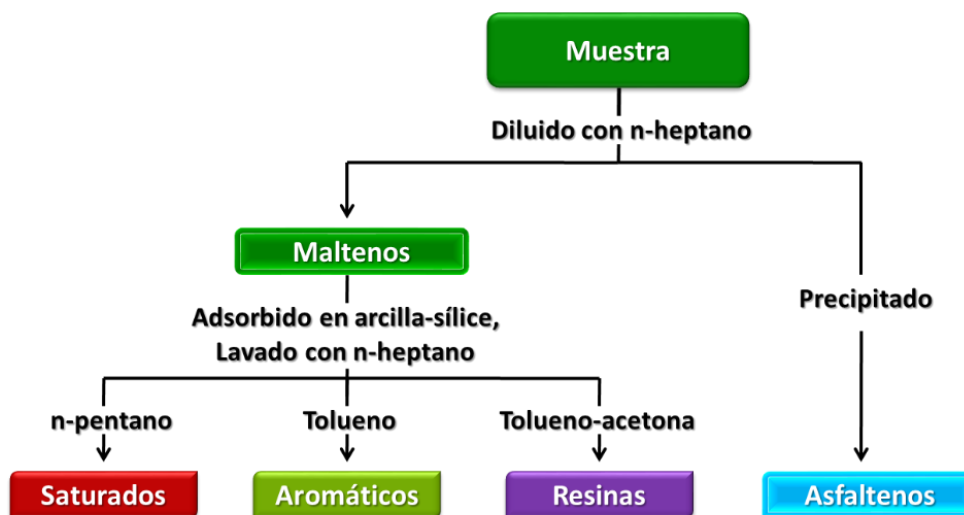


Figura 47. Procedimiento general del análisis SARA (Fahim, Alsahhaf, & Elkilani, 2010).

Por tanto, con el fin de reducir las dificultades del análisis SARA, la separación por cromatografía líquida en columnas de adsorción de arcilla-gel sigue el procedimiento mostrado en la Figura 47. A continuación se describirán algunas características de las fracciones SAR (saturados, aromáticas y resinas dado que la fracción de asfaltenos se estudió en el capítulo anterior. Se hace adicionalmente un resumen de las investigaciones hasta el momento en donde se usa el análisis SARA con el objeto de explicar las reacciones de hidrogenodesintegración en fase dispersa.

5.1.1. Saturados

Los saturados son hidrocarburos alifáticos no polares cuya composición elemental es mayoritariamente carbono e hidrógeno unidos por enlaces sencillos, de cadena lineal (n-alcenos o parafinas) o de cadenas cíclicas ramificadas ya que los átomos de hidrógeno pueden estar sustituidos por cadenas alifáticas, formando isoalcenos o isoparafinas (con punto de ebullición inferior a las parafinas con el mismo número de átomos de carbono (Figura 48). Estas ramificaciones pueden estar localizados en diferentes sitios de la cadena principal resultando moléculas diferentes con exacto número de carbonos, llamados isómeros (Arora, 2006).

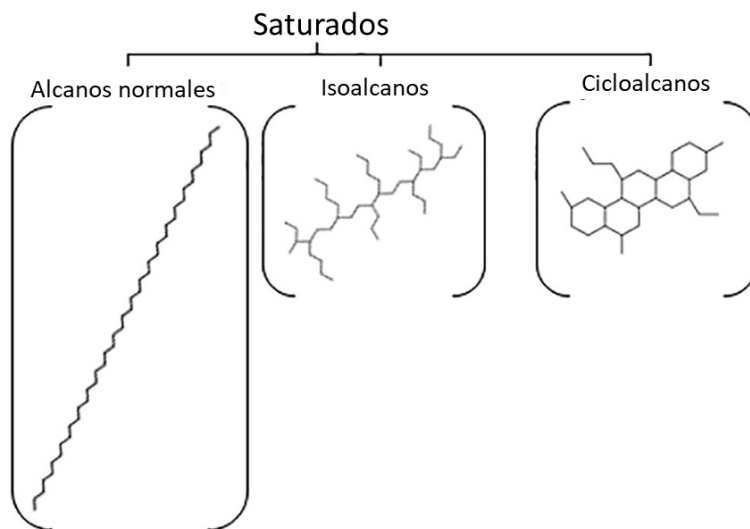


Figura 48. Clasificación de los saturados.

Los saturados no tienen dobles ni triples enlaces. Su proporción en los crudos pesados es menor a la presente en los crudos livianos y medios, siendo, por tanto, la fracción más ligera del crudo. La relación H/C es 2-4 y su fórmula general es C_nH_{2n+2} . Desde el CH_4 hasta el C_4H_{10} son gases, del

C_5H_{12} hasta el $C_{17}H_{36}$ son líquidos y los siguientes a $C_{18}H_{38}$ son sólidos. El punto de ebullición de los saturados aumenta conforme lo hace su número de carbonos, pero disminuye al reducirse la longitud de la cadena. La densidad relativa de los saturados se incrementa con respecto a su peso molecular, sin embargo, siempre es inferior a 1.

Los cicloalcanos contienen una ciclación total o parcial del esqueleto carbonado. El número de átomos de carbono del anillo formado puede ser variable. Tienen temperaturas de ebullición y densidades superiores a los de los alcanos del mismo número de átomos de carbono. En los crudos, los anillos más frecuentes son los de cinco o seis átomos de carbono. En estos anillos, cada átomo de hidrógeno puede ser sustituido por una cadena parafínica recta o ramificada, llamada alquilo. La fórmula general de los cicloalcanos de un sólo ciclo es C_nH_{2n} . Existen, igualmente, cicloalcanos formados por 2, 3, 4, ... anillos condensados como la decalina formada por dos anillos condensados (la fórmula general en estos casos es C_nH_{2n-2}). En los cicloalcanos de 4 y 5 anillos, se encuentran los hidrocarburos que han conservado, en parte, la estructura de la materia viva en el origen de la formación del petróleo (esteroides y hópános) comúnmente conocidos como marcadores bioquímicos (Patai & Rappoport, 1992).

La cera es una sub-clase de los ácidos grasos saturados, que consiste principalmente de alcanos de cadena lineal, principalmente que va desde C_{20} a C_{30} . La cera se precipita en forma de sólido a temperaturas bajas.

En el análisis SARA, acorde a la norma ASTM D 2007-11, los saturados corresponden a compuestos con puntos de ebullición mayores a $260\text{ }^\circ\text{C}$ que suelen tener estructuras de más de 50 carbonos. Por otro lado, los saturados con puntos de ebullición inferiores a los $260\text{ }^\circ\text{C}$ se encuentran en la parte de livianos, productos de la destilación atmosférica al que es sometido el crudo de carga, proceso previo al desasfaltado.

5.1.2. Aromáticos

Son hidrocarburos cíclicos poliinsaturados que están presentes en una gran proporción en los crudos. La presencia en su fórmula de uno o más ciclos con tres dobles enlaces conjugados les confiere unas notables propiedades. Así los primeros compuestos (benceno, tolueno, xilenos) son materias primas fundamentales de la petroquímica (además contribuyen a aumentar

el número de octano de las gasolinas), mientras que los homólogos superiores son, en general, nefastos (problemas de medio ambiente, de sanidad pública, deterioro de la actividad de los catalizadores por su capacidad de formar coque) (Franck & Stadelhofer, 1988).

El término de compuestos aromáticos se refiere al benceno y sus derivados estructurales. Los aromáticos son hidrocarburos polares comunes para todos los petróleos y poseen un olor intenso. La fracción aromática la conforman los hidrocarburos que contienen uno o más anillos aromáticos en su estructura, los cuales pueden tener sustituyentes de tipo nafténico o parafínico. Los compuestos aromáticos de mayor peso molecular pueden caer en la resina o en la fracción de asfaltenos.

La relación H/C es variada, el peso molecular es >78 g/mol y su fórmula general es: C_nH_{2n-6} . Los distintos átomos de hidrógeno se pueden sustituir por (Mortier, 2016):

- Radicales alquilo (designados por R, siendo R igual a C_nH_{2n+1}) para formar alquilo aromáticos, definiéndose las posiciones de los sustituyentes por los términos: orto, meta y para. Así los C_8H_{10} , dimetil benceno o xilenos como se muestra en la Figura 49.

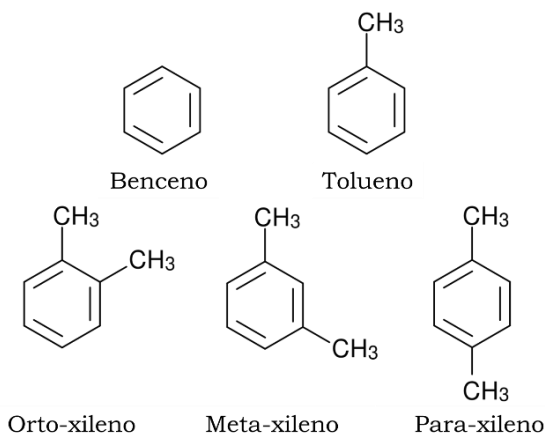


Figura 49. Benceno y algunos aromáticos sustituidos simples.

- Otros aromáticos. En este caso un segundo anillo aromático puede sustituir a dos hidrógenos adyacentes para formar hidrocarburos poliaromáticos condensados como se muestra en la Figura 50.
- Un anillo también puede sustituir a dos hidrógenos adyacentes formando un hidrocarburo nafteno-aromático como la tetralina (tetrahidronaftaleno), como se ilustra en la Figura 51.

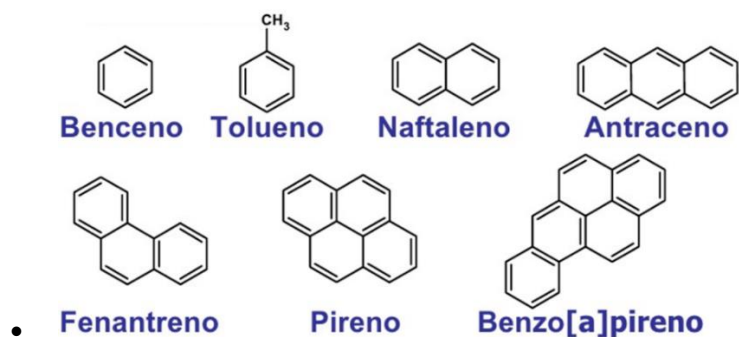


Figura 50. Benceno, tolueno y compuestos poliaromáticos condensados.

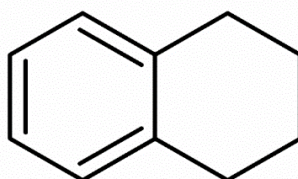


Figura 51. Tetralina.

En el análisis SARA, acorde a la norma ASTM D 2007-11 al igual que los saturados, la fracción aromática corresponde a compuestos con puntos de ebullición mayores a 260 °C. En la Figura 52, se aprecia la estructura de compuesto aromáticos típicos de esta fracción y su clasificación. De igual forma, los aromáticos con puntos de ebullición inferiores a los 260 °C se encuentran en la parte de livianos (Wiehe, 2008).

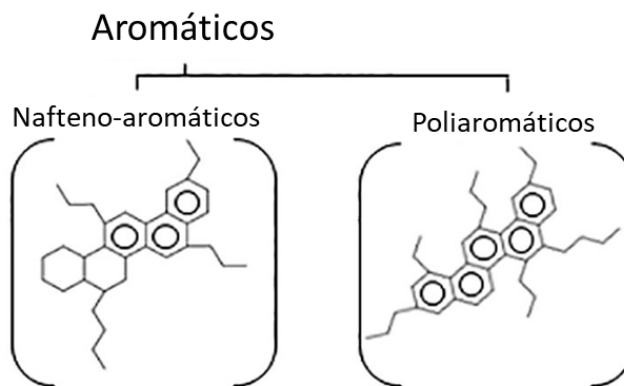


Figura 52. Ejemplos y clasificación de la fracción aromática de acuerdo al tipo de anillo unido al núcleo aromático principal del análisis SARA.

5.1.3. Resinas

Las resinas son hidrocarburos con polaridad alta, solubles en alcanos livianos como *n*-pentano y *n*-hexano e insolubles en propano líquido. Básicamente consisten en anillos aromáticos, además de estructuras nafténicas y alquílicas. Contienen heteroátomos como nitrógeno, oxígeno,

azufre y elementos metálicos como níquel, hierro y vanadio (Figura 53).

Algunas características generales de las resinas es que tienen una mayor relación H/C que los asfaltenos, 1/2 a 1/7 en comparación con 0.9 a 1.2 para asfaltenos. Las resinas son sustancias semilíquidas (algunas veces casi sólidas) café oscuro a negro, tienen una gravedad específica de 1.0 y estructuras similares a los asfaltenos, pero con peso molecular menor (entre 500 y 1000 g/mol). Los ácidos nafténicos se consideran comúnmente como una parte de la fracción resina (Cho, Na, Nho, Kim, & Kim, 2012; J. G. Speight, 2004b).

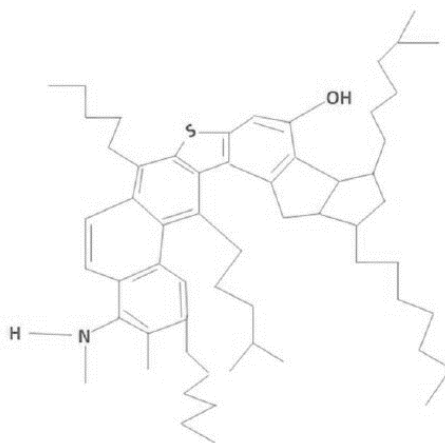


Figura 53. Estructura de una resina (Koshlaf & S Ball, 2017).

Las resinas son las responsables de mantener la dispersión de los asfaltenos en el crudo, como se explicó en el capítulo anterior, mediante la formación de estructuras coloidales.

5.1.4. Estudio de las reacciones de hidrodeseintegración en fase dispersa mediante análisis SARA.

Hay pocos estudios relacionados con la conversión o los cambios químicos que sufren las fracciones SARA durante la hidrodeseintegración en fase dispersa, así como el efecto del catalizador y demás condiciones de operación sobre la conversión de estas fracciones.

Liu et al. estudiaron la hidrodeseintegración en fase dispersa del residuo atmosférico Karamay usando catalizadores solubles en agua de Mo, Fe y Ni en un reactor continuo. Encontraron que los catalizadores tienen una mejor actividad de hidrogenación acorde con el tipo de metal activo (Mo>Ni>Fe) a las condiciones de operación estudiadas (10 MPa, 435°C, espacio velocidad

de 1h^{-1} , 600:1 H_2 /hidrocarburo, 1000 $\mu\text{g/g}$ de catalizador). Esto lo concluyeron tomando en cuenta la conversión de resinas y asfaltenos a fracciones livianas, así como en la conversión de coque. También mencionan que la capacidad de hidrogenación del catalizador puede definirse con base en la habilidad de disociar radicales de hidrógeno, lo cual permite saturar un mayor número de radicales alifáticos de cadena larga, suprimiendo de esta forma las reacción de formación de coque (Dong Liu et al., 2009b).

Luo et al. estudiaron el efecto de la tensión interfacial de surfactantes aniónicos sobre la conversión de las fracciones SARA en la hidrodesintegración en fase dispersa con catalizadores solubles en agua de sulfato de níquel $[\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}]$ y sulfato de hierro $[\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}]$ del residuo de vacío Liaohe usando un reactor discontinuo. Encontraron que las cantidades de asfaltenos y resinas son reducidas en beneficio de las fracciones de saturados y aromáticos cuando la tensión superficial se incrementa a las condiciones estudiadas (7 MPa, 430°C y 60 min) y usando 500-25000 $\mu\text{g/g}$ de una mezcla de los catalizadores antes mencionados. Esto se debe a que una gran cantidad de surfactante permite una alta dispersión del catalizador, mejorando la estabilidad de los asfaltenos y haciendo más difícil la separación de fases debida a las diferencias de densidad durante la reacción, que es la principal responsable de la formación de coque (Luo et al., 2011).

Deng et al. estudiaron los cambios de estabilidad de los asfaltenos debidos a la hidrodesintegración de residuo atmosférico Liaohe usando sulfato de níquel $[\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}]$ como catalizador. Sus pruebas las realizaron en un reactor discontinuo a 7 MPa, 430°C y 2 h, midiendo la variación de las fracciones SARA con respecto al tiempo. Sus experimentos mostraron que la fracción de saturados se incrementa mientras que las fracciones de aromáticos, resinas y asfaltenos se reducen en el tiempo tanto en la hidrodesintegración sin catalizador como en fase dispersa. No obstante, ellos encontraron que la concentración de la fracción de asfaltenos se incrementa con el tiempo de reacción antes de alcanzar un punto crítico, después del cual, la concentración de asfaltenos en el crudo mejorado comienza a reducirse hasta alcanzar un valor estable en este tiempo. Este tiempo crítico coincide con la aparición de coque a 20 y 50 minutos para la hidrodesintegración sin y con catalizador respectivamente; confirmando que durante la hidrodesintegración en fase dispersa se inhiben las reacciones que conducen a la formación de coque y gas (Deng, Luo, Gao, & Que, 2011).

5.2. Procedimiento Experimental

Las muestras de maltenos o crudos desasfaltados (DAO) de diferentes crudos mejorados obtenidos por hidrodesintegración en fase dispersa a bajas condiciones de severidad con cada uno de los catalizadores de grado analítico fueron obtenidos en la investigación descrita en el capítulo anterior y sus propiedades se resumen en la Tabla 22.

Cada uno de estas muestras fue separada y cuantificada siguiendo el procedimiento de la norma ASTM D2007-11. De acuerdo a este método, sólo se usan 10 gramos de maltenos y se sugiere que el análisis sea realizado por duplicado. Sin embargo, las cantidades de las fracciones SAR (saturados, aromáticos y resinas) obtenidas en un único análisis son insuficientes para su caracterización, así que estos análisis se debieron realizar seis veces a fin de reunir las muestras suficientes de cada fracción. Las fracciones SAR fueron caracterizadas por densidad, viscosidad, análisis elemental, distribución de pesos moleculares, espectrometría infrarroja y resonancia magnética nuclear.

La gravedad API y viscosidad de las fracciones SAR se midió en un densímetro/viscosímetro Anton Parr SVM modelo 3000 siguiendo la norma ASTM D4052 y ASTM D7042.

El análisis elemental de cada una de las fracciones SAR se realizó de acuerdo a la norma ASTM D5291 en un analizador Perkin Elmer CHNS-O modelo 2400 Series II. El estándar usado como referencia en el equipo fue cistina (29.99% C, 5.03% H, 11.66% N y 26.69% S).

La distribución de pesos moleculares y el peso molecular promedio de las fracciones SARA se llevó a cabo por cromatografía de permeación en gel (CPG) en un equipo Agilent HP Series 1110. El analizador de CPG usa una columna de PLG de 5 μm con aquagel OH MIXED H equipada con un detector de índice de refracción. Las muestras fueron diluidas en tetrahidrofurano a una concentración de 1 g/L e inyectadas a la columna a una velocidad de flujo de 1ml/min.

La espectrometría infrarroja (FT-IR) de las fracciones SAR se efectuó en un espectrofotómetro de infrarrojo marca Thermo Nicolet, modelo Avatar 330 con un número de barrido de 32 en el intervalo de 4000-500 cm^{-1} . Las fracciones SAR fueron preparadas usando el método de impregnación en película con 1 %p de CCl_4 en KBr en celdas del mismo material y evaporando

el solvente. Los espectros fueron analizados por el programa del equipo para la corrección de la línea base y la deconvolución de las bandas.

La resonancia magnética nuclear de ^{13}C y ^1H de las fracciones SAR fue hecha en un espectrofotómetro de resonancia magnética nuclear Bruker Avance IIITM a 300 MHz para protón y 75 MHz para el carbono. Las muestras fueron diluidas en una solución de cloroformo deuterado (CDCl_3) con acetilacetato de cromo ($\text{C}_{15}\text{H}_{21}\text{CrO}_6$) y analizados en un tubo de diámetro de 5 μm con un ángulo de inclinación de 75° y una amplitud de señal espectral de 220 ppm. Tetrametilsilano (TMS) se empleó como estándar de referencia interna. Los cálculos de los parámetros estructurales se hicieron con los métodos reportados ampliamente en la literatura usando el programa del equipo (Picón-Hernández et al., 2008; G. Wang & Eser, 2007).

5.3. Resultados

A continuación, se presentan los resultados de los balances de masa y la caracterización de cada una de las fracciones SAR en función del tipo de catalizador.

5.3.1. Balances de masa

Los balances de masa de las fracciones SAR se muestran en la Tabla 2. La cantidad de las fracciones SAR depende del tipo y contenido de metal activo en el catalizador.

Tabla 28. Balances de masa del análisis SARA

Maltenos	Saturados (%p)	Aromáticos (%p)	Resinas (%p)
Crudo pesado	17.73	37.57	44.69
Sin catalizador	20.26	40.27	39.48
MoO ₃ grado analítico	30.18	41.46	28.36
Fe ₂ O ₃ grado analítico	29.20	46.78	24.02
Molibdenita	28.42	42.83	28.74
Hematita A	28.43	45.86	25.71
Hematita B	27.67	45.07	27.26
Magnetita	28.11	45.68	26.21

La Figura 54 muestra el incremento de los saturados y aromáticos, así como la reducción del contenido de resinas en función del tipo de catalizador. Los valores reportados en estas gráficas fueron calculados como:

$$\text{Incremento o reducción (\%)} = \frac{g_i \text{ crudo pesado} - g_i \text{ crudo mejorado}}{g_i \text{ crudo mejorado}} * 100 \quad (3)$$

Donde g_i representa los gramos de la fracción SAR. Este valor porcentual es

positivo para los saturados y aromáticos, pero es negativo para las resinas, dependiendo de los cambios en la composición del crudo pesado o sus crudos mejorados.

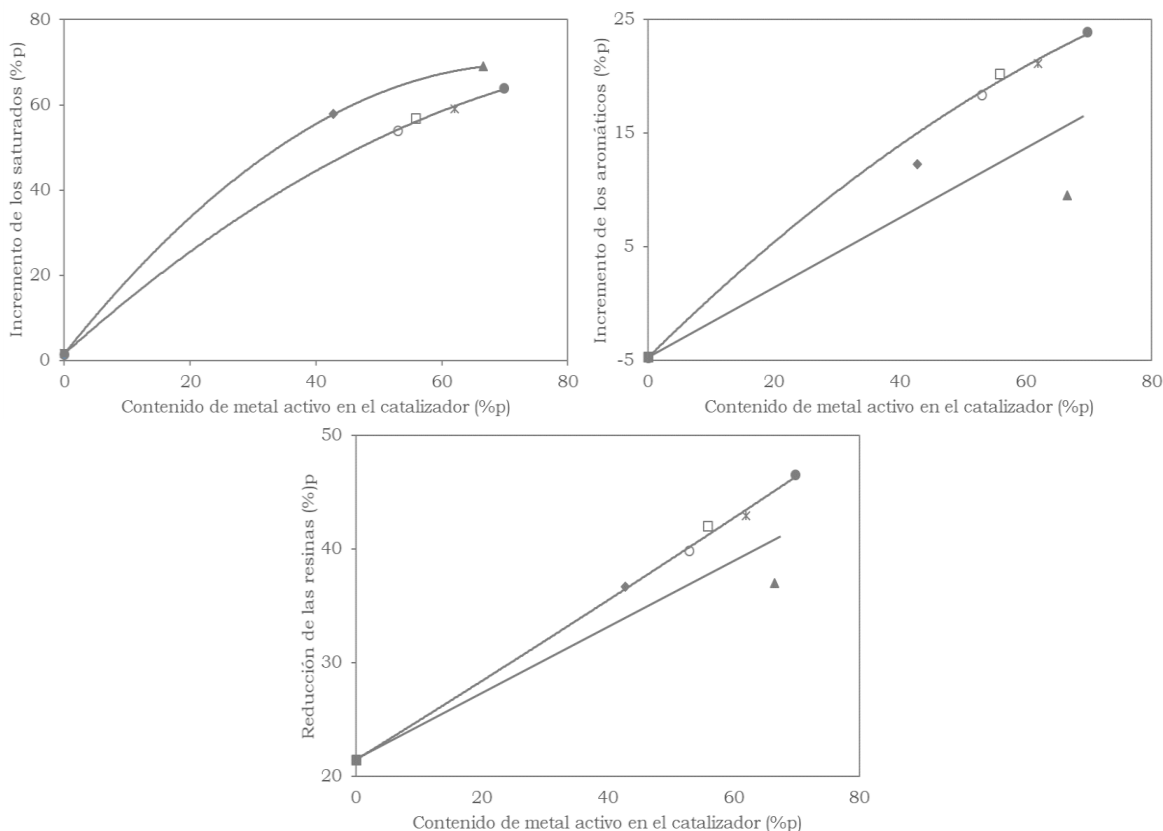


Figura 54. Incremento y decremento de las fracciones SAR. (■) Sin catalizador, (♦) Molibdenita, (▲) MoO₃ de grado analítico, (○) Hematita B, (□) Magnetita, (✱) Hematita A, (●) Fe₂O₃ de grado analítico.

La fracción de los saturados de los crudos mejorados se incrementa casi linealmente con el contenido de metal activo del catalizador y es mayor cuando se emplean catalizadores de molibdeno. En el caso de la fracción de aromáticos, los catalizadores de hierro incrementan esta fracción más que los catalizadores de molibdeno, reduciendo también significativamente el contenido de la fracción de resinas, en ambos casos de forma proporcional con el contenido de metal activo en el catalizador.

Se ha sugerido que, en la hidrodeseintegración en fase dispersa, las reacciones de iniciación son térmicas siguen los mecanismos de radicales libres. Estos radicales libres en presencia de hidrógeno y catalizador son hidrogenados y también ocurren reacciones de hidrogenólisis de azufre, nitrógeno. Los compuestos aromáticos también son hidrogenados. Se sospecha que la principal función del catalizador en la hidrodeseintegración

en fase dispersa es inhibir las reacciones de condensación y descomposición térmica que los radicales libres pueden sufrir y las cuales tienen a la formación de coque y gas (M. T. Nguyen et al., 2016; Cesar Ovalles et al., 1998; Zhang et al., 2007a).

El incremento de los saturados y aromáticos, así como la reducción de las resinas en los maltenos depende de la habilidad de los catalizadores para hidrogenar. Los catalizadores de molibdeno tienen una mayor habilidad para hidrogenar que los catalizadores de hierro, como se explicó en el capítulo anterior tienen una mayor reducción en el contenido de asfaltenos en los crudos mejorados. Estos asfaltenos durante la hidrodésintegración en fase dispersa son transformados en resinas, aromáticos y saturados. La reducción de las resinas es más baja con los catalizadores de molibdeno porque ellos pueden hidrogenar una proporción mayor de núcleos aromáticos de los asfaltenos, los cuales tienden a la formación de compuestos saturados. Similarmente, el incremento de la fracción de aromáticos es menor con los catalizadores de molibdeno porque ellos tienen una mayor habilidad para hidrogenar los anillos aromáticos dando como resultado una mayor formación de compuestos saturados.

Los catalizadores de molibdeno tienen una mayor capacidad de hidrogenación que los catalizadores de hierro, porque ellos pueden formar más fácilmente enlaces covalentes con otros átomos debido a su configuración electrónica 4d. Esta configuración les permite a los óxidos y sulfuros de molibdeno tener estructuras cristalinas con un mayor número de sitios activos que los óxidos y sulfuros de hierro. La configuración 4d también les permite a los óxidos y sulfuros de molibdeno les permite mantener sus propiedades electrónicas casi independientemente del ambiente catalítico y entonces los catalizadores de molibdeno pueden variar sus estados electrónicos haciendo más activos catalíticamente, con bajas energías de adsorción y desorción de hidrógeno. Esto a diferencia de los catalizadores de hierro que se transforman en diferentes tipos de sulfuros durante las reacciones de hidrodésintegración (Russell R. Chianelli et al., 2009; Russell R Chianelli et al., 2006; Madan, 2012).

Las impurezas de los catalizadores minerales reducen su capacidad de hidrogenación puesto que reducen el número de sitios activos en la superficie de las pequeñas partículas de catalizador. La estructura cristalina de los catalizadores minerales es más organizada con sitios activos

distribuidos al azar rodeados por componentes no activos catalíticamente, dificultando la absorción, disociación y transporte a los radicales libres, anillos aromáticos y heteroátomos (A Matsumura, Kondo, et al., 2005; A Matsumura, Sato, et al., 2005; C. Nguyen-Huy et al., 2013; Chinh Nguyen-Huy et al., 2012; Quitian & Ancheyta, 2016b).

En la hidrodesintegración no catalítica hay un pequeño incremento en la fracción de saturados, una reducción de la fracción de aromáticos y una baja disminución de la fracción de resinas comparada con la hidrodesintegración en la hidrodesintegración en fase dispersa con catalizadores de grado analítico y mineral (Figura 54). Esto es debido a la baja hidrogenación en compuestos con anillos aromáticos que ocurre en este tipo de reacciones y también por el incremento en las reacciones de descomposición y condensación hacia la formación de compuestos más pesados y gases que ocurre en la hidrodesintegración sin catalizador.

5.3.2. Saturados

En la Figura 4 se muestra la gravedad API y la viscosidad de los saturados como una función del tipo y contenido de metal activo. En comparación con las propiedades de flujo de los saturados del crudo pesado (Tabla 29), la fracciones saturados de los crudos mejorados tienen un significativo mejoramiento de la densidad y la viscosidad.

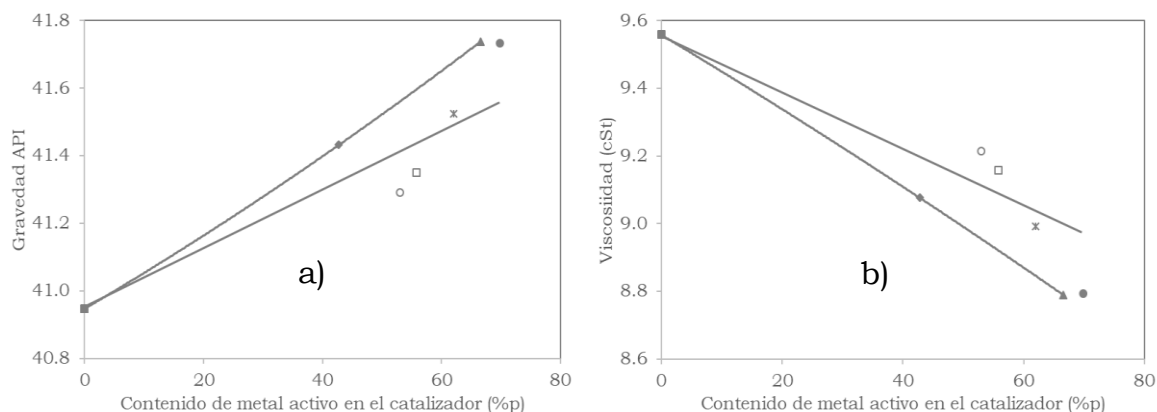


Figura 55. Densidad (a) y viscosidad a 37.8°C (b) de los crudos mejorados en función del tipo y cantidad de metal activo en el catalizador. (■) Sin catalizador, (♦) Molibdenita, (▲) MoO₃ de grado analítico, (○) Hematita B, (□) Magnetita, (✱) Hematita A, (●) Fe₂O₃ de grado analítico.

Tabla 29. Densidad y viscosidad de la fracción de saturados del crudo pesado.

Propiedad	Valor
Gravedad API	36.46
Viscosidad a 37.8°C, cSt	25.92

Como puede observarse, los cambios en la densidad y la viscosidad de los saturados son proporcionales con la cantidad de metal activo y son mayores en los catalizadores con molibdeno que con hierro, lo cual es consecuente de su mayor capacidad de hidrogenación. Sin embargo, los cambios en las propiedades de flujo de los saturados no son suficientes para justificar los cambios en las propiedades de flujo de los maltenos o de los crudos mejorados y, por lo tanto, el aumento en la cantidad y no en la calidad de la fracción de los saturados es responsable del mejoramiento de la densidad y la viscosidad de los maltenos y por tanto de los crudos mejorados.

El análisis elemental de las fracciones de saturados del crudo pesado y sus crudos mejorados se resume en la Tabla 30. Todos los saturados tienen una naturaleza altamente alifática debido a su elevada relación H/C y a su bajo contenido de heteroátomos (azufre, nitrógeno y oxígeno). La fracción de saturados de los maltenos de los crudos mejorados usando catalizador incrementan su relación H/C conforme el metal activo presente en el catalizador y sus valores son más altos con los catalizadores de molibdeno que con los catalizadores de hierro, puesto que los primeros tienen una mayor capacidad de hidrogenación e hidrodesulfuración (Figura 56) (Cooke, Schmidt, Song, & Schobert, 1996; Quitian & Ancheyta, 2016b; Quitian et al., 2015; Z.-X. Wang, Zhang, Guo, & Que, 1998). El hecho que la relación H/C en los saturados de los crudos mejorados con catalizador estén decreciendo con el incremento en el contenido de impurezas indica que estos componentes del catalizador no favorecen las reacciones de rompimiento térmico, como es bien conocido, este tipo de reacciones requiere una gran cantidad de estos componentes y adicionalmente una alta área disponible de sitios ácidos (Magee & Mitchell, 1993; A Matsumura, Sato, et al., 2005; Occelli & O'Connor, 2001; Raseev, 2003).

Tabla 30. Análisis elemental de los saturados del crudo pesado y sus crudos mejorados.

Crudo	Carbono	Hidrógeno	Oxígeno	Nitrógeno	Azufre	H/C
Crudo pesado	85.16	14.31	0	0.01	0.52	2.003
Sin catalizador	84.54	15.01	0	0	0.49	2.115
MoO ₃ Analítico	83.31	15.41	0.71	0.4	0.18	2.204
Fe ₂ O ₃ Analítico	83.74	15.38	0.08	0.42	0.36	2.188
Molibdenita	84.3	15.4	0.01	0.01	0.29	2.177
Hematita A	84.15	15.39	0.01	0.05	0.4	2.18
Hematita B	84.29	15.26	0.01	0.01	0.43	2.158
Magnetita	84.08	15.34	0.18	0.01	0.39	2.175

La hidrodesulfuración que sufren los saturados durante la

hidrodesintegración sin catalizador muestra que estos no tienen una reducción significativa en el contenido de azufre en gran medida porque sin catalizador no hay un incremento significativo en la cantidad de saturados (Figura 54). También como es bien conocido, la hidrodesulfuración de tioles presentes principalmente en esta fracción vía rompimientos térmicos es muy baja a las condiciones de operación a las cuales el crudo mejorado sin catalizador fue obtenido (Jorge. Ancheyta & Speight, 2007; Jorge Ancheyta, 2013; Ramírez et al., 2013; J.G. Speight, 2012). Finalmente, es posible que haya un incremento en el contenido de azufre debido al rompimiento de cadenas lineales con heteroátomos de fracciones más pesadas (aromáticos, resinas y asfaltenos).

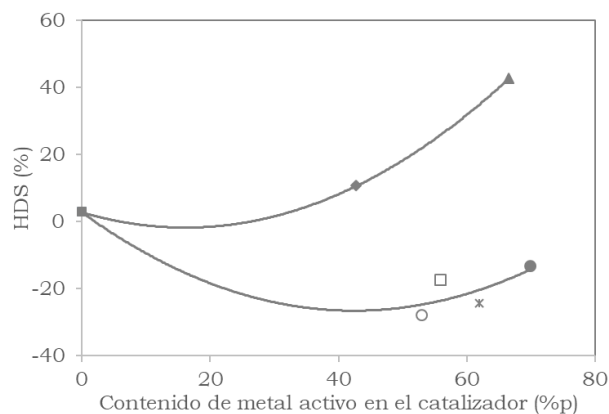


Figura 56. Hidrodesulfuración de los saturados del crudo mejorado. (■) Sin catalizador, (♦) Molibdenita, (▲) MoO₃ de grado analítico, (○) Hematita B, (□) Magnetita, (✱) Hematita A, (●) Fe₂O₃ de grado analítico.

En el caso de los saturados de los crudos mejorados con catalizador, hay dos tipos de comportamiento en el grado de hidrodesulfuración que sufre esta fracción dependiendo del tipo de catalizador usado (Mo o Fe). Los catalizadores con metal activo de molibdeno tienen una mayor habilidad para remover el azufre de los tioles vía hidrogenólisis, capacidad que como se observa se incrementa conforme lo hace el contenido de metal activo en este tipo de catalizadores. Por otro lado, los catalizadores con hierro como metal activo no pueden reducir el contenido de azufre de esta fracción y su HDS es menor incluso a la de los crudos mejorados sin catalizador, aunque su HDS se incrementa ligeramente con el contenido de hierro en el catalizador (Figura 56). Como ha sido estudiado ampliamente, los óxidos, pero en especial los sulfuros de molibdeno tienen una mayor capacidad de remover azufre que los óxidos y sulfuros de hierro debido a su configuración electrónica y estructura cristalina que les permiten tener bajas energía de absorción y desorción de hidrógeno, así como, bajas energía de activación

durante las reacciones de hidrogenación e hidrodesulfuración. Además, los sulfuros de molibdeno son más estables químicamente en presencia de hidrógeno y sulfuro de hidrógeno a las condiciones a las cuales las reacciones de hidrodesintegración ocurren (Russell R. Chianelli et al., 2006, 2009; Toulhoat & Raybaud, 2013; Thomas. Weber et al., 1998). Por tanto, se puede concluir que parte de la diferencia entre el contenido de azufre de los maltenos de los crudos mejorados con molibdeno y hierro son debidas a la reducción del contenido de azufre en la fracción de saturados.

El peso molecular promedio en peso y el índice de polidispersidad de los saturados del crudo pesado es 919.86 g/mol y 1.46 respectivamente; para el caso de sus crudos mejorados como una función del tipo y contenido de metal activo se muestran estos valores en la Figura 57. Los saturados de los crudos mejorados sin catalizador sufren una significativa reducción en su peso molecular en comparación con el crudo pesado. Como esta fracción no sufre un incremento significativo con respecto a la cantidad presente en el crudo pesado (Figura 54), la reducción del peso molecular de los saturados sin catalizador se debe principalmente al rompimiento térmico de compuestos de cadena larga y por ende de alto peso molecular, lo cual trae como consecuencia la reducción de la longitud de las cadenas y el incremento de la relación H/C. El PDI es ligeramente más bajo que el del crudo pesado, lo que indica que la mezcla de saturados del crudo mejorado sin catalizador está compuesta por moléculas químicamente más similares que las de la fracción de saturados del crudo pesado.

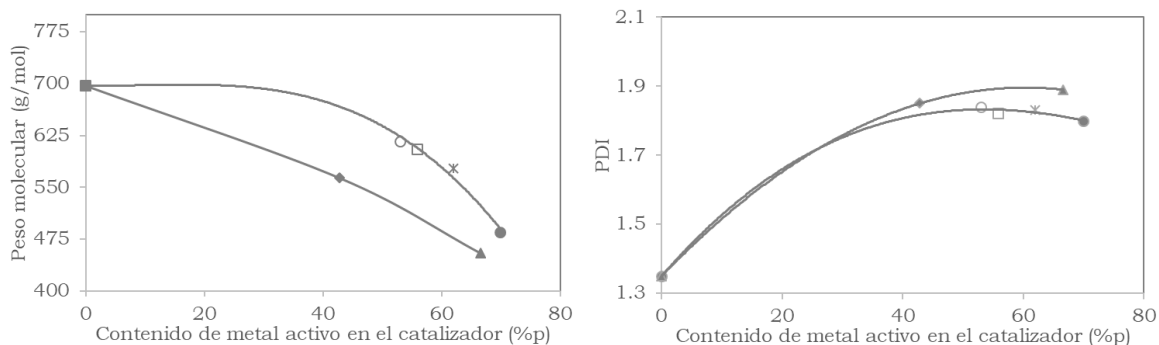


Figura 57. Peso molecular promedio en peso e Índice de Polidispersidad (PDI) de la fracción de saturados. (■) Sin catalizador, (♦) Molibdenita, (▲) MoO₃ de grado analítico, (○) Hematita B, (□) Magnetita, (✱) Hematita A, (●) Fe₂O₃ de grado analítico.

El peso molecular de los saturados de los crudos mejorados sin catalizador depende del tipo de metal activo y sus valores son proporcionales al contenido de metal activo, teniendo valores mucho menores a los del crudo

mejorado sin catalizador (Figura 57). El uso de catalizadores de molibdeno permite un mayor incremento en la conversión de aromáticos, resinas y asfaltenos hacia saturados debido a una mayor capacidad de hidrogenación de los radicales libres formados y de los anillos aromáticos que poseen en comparación con los catalizadores de hierro. Además, como muestra el índice de polidispersidad, esto hace que los saturados de los crudos mejorados con catalizadores de molibdeno tengan un valor ligeramente mayor que el obtenido con los saturados de crudos mejorados con catalizadores de hierro, pero en ambos casos más grande que el índice de polidispersidad de los saturados de los crudos mejorados sin catalizador.

Figura 58. Espectros infrarrojos de los saturados.

El espectro infrarrojo de los saturados del crudo pesado y sus crudos mejorados sin catalizador y con cada uno de los catalizadores de hierro y molibdeno se muestran en la Figura 58. Todos los saturados tanto del crudo pesado como sus crudos mejorados tienen un alto contenido de hidrocarburos alifáticos porque hay la presencia de absorbanza a 2995, 2924, 1464, 1377 y 721 cm^{-1} . La presencia de un sólo pico de absorción débil en 1600 cm^{-1} , la cual es característica de los compuestos aromáticos, indica una baja aromaticidad en los saturados de los crudos pesados y los crudos mejorados sin catalizador. Este pico no es perceptible en ninguno los

crudos mejorados con catalizador tanto de molibdeno como de hierro, siendo una indicación de la pérdida de aromaticidad presumiblemente por la hidrogenación de anillos aromáticos en los saturados del crudo pesado y el incremento de la fracción de saturados con compuestos altamente alifáticos provenientes de la hidrogenación de fracciones más pesadas. Los espectros infrarrojos también muestran que el crudo pesado y los crudos mejorados no tienen bandas de absorción de C=O, C-O o H-S que es congruente con su bajo contenido de heteroátomos reportado en el análisis elemental.

La distribución de hidrógenos y carbonos de acuerdo a la RMN ^1H y RMN ^{13}C del crudo pesado y sus crudos mejorados se muestra en la Tabla 31. Los saturados del crudo pesado contienen una alta cantidad de hidrógeno y carbono alifático y su carbono aromático. Por esto y además por su alta cantidad de hidrógeno diferente a alfa se puede deducir que los saturados del crudo pesado están formados por cadenas alifáticas de gran longitud. Debido a su bajo contenido de carbonos aromáticos, los saturados del crudo pesado poseen un bajo factor de aromaticidad. Estos resultados son consecuentes con la RMN ^{13}C en donde los saturados del crudo pesado tienen una estructura hipotética promedio de una cadena alifática de 63 carbonos unida a un anillo aromático sustituido con máximo 2 grupo metilo, esto explica su baja aromaticidad. Esta estructura para los saturados del crudo pesado se representa en la Figura 59.

Tabla 31. Parámetros estructurales por RMN ^1H y RMN ^{13}C para los saturados.

Parámetro estructural	Crudo pesado	Sin catalizador	MoO ₃ Analítico	Fe ₂ O ₃ Analítico	Molibdenita	Hematita A	Hematita B	Magnetita
RMN ^1H								
H _{ar}	0.0232	0.0108	0.0064	0.0089	0.0083	0.0095	0.0102	0.0098
H _α	0.0677	0.0307	0.0381	0.037	0.0352	0.0394	0.0411	0.0407
H _{da}	0.9323	0.9693	0.9619	0.963	0.9648	0.9606	0.9589	0.9593
H _{al}	0.9768	0.9892	0.9936	0.9911	0.9917	0.9905	0.9898	0.9902
C _{ar}	0.0417	0.0155	0.0335	0.0255	0.0241	0.0217	0.0189	0.0207
C _{al}	0.9583	0.9845	0.9665	0.9745	0.9759	0.9783	0.9811	0.9793
RMN ^{13}C								
N.º C _{al}	62.54	48.09	41.16	43.34	44.45	44.21	44.23	41.77
N.º C _{al/c}	21.95	33.08	33.34	35.23	36.87	38.12	36.79	31.97
N.º C _{ar}	2.72	1.76	1.82	1.87	1.12	1.72	1.78	1.56
N.º C _{armp}	5.71	2.58	3.06	3.28	4.08	2.42	5.26	4.74
N.º A _{ar}	0.49	0.52	0.63	0.62	0.54	0.75	0.68	0.59
N.º S _{aar}	2.85	1.45	0.99	0.95	1.23	1.23	1.42	1.31
N.º H _{al}	128.76	102.76	84.11	69.17	96.75	72.75	89.55	87.79
N.º C _#	2.7	2.61	2.3	3.2	3.04	3.3	2.78	2.81
F _A	0.04	0.02	0.02	0.03	0.02	0.02	0.04	0.04

H_{ar}: Fracción de hidrógenos aromáticos, H_α: Fracción de hidrógenos alfa, H_{da}: Fracción de hidrógenos diferentes de alfa, H_{al}: Fracción de hidrógenos alifáticos, C_{ar}: Fracción de carbonos aromáticos, C_{al}: Fracción de carbonos alifáticos, N.º C_{al}: Número de carbonos alifáticos, N.º C_{al/c}: Número de carbonos alifáticos por cadena, N.º C_{ar}: Número de carbonos aromáticos, N.º C_{armp}: Número de carbonos aromáticos no puenteados, N.º A_{ar}: Número de anillos aromáticos, N.º S_{aar}: Número de sustituyentes alquilo en los carbonos aromáticos, N.º H_{al}: Número de hidrógenos alifáticos, N.º C_#: Número de carbonos cuaternarios internos, puentes de metileno y grupos biarilo, F_A: Factor de aromaticidad.

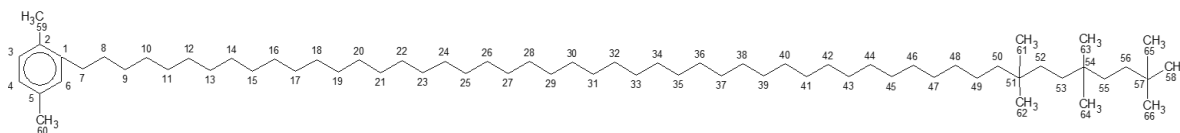


Figura 59. Estructura hipotética promedio de los saturados del crudo pesado basados en los resultados de RMN ^1H y RMN ^{13}C

Los saturados del crudo mejorado sin catalizador como muestran los resultados de RMN ^1H y ^{13}C tienen una estructura promedio similar a la del crudo pesado, con un anillo aromático y además tiene el mismo número de sustituyentes alquilo sobre los carbonos aromáticos, porque durante la hidrogenación térmica se requieren condiciones más severas para remover este grupo funcional. El número promedio de carbonos cuaternarios de los compuestos saturados durante la hidrogenación no catalítica no cambia, lo cual indica que están ubicados todos al final de la cadena alifática en donde son difíciles de romper térmicamente y porque la descomposición de fracciones más pesadas conduce a mantener este mismo número de carbonos cuaternarios (Magee & Mitchell, 1993; Occelli & O'Connor, 2001). Sin embargo, el cambio más importante de los saturados durante la hidrogenación térmica es la reducción de la longitud de la cadena alifática del crudo pesado, junto con la reducción de la cantidad de carbonos aromáticos, esta fracción de saturados tiene una menor aromaticidad que la fracción de saturados del crudo pesado.

Algo similar resulta de la RMN ^1H y ^{13}C de los crudos mejorados con catalizador en donde, a excepción de las muestras tratadas con trióxido de molibdeno de grado analítico tienen una estructura similar a la del crudo pesado. Si bien hay un ligero aumento en la cantidad de carbonos aromáticos debido al alto número de carbonos alifáticos, la aromaticidad prácticamente permanece constante en comparación con el crudo pesado. Sin embargo, la cantidad de compuestos con anillos aromáticos se incrementa en los saturados conforme se incrementa la capacidad de hidrogenación del catalizador, es decir es mayor con los catalizadores de molibdeno que con los de hierro y conforme se incrementa el contenido de metal activo en el catalizador, a causa de la mayor conversión de compuestos poliaromáticos de fracciones más pesadas.

En el caso de los sustituyentes alquilo sobre los anillos aromáticos disminuye porque las hidrogenaciones de estructuras más complejas de las fracciones más pesadas tienen un menor grado por grupos alquilo en sus anillos aromáticos y también porque la hidrogenación de anillos aromáticos

se favorece a mayor número grupos alquilo posea. La remoción de grupos metilo de anillos aromáticos requiere una gran energía y a las bajas condiciones de severidad a las que se realizó la hidrodeseintegración en fase dispersa es imposible el rompimiento de este grupo funcional, siendo más factible termodinámicamente la hidrogenación de los anillos aromáticos (J. Ancheyta & Speight, 2007; James G. Speight, 2006, 2016).

La reducción del número de carbonos alifáticos y el número de carbonos alifáticos por cadena lineal son los cambios más importantes que sufren los saturados del crudo pesado durante la hidrodeseintegración en fase dispersa, la cual es ligeramente mayor conforme aumenta la capacidad de hidrogenación del catalizador. Las cadenas alifáticas de la fracción de los saturados de mayor peso molecular del crudo pesado se descomponen en la hidrodeseintegración en fase dispersa vía radicales libres, su hidrogenación lleva a la formación de compuestos de menor peso molecular más estables y difíciles de descomponerse a la temperatura de reacción, dando como resultado una reducción en la longitud de las cadenas de los saturados de los crudos mejorados con catalizador. También esta reducción del número de carbonos alifáticos se da por las reacciones de hidrogenación de los compuestos aromáticos sustituidos de las fracciones de aromáticos, resinas y asfaltenos, en donde las cadenas alifáticas tienen por lo general una menor longitud a la que presentan la fracción de saturados.

El número de carbonos alifáticos cuaternarios de los compuestos de la fracción de saturados también se reduce ligeramente conforme se incrementa la capacidad de hidrogenación de los catalizadores. Aunque es de señalarse que los carbonos cuaternarios son difíciles de romper térmicamente o catalíticamente a bajas condiciones de severidad debido a que se requiere una alta cantidad de energía y más si se ubican en uno de los extremos de la cadena alifática. Entonces es posible que su reducción sólo se dé por las reacciones de hidrodeseintegración que sufren fracciones más pesadas que poseen este tipo de carbono.

Basados en todos estos resultados es posible establecer una estructura hipotética promedio para los saturados de los crudos mejorados sin catalizador y con los catalizadores de grado analítico como se indica en la Figura 60. La estructura hipotética promedio para los saturados de los crudos mejorados con catalizadores minerales será similar a la del hierro de grado analítico, sólo que con un menor número de carbonos alifáticos en su cadena principal acorde a su contenido de metal activo y cuyo número se

muestra en la Tabla 31.

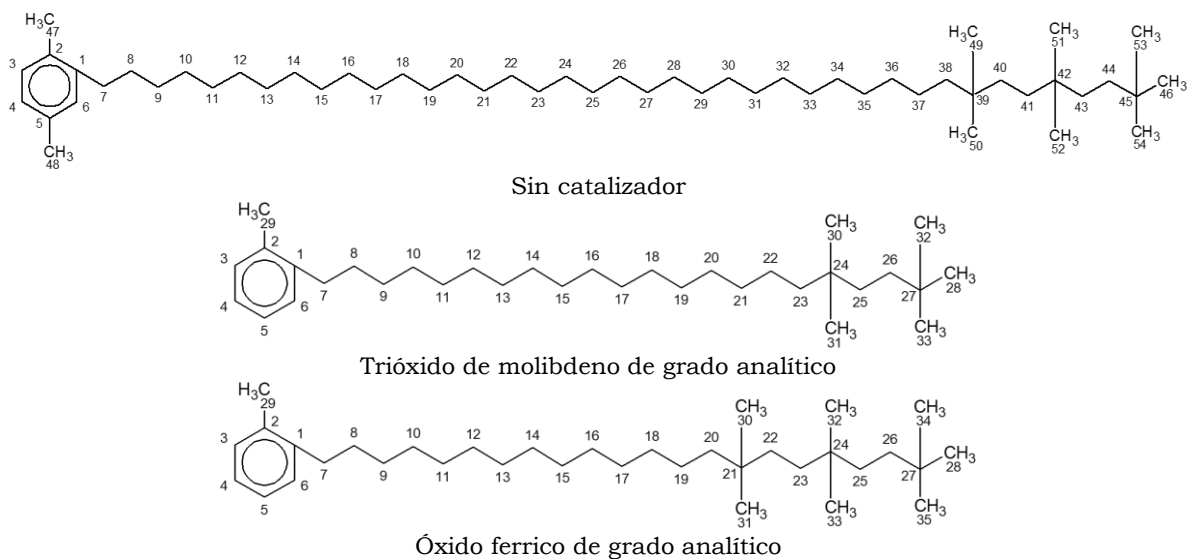


Figura 60. Estructuras hipotéticas promedio para los saturados de los crudos mejorados, en función del tipo de catalizador.

5.3.3. Aromáticos

Las propiedades de flujo de la fracción de aromáticos del crudo pesado y sus crudos mejorados en función del tipo y cantidad de metal activo en el catalizador se indican en la Tabla 32 y en la Figura 61 respectivamente. La reducción del contenido de aromáticos (Figura 54) y también el mejoramiento de las propiedades de flujo de esta fracción son en parte responsables de la reducción de las propiedades de flujo de los maltenos y de los crudos mejorados. El aumento de la gravedad API y la reducción de la viscosidad es significativa con respecto al crudo pesado siendo proporcionales a la capacidad de hidrogenación del catalizador. Sin embargo, las diferencias entre las propiedades de flujo de la fracción de aromáticos de los crudos mejorados sin catalizador y con catalizador no son tan significativas, lo cual se debe a que tienen una naturaleza química similar.

Tabla 32. Propiedades de flujo de la fracción de aromáticos del crudo pesado.

Propiedad	Valor
Gravedad API	8.60
Viscosidad a 37.8°C, cSt	605

La fracción de aromáticos del crudo pesado se caracteriza por su alto contenido de nitrógeno, oxígeno y azufre, siendo junto con las resinas las responsables del alto contenido de heteroátomos de los maltenos del crudo

pesado (Tabla 33). Igualmente, esta fracción debido a su naturaleza aromática tiene la más baja relación H/C de las fracciones SAR del crudo pesado.

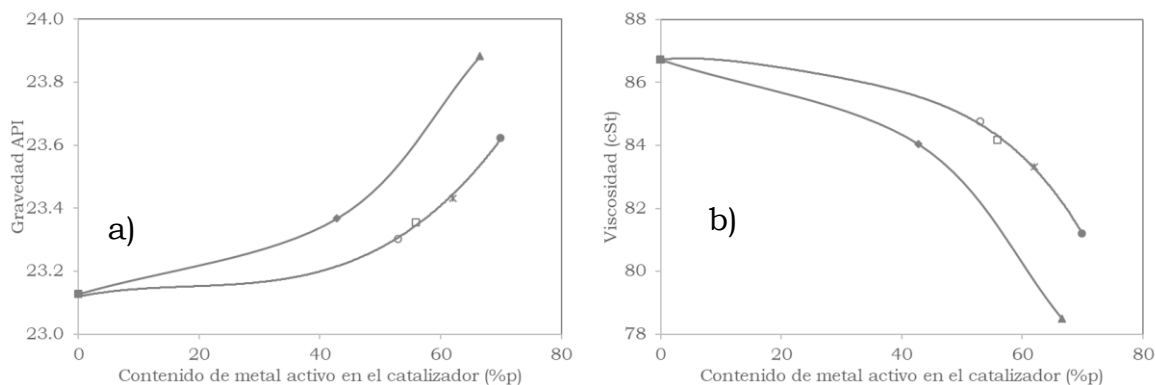


Figura 61. Gravedad API (a) y viscosidad a 37.8°C (b) de la fracción de aromáticos. (■) Sin catalizador, (♦) Molibdenita, (▲) MoO₃ de grado analítico, (○) Hematita B, (□) Magnetita, (✱) Hematita A, (●) Fe₂O₃ de grado analítico.

Tabla 33. Análisis elemental de la fracción de aromáticos.

Crudo	Carbono	Hidrógeno	Oxígeno	Nitrógeno	Azufre	H/C
Crudo pesado	81.55	8.03	4.37	0.87	5.18	1.173
Sin catalizador	76.96	12.3	4.98	0.85	4.91	1.904
MoO ₃ Analítico	77.43	11.3	4.56	0.7	6.01	1.739
Fe ₂ O ₃ Analítico	77.43	11.3	4.56	0.7	6.01	1.739
Molibdenita	76.47	11.67	4.79	0.99	6.08	1.819
Hematita A	77.59	10.89	4.46	0.95	6.11	1.672
Hematita B	77.44	10.92	4.43	0.9	6.31	1.680
Magnetita	77.61	11.25	4.46	0.7	5.98	1.727

En el caso de los aromáticos de los crudos mejorados sin catalizador, estos tienen el más bajo contenido de heteroátomos y la mayor relación H/C en comparación con los aromáticos del crudo pesado y sus crudos mejorados con catalizador (Tabla 33). Esto se debe a que la fracción de aromáticos de los crudos pesados durante la hidrodeseintegración térmica no catalítica, especialmente los compuestos aromáticos de mayor peso molecular de esta fracción, aromaticidad y contenido de heteroátomos sufren reacciones de descomposición térmica y condensación durante la hidrodeseintegración no catalítica convirtiéndose en compuestos más livianos (parte alifática) y más pesados (parte aromática).

Por su parte, los crudos mejorados con catalizador tienen una mayor cantidad de heteroátomos y una menor relación de H/C que los aromáticos del crudo pesado y el crudo mejorado sin catalizador (Tabla 33). Los cambios en su composición elemental son debidos al aumento de la fracción de

aromáticos (Figura 54) provenientes de las fracciones más pesadas y con mayor contenido de heteroátomos (resinas y asfaltenos) puesto que los catalizadores con mayor capacidad de hidrogenación dan menores relaciones H/C, lo cual implica un aumento de la aromaticidad.

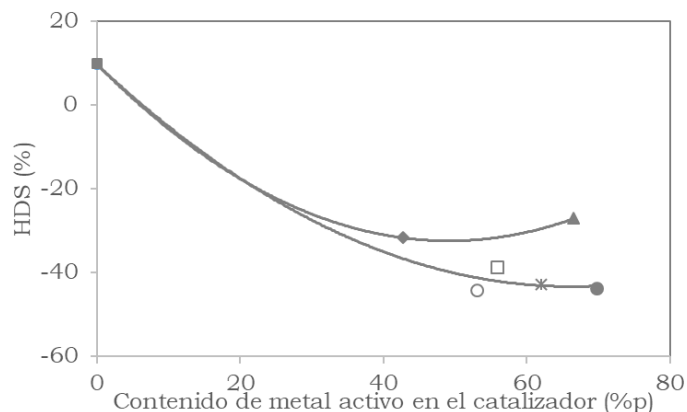


Figura 62. Hidrodesulfuración (HDS) de la fracción de aromáticos de los crudos mejorados. (■) Sin catalizador, (♦) Molibdenita, (▲) MoO₃ de grado analítico, (○) Hematita B, (□) Magnetita, (✱) Hematita A, (●) Fe₂O₃ de grado analítico.

La reducción del contenido de azufre en la fracción de aromáticos de los crudos mejorados sin catalizador es causada también por la reducción de la fracción de aromáticos (Figura 62). El incremento del contenido de azufre en la fracción de aromáticos de los crudos mejorados con catalizador se debe al aumento en la fracción de aromáticos (Figura 54) debido a la hidrodesintegración de anillos aromáticos de fracciones más pesadas. Esto quiere decir que la fracción de aromáticos no es la responsable de la reducción del contenido de azufre en la fracción de los maltenos producidos durante la hidrodesintegración en fase dispersa con los catalizadores estudiados. Esto también sugiere que el azufre contenido en esta fracción está unido a anillos aromáticos, puesto que la hidrodesulfuración de estos compuestos es difícil de realizar a bajas condiciones de severidad.

La fracción de aromáticos del crudo pesado tiene un peso molecular promedio más alto que los saturados del crudo pesado ($M_w=1146.8$ g/mol) y está formada por compuestos químicamente muy similares como lo indica su índice de polidispersidad (PDI=1.46). La fracción de aromáticos del crudo mejorado sin catalizador tiene un peso molecular promedio muy similar al del crudo pesados y con base a su alta relación H/C, se puede deducir que estaría formada por compuestos de anillos aromáticos unidos a cadenas alifáticas de gran longitud (Figura 63). Su índice de polidispersidad (PDI)

muestra que la fracción de aromáticos del crudo mejorado sin catalizador es una mezcla de compuestos aromáticos de naturaleza química muy similar, la cual debido a que es difícil la hidrogenación de anillos aromáticos por hidrogenación no catalítica, se producen por la reducción de la longitud de las cadenas alifáticas (Figura 63).

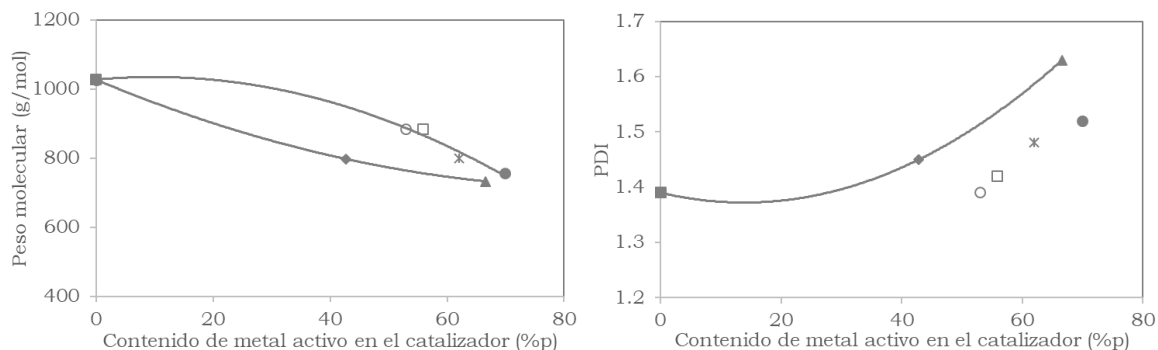


Figura 63. Peso molecular promedio en peso e índice de polidispersidad (PDI) de la fracción aromática de los crudos mejorados. (■) Sin catalizador, (♦) Molibdenita, (▲) MoO₃ de grado analítico, (○) Hematita B, (□) Magnetita, (✱) Hematita A, (●) Fe₂O₃ de grado analítico.

De otro lado, la fracción de aromáticos de los crudos mejorados con catalizador muestra una reducción significativa del peso molecular promedio en comparación con el crudo pesado y el crudo mejorado sin catalizador, disminuyendo de acuerdo como aumenta la capacidad de hidrogenación del catalizador, es decir, es mucho menor con catalizadores de molibdeno y a medida que aumenta el contenido de metal activo en el catalizador (Figura 63). La baja relación H/C y el bajo peso molecular de la fracción de aromáticos sin catalizador indicaría que está formada por compuestos de anillos aromáticos unidos a cadenas alifáticas de menor longitud a la presente en el crudo pesado y el crudo mejorado sin catalizador. El índice de polidispersidad de los crudos mejorados con catalizador aumenta ligeramente con la capacidad de hidrogenación del catalizador, lo cual indica la formación de compuestos de mayor aromaticidad durante la hidrogenación en fase dispersa provenientes de fracciones más pesadas (Figura 63).

La fracción de aromáticos del crudo pesado es una mezcla de compuestos aromáticos con anillos sustituidos como lo demuestra su espectro infrarrojo con bandas de absorción a 1602, 1456, 814, 765, 750 cm⁻¹ (Figura 64). Sin embargo, la intensidad de estos picos de absorción se incrementa y por tanto la aromaticidad de los crudos mejorados conforme lo hace la cantidad de metal activo en el catalizador y dependen del tipo de metal activo (Mo>Fe).

Esto significaría que los catalizadores de molibdeno, así como una mayor cantidad de metal activo permite una reducción de los anillos aromáticos de las fracciones más pesadas vía hidrogenólisis.

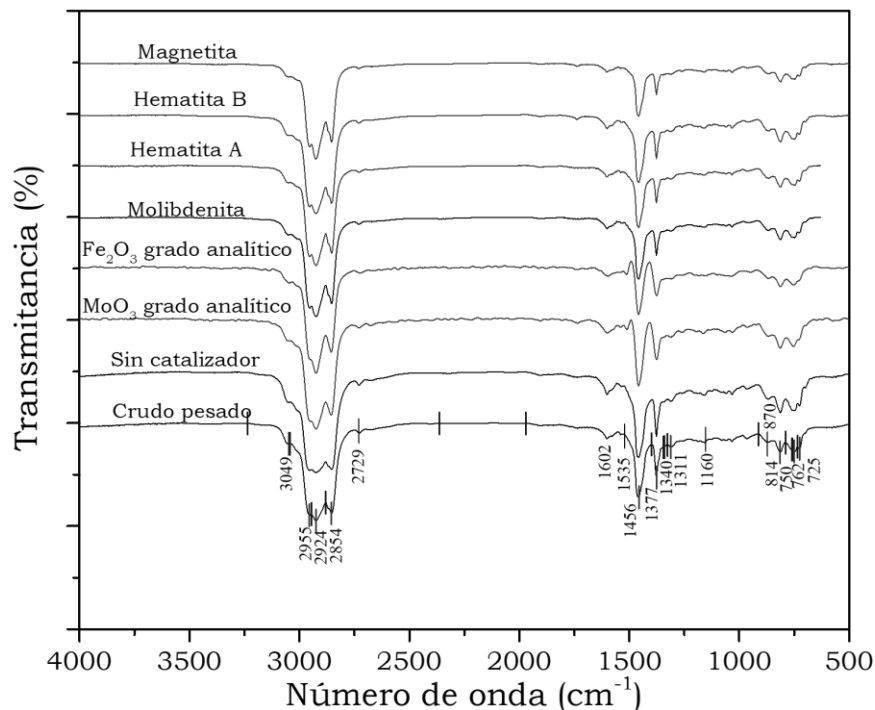


Figura 64. Espectrometría infrarroja de la fracción de aromáticos.

De acuerdo a la Figura 64, tanto las fracciones aromáticas del crudo pesado como las de sus crudos mejorados tienen cadenas alifáticas enlazadas a los anillos aromáticos como lo muestra la presencia de bandas de absorción en 2955, 2924, 2854, 1377 y 725 cm⁻¹ (Figura 64). Los picos de absorción de la parte de alifática se hacen de menor intensidad conforme la capacidad de los catalizadores aumenta, lo cual significa, hay una posible reducción en la longitud y contenido de carbonos alifáticos en la fracción de aromáticos. De esta forma, el crudo pesado y los crudos mejorados sin catalizador tienen compuestos aromáticos con las cadenas más largas y por ende una menor aromaticidad.

Tanto el crudo pesado como sus crudos mejorados presentan picos de absorción en el espectro infrarrojo a 2729, 1310 y 1160 cm⁻¹, característicos de los enlaces C-H, O-H y C-O, que corresponden a los aldehídos y alcoholes terciarios respectivamente. También hay picos característicos de las anilinas a 1535, 1340, 870 cm⁻¹. Las bandas de absorción de compuestos nitrogenados y oxigenados son más fuertes en aromáticos de los crudos

mejorados y acorde a los balances de masa, así como al análisis elemental se puede inferir que esta clase de grupos funcionales se incrementa proporcionalmente a la capacidad de hidrogenación de los catalizadores usados probablemente a causa de la reducción de las cadenas alifáticas. Esto indica que los compuestos de esta fracción provienen de la hidrodesintegración de fracciones más pesadas y que los catalizadores empleados a las condiciones de operación no tienen una gran capacidad para reducir el contenido de oxígeno en la fracción aromática. Finalmente, la ausencia de picos de absorción de los enlaces H-S no puede observarse puesto que para que este absorba en el espectro infrarrojo se requiere una alta concentración de azufre en la muestra (Pasto, Johnson, R. Areal, & Ramagosa, 1981).

Los resultados de RMN ^1H y ^{13}C para el crudo pesado y sus crudos mejorados se muestran en la Tabla 34. El crudo pesado tiene un alto contenido de carbonos alifáticos y un mayor contenido de carbonos aromáticos, por lo cual esta fracción está formada por al menos dos anillos aromáticos condensados unidos a cadenas alifáticas de no más de 6 carbonos de longitud. La fracción de saturados del crudo pesado presenta una baja aromaticidad en comparación con sus crudos mejorados.

Tabla 34. Parámetros estructurales por RMN ^1H y RMN ^{13}C para la fracción de aromáticos.

Parámetro estructural	Crudo pesado	Sin catalizador	MoO ₃ Analítico	Fe ₂ O ₃ Analítico	Molibdenita	Hematita A	Hematita B	Magnetita
RMN ^1H								
H _{ar}	0.0656	0.0836	0.1229	0.1001	0.1127	0.1229	0.0986	0.0887
H _a	0.1513	0.1885	0.2144	0.2148	0.2237	0.2144	0.2135	0.2017
H _{da}	0.7831	0.7279	0.6627	0.6852	0.6636	0.6627	0.6879	0.7096
H _{al}	0.9344	0.9164	0.8771	0.9	0.8873	0.8771	0.9014	0.9113
C _{ar}	0.2095	0.2892	0.3786	0.3591	0.3932	0.3786	0.3872	0.3963
C _{al}	0.7905	0.7108	0.6214	0.6409	0.6068	0.6214	0.6128	0.6037
RMN ^{13}C								
N.º C _{al}	113.37	93.24	67.94	69.58	90.67	69.3	88	87
N.º C _{al/c}	6.18	4.86	3.89	4.19	3.97	4.09	4.66	4.52
N.º C _{ar}	18.77	20.8	18.65	18.96	21.43	21.11	23.84	24.35
N.º C _{armp}	18.2	19.02	20.88	18.81	20.19	18.28	18.68	18.35
N.º A _{ar}	1.88	1.89	2.43	2.57	2.62	2.46	2.69	2.5
N.º S _{aar}	10.24	10.52	11.21	8.07	10.67	8.47	8.56	8.88
N.º H _{al}	113.37	93.24	67.94	69.58	90.67	69.3	88	87
N.º C _#	13.64	11.24	6.33	6.67	10.95	9.25	8.17	8.36
F _A	0.21	0.29	0.4	0.36	0.39	0.38	0.4	0.4

H_{ar}: Fracción de hidrógenos aromáticos, H_a: Fracción de hidrógenos alfa, H_{da}: Fracción de hidrógenos diferentes de alfa, H_{al}: Fracción de hidrógenos alifáticos, C_{ar}: Fracción de carbonos aromáticos, C_{al}: Fracción de carbonos alifáticos, N.º C_{al}: Número de carbonos alifáticos, N.º C_{al/c}: Número de carbonos alifáticos por cadena, N.º C_{ar}: Número de carbonos aromáticos, N.º C_{armp}: Número de carbonos aromáticos no puenteados, N.º A_{ar}: Número de anillos aromáticos, N.º S_{aar}: Número de sustituyentes alquilo en los carbonos aromáticos, N.º H_{al}: Número de hidrógenos alifáticos, N.º C_#: Número de carbonos cuaternarios internos, puentes de metileno y grupos biarilo, F_A: Factor de aromaticidad.

Los crudos mejorados tienen una menor cantidad de carbonos alifáticos en comparación con el crudo pesado y presentan un incremento en su número de carbonos aromáticos que es proporcional a la capacidad de hidrogenación que posee el catalizador. A mayor capacidad de hidrogenación, los anillos aromáticos de las fracciones más pesadas son hidrogenados pasando a ser parte de la fracción de aromáticos. La fracción de aromáticos de los crudos mejorados con catalizador presentan una reducción de los carbonos diferentes a alfa, produciéndose una reducción en la longitud de las cadenas alifáticas en comparación con los crudos pesados y el crudo mejorado sin catalizador. Debido a que ocurren reacciones de hidrogenación de los anillos poliaromáticos aromáticos de las fracciones más pesadas, ellos pueden ser descompuestos por hidrogenación en fase dispersa vía radicales libres, incrementando la fracción de aromáticos.

Por ello, los crudos mejorados con catalizador, tienen una estructura promedio de dos a tres anillos aromáticos unidos a cadenas alifática de no más de 4 carbonos alifáticos que depende de la capacidad de hidrogenación del catalizador. Debido a la reducción de su contenido de carbonos alifáticos, la fracción de aromáticos de los crudos mejorados con catalizador presenta una mayor aromaticidad.

5.3.4. Resinas

La densidad y la viscosidad de las resinas del crudo pesado y de sus crudos mejorados en función del contenido de metal activo y tipo de catalizador empleado se muestran en la Tabla 35 y en la Figura 65. Comparado con el crudo pesado, las resinas de los crudos mejorados sufren un gran mejoramiento en sus propiedades de flujo cuando se usan catalizadores de grado analítico o de molibdeno. Junto con la reducción de estas fracciones durante la hidrogenación en fase dispersa con los catalizadores dispersos de molibdeno explica las diferencias en las propiedades de flujo de lo con los catalizadores de grado mineral de hierro.

Tabla 35. Propiedades de flujo de la fracción de resinas del crudo pesado.

Propiedad	Valor
Gravedad API	-0.48
Viscosidad a 37.8°C, cSt	2055
Pesos moleculares promedio	
En peso (Mw), g/mol	1993.3
En número (Mn), g/mol	939.31
Índice de polidispersidad (PDI)	2.12

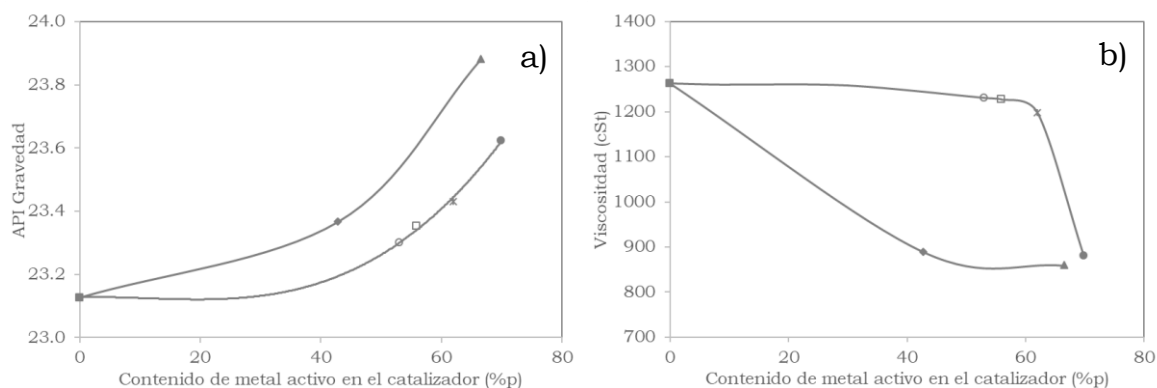


Figura 65. Densidad (a) y viscosidad a 37.8°C (b) de las resinas de los crudos mejorados. (■) Sin catalizador, (♦) Molibdenita, (▲) MoO₃ de grado analítico, (◊) Hematita B, (◻) Magnetita, (✱) Hematita A, (●) Fe₂O₃ de grado analítico.

La composición elemental de la fracción de aromáticos y en especial de las resinas son las responsables del contenido de heteroátomos en los maltenos del crudo pesado y sus crudos mejorados (Tabla 36). En el caso del crudo, es de destacar que la relación H/C de la fracción de resinas es mayor a la de la fracción de aromáticos, lo cual sólo es posible si la fracción de resinas tiene un alto número de carbonos alifáticos y un mayor número de cadenas alifáticas.

Tabla 36. Análisis elemental (%p) de las resinas

Crudo	Carbono	Hidrógeno	Oxígeno	Nitrógeno	Azufre	H/C
Crudo pesado	82.49	9.90	0.42	0.54	6.65	1.430
Sin catalizador	83.43	10.10	0.39	0.50	5.58	1.443
MoO ₃ Analítico	82.14	10.98	0.34	0.42	6.12	1.593
Fe ₂ O ₃ Analítico	82.25	10.80	0.35	0.42	6.18	1.565
Molibdenita	82.30	10.42	0.37	0.43	6.48	1.509
Hematita A	82.24	10.50	0.4	0.47	6.39	1.521
Hematita B	82.41	10.29	0.41	0.48	6.41	1.488
Magnetita	82.23	10.56	0.39	0.45	6.37	1.530

Aunque en el análisis elemental, las resinas del crudo y sus crudos mejorados tienen una composición similar, durante la hidrodesintegración sin y con los catalizadores estudiados hay una reducción importante del contenido de heteroátomos en la fracción de resinas debido a la reducción en de la cantidad que sufre esta fracción, siendo proporcional nuevamente a la capacidad de hidrogenación del catalizador.

Las resinas de los crudos mejorados sin catalizador tienen una relación H/C similar a la del crudo pesado debido a la baja hidrogenación que ocurre durante la hidrodesintegración catalítica. Sin embargo, la relación H/C en

la fracción aromática en los crudos mejorados con catalizador se incrementa conforme lo hace su capacidad de hidrogenación, siendo más alta en los catalizadores de molibdeno que en los catalizadores de hierro y aumenta con el contenido de metal activo en el catalizador. Debido a esto se puede concluir que el aumento en la relación H/C en los maltenos de los crudos hidrotratados se deben al aumento de la relación H/C en sus fracciones de saturados y de resinas.

La hidrodesulfuración de los maltenos de los crudos mejorados se debe a la casi exclusivamente a la reducción del contenido de azufre en la fracción de resinas (Figura 66). La HDS se incrementa con el contenido de metal en el catalizador, pero en este caso, las resinas de los crudos mejorados con catalizadores de hierro tienen un menor contenido de azufre que las resinas de los crudos mejorado con molibdeno. Esto no quiere decir que los catalizadores de hierro tengan mejor capacidad de hidrodesulfuración, sino que durante la hidrodesintegración en fase dispersa con molibdeno hay una mayor conversión de asfaltenos hacia resinas debido a la hidrogenólisis de anillos aromáticos condensados, los cuales poseen un alto contenido de azufre. En el caso de los crudos mejorados sin catalizador, la remoción de azufre es debida a que durante la hidrodesintegración no catalítica, las resinas con alto contenido de azufre se convierten en fracciones más livianas.

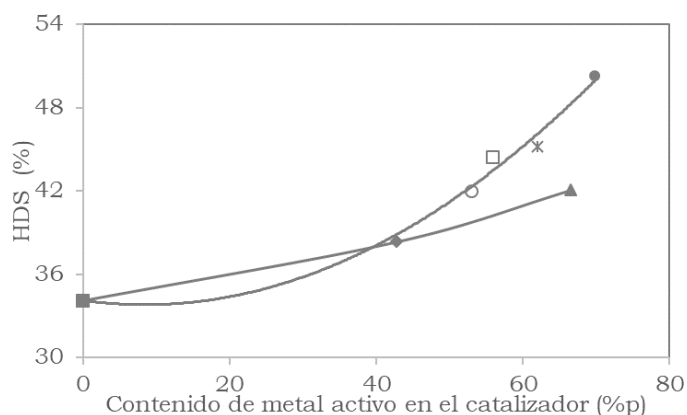


Figura 66. Hidrodesulfuración de las resinas de los crudos mejorados. (■) Sin catalizador, (♦) Molibdenita, (▲) MoO₃ de grado analítico, (○) Hematita B, (□) Magnetita, (*) Hematita A, (●) Fe₂O₃ de grado analítico.

Las resinas de los crudos mejorados con catalizador tienen una gran reducción en el peso molecular comparados con el crudo pesado (Tabla 35) y los crudos mejorados sin catalizador (Figura 67). De nuevo esta reducción del peso molecular es proporcional al contenido de metal activo en el

catalizador y al tipo de catalizador (Mo>Fe), es decir, conforme la capacidad de hidrogenación del catalizador aumenta. Sin embargo, el índice de polidispersidad de las resinas de los crudos mejorados con catalizador es más baja que la del crudo pesado y se incrementa conforme la capacidad de hidrogenación del catalizador. En la hidrodesintegración sin catalizador, el rompimiento térmico de la parte alifática de las moléculas de la fracción resinas produce compuestos cada vez más aromáticos y químicamente más similares. En cambio, durante la hidrodesintegración en fase dispersa, además de la reducción de las cadenas alifáticas, hay hidrogenólisis de anillos aromáticos condensados tanto de la fracción de resinas como de los asfaltenos, lo cual produce una distribución más heterogénea de compuestos en la fracción de las resinas de los crudos mejorados con catalizador que aumenta a medida que lo hace la capacidad de hidrogenación del catalizador.

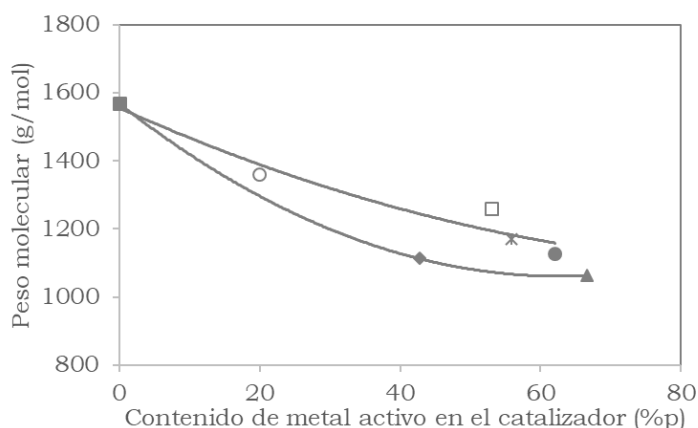


Figura 67. Peso molecular promedio en peso e índice de polidispersidad (PDI) para las resinas de los crudos mejorados. (■) Sin catalizador, (♦) Molibdenita, (▲) MoO₃ de grado analítico, (○) Hematita B, (□) Magnetita, (✱) Hematita A, (●) Fe₂O₃ de grado analítico.

Las resinas del crudo pesado y sus crudos mejorados tienen picos de absorción en el espectro de 2924, 2854, 1458 cm⁻¹ característicos de los enlaces CH₃ y CH₂, así como en 1377 y 729 cm⁻¹ correspondientes a CH₃ y CH₂ respectivamente, lo que indica la presencia de cadenas alifáticas (Figura 68). Igualmente presenta picos de absorción en 3024, 1495 y 1065 cm⁻¹ relacionados con la presencia de grupos funcionales aromáticos. No se observa un cambio apreciable en la intensidad de los picos de los espectros infrarrojo de las resinas del crudo pesado y sus crudos mejorados sin catalizador, por lo que la presencia de grupos funcionales alifáticos y aromáticos es fuerte en todas estas fracciones.

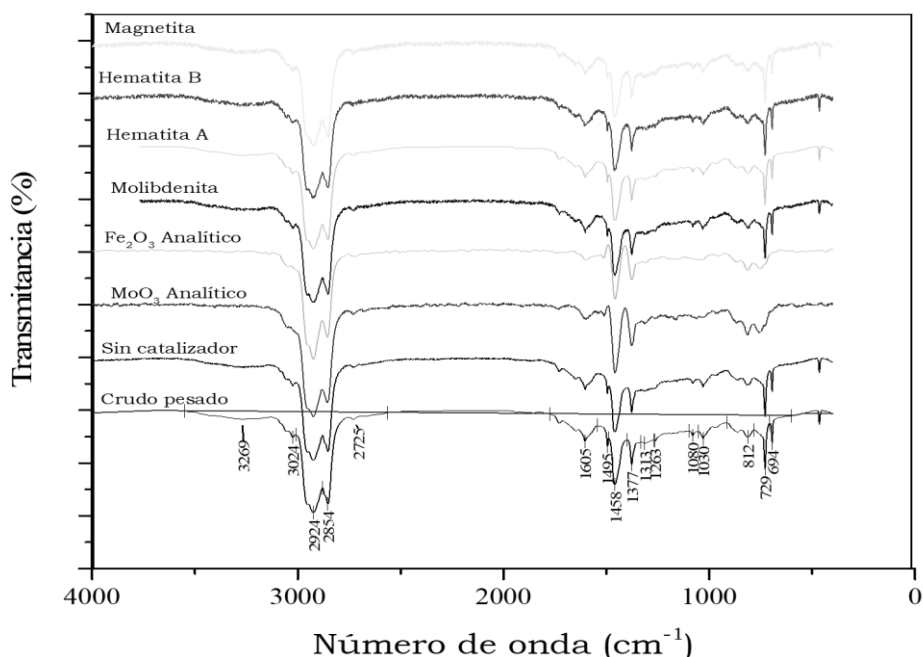


Figura 68. Espectros de infrarrojo de las resinas.

Como se observa en la Figura 68, tanto el crudo pesado como sus crudos mejorados tienen picos de absorción en el espectro infrarrojo de 2725, 1313 y 1080 cm^{-1} correspondientes a los enlaces C-H, O-H y C-O de aldehídos y alcoholes. Los demás picos del espectro infrarrojo pueden pertenecer a grupos funcionales con oxígeno y nitrógeno, pero debido a la alta presencia de grupos funcionales aromáticos y alifáticos no se pueden identificar con precisión. (Pasto et al., 1981)

Los resultados de RMN ¹H y ¹³C para las resinas del crudo pesado y sus crudos mejorados se muestran en la Tabla 37. De acuerdo a esos resultados las resinas del crudo pesado tendrían una estructura promedio formada por un núcleo aromático de 6 anillos unido a cadenas alifáticas con no más de 5 carbonos alifáticos, para un total de 88 carbonos alifáticos.

En la hidrodesintegración térmica, las resinas del crudo pesado no pierden su núcleo aromático, pero sí disminuyen su número de carbonos alifáticos, reduciendo ligeramente la longitud de sus cadenas. En cambio, durante la hidrodesintegración en fase dispersa, hay una reducción en la estructura promedio de las resinas, reduciéndose el número de carbonos aromáticos y alifáticos, por ende, disminuye el número de anillos aromáticos, así como la longitud de las cadenas alifáticas (Tabla 33). El núcleo aromático promedio de las resinas de los crudos mejorados con catalizador es de 5 anillos

aromáticos condensados, difiriendo únicamente en la cantidad total y número de carbonos alifáticos por cadena, que dependiendo de la capacidad de hidrogenación del catalizador puede ser menor. Entonces, el catalizador puede romper anillos aromáticos tanto de la fracción de resinas como de los asfaltenos y esto trae consigo una mayor reducción del contenido de carbono alifático a través de los mecanismos de desintegración térmica.

Tabla 37. RMN ¹H y RMN ¹³C de las resinas.

Parámetro estructural	Crudo pesado	Sin catalizador	MoO ₃ Analítico	Fe ₂ O ₃ Analítico	Molibdenita	Hematita A	Hematita B	Magnetita
RMN ¹ H								
H _{ar}	0.1151	0.1446	0.1674	0.166	0.1661	0.1274	0.1306	0.1368
H _α	0.2006	0.2151	0.245	0.244	0.2295	0.2503	0.2477	0.24
H _{δα}	0.6843	0.6403	0.5876	0.59	0.6045	0.6223	0.6217	0.6231
H _{al}	0.8849	0.8554	0.8326	0.834	0.834	0.8093	0.8694	0.8631
C _{ar}	0.3382	0.4168	0.4624	0.4672	0.4823	0.4755	0.4465	0.4513
C _{al}	0.6618	0.5832	0.5376	0.5328	0.5177	0.5245	0.5535	0.5487
RMN ¹³ C								
N.º C _{al}	87.72	63.56	37.42	40.91	43.12	48.66	51.71	49.44
N.º C _{al/c}	4.41	3.98	3.39	3.42	3.63	3.23	3.44	3.6
N.º C _{ar}	44.83	45.43	36.37	37.81	40.02	46.38	50.73	48.17
N.º C _{armp}	35.67	36.39	28.54	29.98	34.38	31.72	28.94	27.88
N.º A _{ar}	5.85	5.82	4.83	4.92	4.9	5.03	5.19	5.17
N.º S _{aar}	19.89	15.98	12.47	12.62	14.23	11.57	14.59	13.53
N.º H _{al}	121.35	120.73	86.72	87.22	101.19	85.5	92.02	90.55
N.º C _#	20.51	21.36	15.88	16.14	14.59	6.71	10.34	9.74
F _A	0.34	0.42	0.49	0.48	0.48	0.49	0.50	0.49

H_{ar}: Fracción de hidrógenos aromáticos, H_α: Fracción de hidrógenos alfa, H_{δα}: Fracción de hidrógenos diferentes de alfa, H_{al}: Fracción de hidrógenos alifáticos, C_{ar}: Fracción de carbonos aromáticos, C_{al}: Fracción de carbonos alifáticos, N.º C_{al}: Número de carbonos alifáticos, N.º C_{al/c}: Número de carbonos alifáticos por cadena, N.º C_{ar}: Número de carbonos aromáticos, N.º C_{armp}: Número de carbonos aromáticos no puenteados, N.º A_{ar}: Número de anillos aromáticos, N.º S_{aar}: Número de sustituyentes alquilo en los carbonos aromáticos, N.º H_{al}: Número de hidrógenos alifáticos, N.º C_#: Número de carbonos cuaternarios internos, puentes de metileno y grupos biarilo, F_A: Factor de aromaticidad.

5.4. Conclusiones

Las siguientes conclusiones pueden hacerse a partir del análisis SARA de los crudos mejorados a bajas condiciones de severidad:

- Las propiedades de flujo de los maltenos de los crudos mejorados son debidas al incremento en las fracciones de saturados y aromáticos debidas a la reducción de las fracciones de resinas, así como al mejoramiento de las propiedades de esta última fracción.
- La densidad y viscosidad de las fracciones SAR de los crudos mejorados depende de la capacidad de hidrogenación del catalizador. Sin embargo, las diferencias entre las propiedades de flujo en las fracciones de saturados y aromáticos de los crudos mejorados sin catalizador y con

catalizador son muy pequeñas porque estas fracciones están formadas por sustancias químicamente similares difíciles de hidrodeseintegrar a bajas condiciones de severidad. En el caso de las resinas, el mejoramiento de las propiedades de flujo es significativa porque al estar conformada por compuestos de alto peso molecular son más fáciles de mediante hidrodeseintegración en fase dispersa.

- Los cambios en las propiedades de flujo de las fracciones SAR después de la hidrodeseintegración se deben al cambio en la relación H/C. En el caso de los saturados y resinas, esta relación se incrementa durante la hidrodeseintegración en fase dispersa debido a la reducción del peso molecular y de la longitud de las cadenas alifáticas, así como por la reducción de los anillos aromáticos. Mientras que en los aromáticos esta fracción disminuye a causa de la gran reducción de la longitud de las cadenas alifáticas y a que se conserva prácticamente el mismo número de carbonos aromáticos.
- El contenido de heteroátomos en el crudo pesado y sus crudos mejorados de los maltenos se encuentra principalmente en la fracción de aromáticos y resinas. Sin embargo, la reducción del contenido de heteroátomos en los maltenos se debe principalmente a la disminución de la fracción de resinas y su contenido de heteroátomos. El nitrógeno, oxígeno y azufre de las fracciones SAR se encuentra unido posiblemente a carbonos aromáticos siendo difícil su remoción mediante hidrodeseintegración térmica o en fase dispersa a bajas condiciones de severidad.

5.5. Publicación

El producto de este trabajo de investigación está en revisión por parte de la revista Energy & Fuel y se titula: “Partial Slurry-Phase Hydrocracking of Heavy Crude Oil: Changes in the SAR Fractions”

CONCLUSIONES GENERALES

La hidrodesintegración en fase dispersa del crudo pesado (12.71 °API y 6110 cSt a 37.7°C) a condiciones de severidad bajas con catalizadores de grado analítico (MoO_3 y Fe_2O_3) y mineral (molibdenita, hematita A, hematita B y magnetita) a bajas condiciones de severidad (3.9 MPa, 380°C, 5000 ppm de metal activo y 4 horas de reacción) permite obtener crudos mejorados con las propiedades requeridas para su transporte por oleoductos (gravedad API>16 y viscosidad < 250 cSt@37.8°C). El uso de catalizador es esencial puesto que la hidrodesintegración térmica a las condiciones estudiadas no permite obtener crudos mejorados con las propiedades adecuadas para su transporte por tubería y adicionalmente produce cantidades significativas de coque y gas.

Las propiedades de los crudos mejorados obtenidos mediante hidrodesintegración en fase dispersa con los diferentes catalizadores estudiados son el resultado de las reacciones de desintegración térmica, hidrogenación e hidrogenólisis, que sufren las fracciones de mayor peso molecular del crudo pesado (gasóleo y residuo pesado) hacia fracciones de destilación más livianas. El grado de conversión de estas fracciones en la hidrodesintegración en fase dispersa depende de la temperatura, pero en especial del tipo (Mo>Fe) y son proporcionales al contenido de metal activo del catalizador.

Los crudos mejorados mediante hidrodesintegración en fase dispersa poseen un contenido similar de asfaltenos que el crudo pesado, pero presentan menores contenidos de resinas y mayores contenidos de saturados y aromáticos. Esta composición de los crudos mejorados junto con la reducción del peso molecular y aromaticidad de las fracciones SARA son responsables de sus mejores propiedades de flujo. Tanto la distribución como las propiedades de las fracciones SARA dependen del tipo (Mo>Fe) y son proporcionales al contenido de metal activo.

Los catalizadores minerales con altos contenidos de hierro serían los más indicados para los procesos hidrodesintegración en fase dispersa a condiciones de severidad baja porque producen crudos mejorados con propiedades adecuadas para su transporte por oleoducto, pero además estos minerales poseen un menor costo y mayor disponibilidad en México que los catalizadores ricos en molibdeno.

RECOMENDACIONES GENERALES

Con el fin de continuar la comprensión de las reacciones químicas que tienen lugar y efectuar el diseño conceptual del proceso de hidrodesintegración en fase dispersa con catalizadores minerales de crudos pesados se sugiere:

- Desarrollar modelos cinéticos para la hidrodesintegración en fase dispersa en función del tipo de catalizador mineral.
- Efectuar la caracterización de las fracciones SARA en función de las condiciones de operación, en especial de la temperatura con el objetivo de proponer un mecanismo de reacción para la hidrodesintegración en fase dispersa con catalizadores minerales.
- Estudiar la recuperación y reuso del catalizador gastado en la hidrodesintegración en fase dispersa con los catalizadores minerales.
- Realizar estudios de hidrodesintegración en fase dispersa con los catalizadores minerales y el crudo pesado en operación continua usando reactores tubulares.
- Investigar el efecto de la adición de minerales ricos en sílice y alúmina en la hidrodesintegración en fase dispersa con minerales a fin de favorecer las reacciones de desintegración térmica a bajas condiciones de severidad.
- Analizar la posibilidad de usar vapor o gas natural como fuente directa de hidrógeno en el proceso de hidrodesintegración en fase dispersa con catalizadores minerales

REFERENCIAS

- Acevedo, S., Méndez, B., Rojas, A., Layrisse, I., & Rivas, H. (1985). Asphaltenes and resins from the Orinoco basin. *Fuel*, 64(12), 1741–1747.
- Al-Marshed, A., Hart, A., Leeke, G., Greaves, M., & Wood, J. (2015). Effectiveness of Different Transition Metal Dispersed Catalysts for In Situ Heavy Oil Upgrading. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 54(43), 10645–10655.
- Alboudwarej, H., Akbarzadeh, K., Beck, J., Svrcek, W. Y., & Yarranton, H. W. (2003). Regular solution model for asphaltene precipitation from bitumens and solvents. *AIChE Journal*, 49(11), 2948–2956.
- Alexandri, R., Guerrero, L. E., Rodríguez, F., Ubaldo, A. de los Á., & Ramos, A. L. (2016). *Prospectiva del Petróleo Crudo y Petrolíferos: 2016-2030. Informe de la Secretaría de Energía de los Estados Unidos Mexicanos*. Ciudad de México.
- AlHumaidan, F. S., Hauser, A., Rana, M. S., Lababidi, H. M. S., & Behbehani, M. (2015). Changes in asphaltene structure during thermal cracking of residual oils: XRD study. *Fuel*, 150, 558–564.
- Ancheyta, J. (2011). *Modeling and simulation of catalytic reactors for petroleum refining*. Hoboken, New Jersey: John Wiley & Sons, Inc.
- Ancheyta, J. (2013). *Modeling of processes and reactors for upgrading of heavy petroleum*. Boca de Raton: CRC Press, Taylor and Francis Group.
- Ancheyta, J., & Speight, J. (2007). *Hydroprocessing of heavy oils and residua*. Boca Raton: Taylor & Francis Group.
- Ancheyta, J., & Speight, J. G. (2007). *Hydroprocessing of heavy oils and residua*. CRC Press.
- Ancheyta, J., Trejo, F., & Rana, M. (2009). *Asphaltenes: Chemical Transformation during Hydroprocessing of Heavy Oils*. Boca Raton: CRC Press, Taylor and Francis Group.
- Andersen, S. I., & Birdi, K. S. (1991). Aggregation of asphaltenes as determined by calorimetry. *Journal of Colloid and Interface Science*, 142(2), 497–502.
- Andersen, S. I., Rio, J. M. del, Khvostitchenko, D., Sarmad, S., & Lira-Galeana, C. (2001). Interaction and Solubilization of Water by Petroleum Asphaltenes in Organic Solution. *Lagmuir*, 17(2), 307–313.
- Andersen, S. I., & Speight, J. G. (2001). PETROLEUM RESINS: SEPARATION, CHARACTER, AND ROLE IN PETROLEUM. *Petroleum Science and Technology*, 19(1–2), 1–34.
- Angeles, M. J., Leyva, C., Ancheyta, J., & Ramírez, S. (2014). A review of experimental procedures for heavy oil hydrocracking with dispersed catalyst. *Catalysis Today*, 220–222, 274–294.
- Antos, G. J., & Aitani, A. M. (2005). *Catalytic naphtha reforming, revised and expanded*. New York: Mercel Dekker Inc.
- Arora, A. (2006). *Hydrocarbons: alkanes, alkenes, and alkynes* (First). New Delhi: Discovery Publishing House.
- Bellussi, G., Rispoli, G., Landoni, A., Millini, R., Molinari, D., Montanari, E., ... Pollesel, P. (2013a). Hydroconversion of heavy residues in slurry reactors: Developments and perspectives. *Journal of Catalysis*, 308, 189–200.
- Bellussi, G., Rispoli, G., Landoni, A., Millini, R., Molinari, D., Montanari, E., ...

- Pollesel, P. (2013b). Hydroconversion of heavy residues in slurry reactors: Developments and perspectives. *Journal of Catalysis*, 308, 189–200.
- Bellussi, G., Rispoli, G., Molinari, D., Landoni, A., Pollesel, P., Panariti, N., ... Montanari, E. (2013). The role of MoS₂ nano-slabs in the protection of solid cracking catalysts for the total conversion of heavy oils to good quality distillates. *Catal. Sci. Technol.*, 3(1), 176–182.
- Bensch, W., & Albrechts, C. (2013). Hytreating: Removal of sulfur from crude oil fractions. In Elsevier (Ed.), *Comprehensive Inorganic Chemistry II* (pp. 287–321). Amsterdam.
- Bhattacharyya, A., Bricker, M. L., Mezza, B. J., & Bauer, L. J. (2011, November 22). Process for using iron oxide and alumina catalyst with large particle diameter for slurry hydrocracking. United States.
- Bianco, A. Del, Panariti, N., Carlo, S. Di, Beltrame, P. L., & Carnitii, P. (1994). New Developments in Deep Hydroconversion of Heavy Oil Residues with Dispersed Catalysts . 2 . Kinetic Aspects of Reaction. *Energy and Fuels*, 5(6), 593–597.
- Bissada, K. K. (Adry., Tan, J., Szymczyk, E., Darnell, M., & Mei, M. (2016). Group-type characterization of crude oil and bitumen. Part I: Enhanced separation and quantification of saturates, aromatics, resins and asphaltenes (SARA). *Organic Geochemistry*, 95, 21–28.
- Blanchard, C. M., & Gray, M. R. (1997). Free radical chain reactions of bitumen residue. *ACS Division of Fuel Chemistry, Preprints*, 42(1), 137–141.
- Botchwey, C., Dalai, A. K., & Adjaye, J. (2003). Product Selectivity during Hydrotreating and Mild Hydrocracking of Bitumen-Derived Gas Oil. *Energy & Fuels*, 17(5), 1372–1381.
- Carlson, S. J. (2014). *Understanding Government and Railroad Strategy for Crude Oil Transportation in North America*. Master of Science in Engineering Systems and Master of Science in Transportation. Massachusetts Institute of Technology.
- Castañeda, L. C., Muñoz, J. A. D., & Ancheyta, J. (2014). Current situation of emerging technologies for upgrading of heavy oils. *Catalysis Today*, 220–222, 248–273.
- Chenguang, L., Guohe, Q. Wenjie, L., & Yajie, Z. (1993). Hydrocracking of gudao residue by using dispersed-phase catalysts. II. Effect of reaction-conditions. *Petroleum Processing and Petrochemicals*, 4.
- Chianelli, R. R. (2006). Periodic trends transition metal sulfide catalysis: Intuition and theory. *Oil and Gas Science and Technology*, 61(4), 503–513.
- Chianelli, R. R., Berhault, G., & Torres, B. (2009). Unsupported transition metal sulfide catalysts: 100 years of science and application. *Catalysis Today*, 147(3–4), 275–286.
- Chianelli, R. R., Siadati, M. H., De la Rosa, M. P., Berhault, G., Wilcoxon, J. P., Bearden, R., & Abrams, B. L. (2006). Catalytic properties of single layers of transition metal sulfide catalytic materials. *Catalysis Reviews*, 48(1), 1–41.
- Chianelli, R. R., Siadati, M. H., De la Rosa, M. P., Berhault, G., Wilcoxon, J. P., Bearden, R., & Abrams, B. L. (2006). Catalytic Properties of Single Layers of Transition Metal Sulfide Catalytic Materials. *Catalysis Reviews*, 48(1), 1–41.
- Cho, Y., Na, J.-G., Nho, N.-S., Kim, S., & Kim, S. (2012). Application of Saturates, Aromatics, Resins, and Asphaltenes Crude Oil Fractionation for Detailed Chemical Characterization of Heavy Crude Oils by Fourier Transform Ion

- Cyclotron Resonance Mass Spectrometry Equipped with Atmospheric Pressure Photoionization. *Energy & Fuels*, 26(5), 2558–2565.
- Cimino, R., Corraera, S., Del Bianco, A., & Lockhart, T. P. (1995). Solubility and Phase Behavior of Asphaltenes in Hydrocarbon Media. In *Asphaltenes* (pp. 97–130). Boston, MA: Springer US.
- Cooke, W. S., Schmidt, E., Song, C., & Schobert, H. H. (1996). Reactions of Dibenzothiophene with Hydrogen in the Presence of Selected Molybdenum, Iron, and Cobalt Compounds. *Energy & Fuels*, 10(3), 591–596.
- Deng, W., Luo, H., Gao, J., & Que, G. (2011). Stability change of asphaltene in the residue during slurry-phase hydrocracking. *Energy and Fuels*, 25(11), 5360–5365.
- Du, H., Liu, D., Li, M., Wu, P., & Yang, Y. (2015a). Effects of the temperature and initial hydrogen pressure on the isomerization reaction in heavy oil slurry-phase hydrocracking. *Energy and Fuels*, 29(2), 626–633.
- Du, H., Liu, D., Li, M., Wu, P., & Yang, Y. (2015b). Effects of the Temperature and Initial Hydrogen Pressure on the Isomerization Reaction in Heavy Oil Slurry-Phase Hydrocracking. *Energy & Fuels*, 29(2), 150114083748008.
- Eijsbouts-Spickova, S., Leliveld, R. G., Lebens, P. J. M., Plantenga, F. L., Oogjen, B. G., Tromp, H. J., ... Miseo, S. (2013, December 19). Bulk catalyst composition comprising bulk metal oxide particles.
- Fahim, M. A., Alsahhaf, T. A., & Elkilani, A. S. (2010). *Fundamentals of petroleum refining* (First Edit). Oxford: Elsevier.
- Feinberg, S. (2015). *Oversight of the Ongoing Rail, Pipeline, and Hazardous Materials Rulemakings. Informe del Departamento de Transporte de los Estados Unidos de Norteamérica.*
- Feret, F. R. (1998). Determination of the crystallinity of calcined and graphitic cokes by X-ray diffraction†. *The Analyst*, 123(4), 595–600.
- Ferreira, S. R., Barreira, F. R., Spinelli, L. S., Leal, K. Z., Seidl, P., & Lucas, E. F. (2015). Comparison between asphaltenes (sub)fractions extracted from two different asphaltic residues: chemical characterization and phase behavior. *Química Nova*, 39(1), 26–31.
- Forret, A., Schweitzer, J. M., Gauthier, T., Krishna, R., & Schweich, D. (2006). Scale up of slurry bubble reactors. *Oil and Gas Science and Technology*, 61(3), 443–458.
- Franck, H.-G. (Heinz-G., & Stadelhofer, J. W. (1988). *Industrial Aromatic Chemistry: Raw Materials · Processes · Products* (Reprinted). Frankfurt: Springer Berlin Heidelberg.
- Furimsky, E. (1998). Selection of catalysts and reactors for hydroprocessing. *Applied Catalysis A: General*, 171(2), 177–206.
- Furimsky, E. (2010). *Catalysts for Upgrading Heavy Petroleum Feeds* (First Edit). Elsevier Inc.
- González, G., & Middea, A. (1991). Peptization of asphaltene by various oil soluble amphiphiles. *Colloids and Surfaces*, 52, 207–217.
- Green, K. P., & Jackson, T. (2015). *Safety in the Transportation of Oil and Gas: ¿Pipelines or Rail?* (Boletín del Fraser Research). *Fraser Institute*. Calgary.
- Guevara, E., González, J., & Nuñez, G. (1998). Highly Viscous Oil Transportation Methods in the Venezuela Oil Industry. In *Proceeding of the 15th World Petroleum Congress* (pp. 459–471). London: John Wiley and Sons.

- Hansen, C. M. (2007). *Hansen solubility parameters : a user's handbook*. (Second Edi). Boca de Raton, FL: CRC Press.
- Hart, A. (2013). A review of technologies for transporting heavy crude oil and bitumen via pipelines. *Journal of Petroleum Exploration and Production Technology*, 4(3), 327–336.
- Hasan, W. S., Ghannam, W. M., & Esmail, N. (2010). Heavy crude oil viscosity reduction and rheology for pipeline transportation. *Fuel*, 89(5), 1095–1100.
- Heck, R. H., & DiGuiseppe, F. T. (1994). Kinetic and Mechanistic Effects in Resid Hydrocracking. *Energy Fuels*, 8(3), 557–560.
- Hirschberg, A., deJong, L. N. J., Schipper, B. A., & Meijer, J. G. (1984). Influence of Temperature and Pressure on Asphaltene Flocculation. *Society of Petroleum Engineers Journal*, 24(3), 283–293.
- Hoepfner, M. P., Fávero, C. V. B., Haji-Akbari, N., & Fogler, H. S. (2013). The fractal aggregation of asphaltenes. *Langmuir: The ACS Journal of Surfaces and Colloids*, 29(28), 8799–808.
- Hsienjen, L., Lin, J.-R., & Yen, T. F. (1994). Peptization studies of asphaltene and solubility parameter spectra. *Fuel*, 73(3), 423–428.
- Inglezakis, V. J., & Pouloupoulos, S. G. (2006). *Adsorption, Ion Exchange and Catalysis: Design of Operations and Environmental Applications*. (National Technical University of Athens, Ed.) (First Edit). Amsterdam: Elsevier.
- Jansen, T., Guerry, D., Gotteland, D., Bacaud, R., Lacroix, M., Ropars, M., ... Tayakout-Fayolle, M. (2014). Characterization of a continuous micro-scale pilot unit for petroleum residue hydroconversion with dispersed catalysts: Hydrodynamics and performances in once-through and recycling mode. *Chemical Engineering Journal*, 253, 493–501.
- Jeon, S. G., Na, J.-G., Ko, C. H., Yi, K. B., Rho, N. S., & Park, S. Bin. (2011). Preparation and Application of an Oil-Soluble CoMo Bimetallic Catalyst for the Hydrocracking of Oil Sands Bitumen. *Energy and Fuels*, 25(10), 4256–4260.
- Johannes, M., Penninger, L., & Slotboom, H. (1974). Reactions of phenanthrene and anthracene in thermal high pressure hydrogenolysis. *Erdöl Und Kohle-Erdgas-Petrochemie Vereinigt Mit Brennstoff-Chemie*, 8, 1–13.
- Kennepoh, D., & Sanford, E. (1996). Conversion of Athabasca bitumen with dispersed and supported Mo-based catalysts as a function of dispersed catalyst concentration. *Energy Fuels*, 10, 229–234.
- Kennepohl, D., & Sanford, E. (1996). Conversion of Athabasca Bitumen with Dispersed and Supported Mo-Based Catalysts as a Function of Dispersed Catalyst Concentration. *Energy & Fuels*, 10(1), 229–234.
- Khadzhiev, S. N., Kadiev, K. M., & Kadieva, M. K. (2014). Synthesis and properties of nanosized systems as efficient catalysts for hydroconversion of heavy petroleum feedstock. *Petroleum Chemistry*, 54(5), 323–346.
- Khulbe, C. P., Ranganathan, R., & Pruden, B. B. (1981, November 10). Hydrocracking of heavy oils/fly ash slurries. United States.
- Kim, N. (2014). Chemical Characterization of Gilsonite Bitumen. *Journal of Petroleum & Environmental Biotechnology*, 5(5), 1–10.
- Klein, M. T., Hou, G., Bertolacini, R., Broadbelt, L. J., & Kumar, A. (2005). *Molecular Modeling in Heavy Hydrocarbon Conversions*. Boca de Raton: CRC Press, Taylor and Francis Group.
- Komatsu, N., Okui, T., Okuyama, N., Shimazaki, K., Tamura, M., & Yasumuro, M.

- (2000, July 14). Method for hydrogenolysis of petroleum-based heavy oil.
- Köseoglu, R. Ö., & Phillips, C. R. (1988). Hydrocracking of Athabasca bitumen. *Fuel*, 67(4), 552–556.
- Koshlaf, E., & S Ball, A. (2017). Soil bioremediation approaches for petroleum hydrocarbon polluted environments. *AIMS Microbiology*, 3(1), 25–49.
- Kumar, H. (2006). *Mechanistic kinetic modeling of the hydrocracking of complex feedstocks*. Texas A&M University.
- León, O., Rogel, E., J. Espidel, A., & Torres, G. (2000). Asphaltenes: Structural Characterization, Self-Association, and Stability Behavior. *Energy & Fuels*, 14(1), 6–10.
- Leontaritis, K. J. (1989). Asphaltene Deposition: A Comprehensive Description of Problem Manifestations and Modeling Approaches. In *SPE Production Operations Symposium*. Society of Petroleum Engineers.
- Li, C., Song, J., Wang, X., & Deng, W. (2015). Effect of Sodium Dodecyl Benzenesulfonate on the Coke Formation during Slurry-Bed Hydrocracking of an Atmospheric Residue from Karamay. *Energy & Fuels*, 29(1), 52–57.
- Liu, C., Zhou, J., Que, G., Liang, W., & Zhu, Y. (1994). Hydrocracking of Gudao residue with dispersed-phase Mo catalyst. *Fuel*, 73(9), 1544–1550.
- Liu, D., Kong, X., Li, M., & Que, G. (2009a). Study on a Water-Soluble Catalyst for Slurry-Phase Hydrocracking of an Atmospheric Residue. *Energy and Fuels*, 29(17), 958–961.
- Liu, D., Kong, X., Li, M., & Que, G. (2009b). Study on a Water-Soluble Catalyst for Slurry-Phase Hydrocracking of an Atmospheric Residue. *Energy & Fuels*, 23(2), 958–961.
- Liu, D., Li, M., Deng, W., & G, Q. (2010). Reactivity and composition of dispersed Ni catalyst for slurry-phase residue hydrocracking. *Energy Fuel*, 24, 1958–1962.
- Liu, D., Li, Z., Fu, Y., Zhang, Y., Gao, P., Dai, C., & Zheng, K. (2013). Investigation on Asphaltene Structures during Venezuela Heavy Oil Hydrocracking under Various Hydrogen Pressures. *Energy and Fuels*, 27(7), 3692–3698.
- LLano, M., & Flores, C. (2017). *Ductos: ¿Por Dónde Circulan los Hidrocarburos en México?* (CartoCrítica, Investigación, Mapas y Datos para la Sociedad Civil No. Fundación Heinrich). *CartoCrítica, Investigación, Mapas y Datos para la Sociedad Civil*. Ciudad de México.
- Lough, W. J. (W. J., & Wainer, I. W. (1995). *High performance liquid chromatography: fundamental principles and practice*. (Blackie Academic & Professional, Ed.) (First Edit). Chapman & Hall.
- Luo, H., Deng, W., Gao, J., Fan, W., & Que, G. (2011). Dispersion of water-soluble catalyst and its influence on the slurry-phase hydrocracking of residue. *Energy and Fuels*, 25(3), 1161–1167.
- Madan, R. L. (2012). *Chemistry for degree students : (b.sc. 2nd year)*. S Chand & Co Ltd.
- Magee, J. S. (John S. , & Mitchell, M. M. (Maurice M. . (1993). *Fluid catalytic cracking: science and technology*. Elsevier.
- Maity, S. K., Ancheyta, J., & Marroquin, G. (2010). Catalytic Aquathermolysis Used for Viscosity Reduction of Heavy Crude Oils: A Review. *Energy & Fuels*, 24(5), 2809–2816.
- Maity, S. K., Blanco, E., Ancheyta, J., Alonso, F., & Fukuyama, H. (2012). Early

- stage deactivation of heavy crude oil hydroprocessing catalysts. *Fuel*, 100, 17–23.
- Martínez-Palou, R., Mosqueira, M. L., Zapata-Rendón, B., & Mar-Juárez, E. (2011). Transportation of heavy and extra-heavy crude oil by pipeline: A review. *Journal of Petroleum Science and Engineering*, 75(3), 274–282.
- Matsumura, A., Kondo, T., Sato, S., Saito, I., & De Souza, W. F. (2005). Hydrocracking Brazilian Marlim vacuum residue with natural limonite. Part 1 : Catalytic activity of natural limonite. *Fuel*, 84(4), 411–416.
- Matsumura, A., Kondo, T., Sato, S., Saito, I., & Desouza, W. (2005). Hydrocracking Brazilian Marlim vacuum residue with natural limonite. Part 1: catalytic activity of natural limonite. *Fuel*, 84(4), 411–416.
- Matsumura, A., Sato, S., Kondo, T., Saito, I., & Desouza, W. (2005). Hydrocracking Marlim vacuum residue with natural limonite. Part 2: experimental cracking in a slurry-type continuous reactor. *Fuel*, 84(4), 417–421.
- Menousfy, M. F., Ahmed, H. S., Betiha, M. A., & Sayed, M. A. (2014). A comparative study on hydrocracking and hydrovisbreaking combination for heavy vacuum residue conversion. *Fuel*, 119, 106–110.
- Mortier, J. (2016). *Arene chemistry : reaction mechanisms and methods for aromatic compounds*. New Jersey: Wiley.
- Mullins, O. C., Sheu, E. Y., Hammami, A., & Marshall, A. G. (2007). *Asphaltenes, Heavy Oils, and Petroleomics* (Vol. 8). Springer.
- Muñoz, J. A. D., Ancheyta, J., & Castañeda, L. C. (2016). Required Viscosity Values To Ensure Proper Transportation of Crude Oil by Pipeline. *Energy & Fuels*, acs.energyfuels.6b01908.
- Murgich, J., Rodríguez, and, & Aray, Y. (1996). Molecular Recognition and Molecular Mechanics of Micelles of Some Model Asphaltenes and Resins. *Energy & Fuels*, 10(1), 68–76.
- Nghiem, L. X., Hassam, M. S., Nutakki, R., & George, A. E. D. (1993). Efficient Modelling of Asphaltene Precipitation. In *SPE Annual Technical Conference and Exhibition*. Society of Petroleum Engineers.
- Nguyen-Huy, C., Kim, H., Kweon, H., Kim, D. K., Kim, D.-W., Oh, S. H., & Shin, E. W. (2013). Modification of Disposable Red-Mud Catalysts for Slurry-Phase Hydrocracking of Vacuum Residue. *Chemical Engineering & Technology*, 36(8), 1365–1370.
- Nguyen-Huy, C., Kweon, H., Kim, H., Kim, D. K., Kim, D.-W., Oh, S. H., & Shin, E. W. (2012). Slurry-phase hydrocracking of vacuum residue with a disposable red mud catalyst. *Applied Catalysis A: General*, 447–448, 186–192.
- Nguyen, M. T., Nguyen, N. T., Cho, J., Park, C., Park, S., Jung, J., & Lee, C. W. (2016). A review on the oil-soluble dispersed catalyst for slurry-phase hydrocracking of heavy oil. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*.
- Nguyen, T. S., Tayakout-Fayolle, M., Lacroix, M., Gotteland, D., Aouine, M., Bacaud, R., ... Geantet, C. (2015). Promotion effects with dispersed catalysts for residue slurry hydroconversion. *Fuel*, 160, 50–56.
- Nguyen, T. S., Tayakout-Fayolle, M., Ropars, M., & Geantet, C. (2013). Hydroconversion of an atmospheric residue with a dispersed catalyst in a batch reactor: Kinetic modeling including vapor–liquid equilibrium. *Chemical Engineering Science*, 94, 214–223.
- Oballa, M., & Shih, S. (1994). *Catalytic Hydroprocessing of Petroleum and*

- Distillates*. New York: MerceL Dekker Inc.
- Occelli, M. L., & O'Connor, P. (2001). *Fluid catalytic cracking V: materials and technological innovations. Volumen 134 de Studies in Surface Science and Catalysis* (First Edit). Amsterdam: Elsevier.
- Okui, T., Komatsu, N., Okuyama, N., & Tamura, M. (2006, February 14). Process of hydrocracking petroleum heavy oil.
- Okui, T., Tamura, M., Eikawa, K., & De Souza, W. F. (2008, July 3). Process of hydrocracking heavy oil. United States.
- Okui, T., Tamura, M., Eikawa, K., & Ferraz De Souza, W. (2007, December 26). Process of hydrocracking heavy oil.
- Ortiz-Moreno, H., Ramírez, J., Cuevas, R., Marroquín, G., & Ancheyta, J. (2012). Heavy oil upgrading at moderate pressure using dispersed catalysts: Effects of temperature, pressure and catalytic precursor. *Fuel*, *100*, 186–192.
- Ovalles, C., Filgueiras, E., Morales, A., Rojas, I., de Jesus, J. C., & Berrios, I. (1998). Use of a Dispersed Molybdenum Catalyst and Mechanistic Studies for Upgrading Extra-Heavy Crude Oil Using Methane as Source of Hydrogen. *Energy & Fuels*, *12*(2), 379–385.
- Ovalles, C., & Rechsteiner, C. E. (2015). *Analytical methods in petroleum upstream applications* (First Edit). Boca de Raton, FL: CRC Press.
- Panariti, N., Del Bianco, A., Del Piero, G., & Marchionna, M. (2000). Petroleum residue upgrading with dispersed catalysts Part 1 . Catalysts activity and selectivity. *Applied Catalysis A: General*, *204*, 203–213.
- Panariti, N., Del Bianco, a., Del Piero, G., Marchionna, M., & Carniti, P. (2000). Petroleum residue upgrading with dispersed catalysts. Part 2. Effect of operating conditions. *Applied Catalysis A: General*, *204*(2), 215–222.
- Pasto, D. J., Johnson, C. R., R. Areal, G., & Ramagosa, J. T. (1981). *Determinación de estructuras orgánicas* (Primera Ed). Sevilla: Reverté.
- Patai, S., & Rappoport, Z. (1992). *The chemistry of alkanes and cycloalkanes* (First Edit). New Delhi: Wiley.
- Pelet, R., Bejar, F., & Monin, J. C. (1986). Resins and asphaltenes in the generation and migration of petroleum. *Organic Geochemistry*, *10*(1–3), 481–498.
- Picón-Hernández, H.-J., Centeno-Hurtado, A., & Pantoja-Agreda, E.-F. (2008). Morphological classification of coke formed from the Castilla and Jazmín crude oils. *CT&F - Ciencia, Tecnología Y Futuro*, *3*(4), 169–183.
- Pipeline and Hazardous Materials Safety Administration (PHMSA). (2008). Gas and Liquid Pipelines: Industry Perspective. In *PIPA Plenary Session* (p. 86). Washington DC.
- Popovici, I. C., Birghila, S., Voicu, G., Ionescu, V., Ciupina, V., & Prodan, G. (2010). Morphological and microstructural characterization of some petroleum cokes as potential anode materials in lithium ion batteries, *12*(9), 1903–1908.
- Priyanto, S., Mansoori, G. A., & Suwono, A. (2001). Measurement of property relationships of nano-structure micelles and coacervates of asphaltene in a pure solvent. *Chemical Engineering Science*, *56*(24), 6933–6939.
- Quitian, A., & Ancheyta, J. (2016a). Experimental Methods for Developing Kinetic Models for Hydrocracking Reactions with Slurry-Phase Catalyst Using Batch Reactors. *Energy & Fuels*, *30*(6), 4419–4437.
- Quitian, A., & Ancheyta, J. (2016b). Partial upgrading of heavy crude oil by slurry-phase hydrocracking with analytical grade and ore catalysts. *Energy & Fuels*,

- 30(12), 10117–10125.
- Quitian, A., Leyva, C., Ramírez, S., & Ancheyta, J. (2015). An exploratory study for the upgrading of transport properties of heavy oil by slurry-phase hydrocracking. *Energy and Fuels*, 29(1), 9–15.
- Ramírez, S., Martínez, J., & Ancheyta, J. (2013). Kinetics of thermal hydrocracking of heavy oils under moderate hydroprocessing reaction conditions. *Fuel*, 110, 83–88.
- Rana, M. S., Sámano, V., Ancheyta, J., & Diaz, J. A. I. (2007). A review of recent advances on process technologies for upgrading of heavy oils and residua. *Fuel*, 86(9), 1216–1231.
- Rana, M., Sámano, V., & Ancheyta, J. A. (2007). Review of recent advances on process technologies for upgrading of heavy oils and residua. *Fuel*, 86, 1216–1231.
- Raseev, S. (2003). *Thermal and catalytic processes in petroleum refining*. New York: Merce Dekker Inc.
- Ren, X., Chang, L., Li, F., & Xie, K. (2010). Study of intrinsic sulfidation behavior of Fe₂O₃ for high temperature H₂S removal. *Fuel*, 89(4), 883–887.
- Rezaei, H., Ardakani, S. J., & Smith, K. J. (2012). Comparison of MoS₂ catalysts prepared from mo-micelle and mo-octoate precursors for hydroconversion of cold lake vacuum residue: Catalyst activity, coke properties and catalyst recycle. *Energy and Fuels*, 26(5), 2768–2778.
- Rezaei, H., Liu, X., Ardakani, S. J., Smith, K. J., & Bricker, M. (2010). A study of Cold Lake Vacuum Residue hydroconversion in batch and semi-batch reactors using unsupported MoS₂ catalysts. *Catalysis Today*, 150(3–4), 244–254.
- Romo, D. (2016). Refinación de Petróleo en México y Perspectiva de la Reforma Energética. *Problemas Del Desarrollo*, 47(187), 139–164.
- Ross, J. R. H. (2012). *Heterogeneous Catalysis: Fundamentals and Applications*. Amsterdam: Elsevier.
- Sahu, R., Song, B. J., Im, J. S., Jeon, Y.-P., & Lee, C. W. (2015). A review of recent advances in catalytic hydrocracking of heavy residues. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 27, 12–24.
- Saniere, A., Hénaut, I., & Argillier, J. F. (2004). Pipeline Transportation of Heavy Oils, A Strategy, Economic and Technological Challenger: Oil and Gas. *Science and Technology-Rev. IFP*, 59(5), 455–466.
- Santos, I. C. V. M., Olivera, P. F., & Mansur, C. R. E. (2017). Factors That Affect Crude Oil Viscosity and Techniques To Reduce It: a Review. *Brazilian Journal of Petroleum and Gas*, 11(2), 115–130.
- Santos, R. G., Loh, W., Bannwart, A. C., & Trevisan, O. V. (2014). An overview of heavy oil properties and its recovery and transportation methods. *Brazilian Journal of Chemical Engineering*, 31(3), 571–590.
- Sharypov, V. I., Kuznetsov, B. N., Beregovtsova, N. G., Reshetnikov, O. L., & Baryshnikov, S. V. (1996). Modification of iron ore catalysts for lignite hydrogenation and hydrocracking of coal-derived liquids. *Fuel*, 75(1), 39–42.
- Shuyi, Z., Wenan, D., Hui, L., Dong, L., & Guohe, Q. (2008). Slurry-phase Residue Hydrocracking with Dispersed Nickel Catalyst. *Energy & Fuels*, 22(6), 3583–3586.
- Skartlien, R., Simon, S., & Sjöblom, J. (2016). A DPD study of asphaltene aggregation: The role of inhibitor and asphaltene structure in diffusion limited

- aggregation. *Journal of Dispersion Science and Technology*, 01932691.2016.1172972.
- Skoog, D. A., West, D. M., Holler, F. J., & Berenguer Navarro, V. (1997). *Fundamentos de química analítica*. Reverté.
- Speight, J. (2013). *Heavy and Extra-heavy Oil Upgrading Technologies*. Whaltam: Elsevier Inc.
- Speight, J. G. (2004a). Petroleum Asphaltenes - Part 1: Asphaltenes, Resins and the Structure of Petroleum. *Oil & Gas Science and Technology*, 59(5), 467–477.
- Speight, J. G. (2004b). Petroleum Asphaltenes - Part 1: Asphaltenes, Resins and the Structure of Petroleum. *Oil & Gas Science and Technology*, 59(5), 467–477.
- Speight, J. G. (2006). *Structured Catalysts and Reactors*. (C. A. & M. J., Eds.) (Second edi). Boca de Raton: Taylor & Francis Group.
- Speight, J. G. (2006). *The Chemistry and Technology of Petroleum* (Fourth). Boca de Raton: CRC Press, Taylor and Francis Group.
- Speight, J. G. (2012). Visbreaking: A technology of the past and the future. *Scientia Iranica*, 19(3), 569–573.
- Speight, J. G. (2016). *Handbook of petroleum refining*. Boca de Raton, FL: CRC Press, Taylor and Francis Group.
- Speight, J. G., & Koots, J. A. (1975). Relation of petroleum resins to asphaltenes. *Fuel*, 54(3), 179–184.
- Strausz, O. P. (1996). Oil-soluble catalysts for the hydrocracking of Athabasca bitumen. *Fuel Energy Abstr.*, 37, 176–180.
- Tominaga, H., Itoh, S., & Yashiro, M. (1977). Hydrovisbreaking of Athabasca Bitumen and its Reaction Mechanism. *Bulletin of The Japan Petroleum Institute*, 19(1), 50–55.
- Topsoe, H., Clausen, B. S., & Massoth, F. E. (1996). *Hydrotreating Catalysis Science and Technology*. New York: Springer-Verlag.
- Toulhoat, H., & Raybaud, P. (2013). *Catalysis by transition metal sulphides : from molecular theory to industrial application*. (IFP Energies Nouvelles, Ed.) (First Edit). Paris: Editions Technip.
- Victorov, A. I., & Firoozabadi, A. (1996). Thermodynamic micellization model of asphaltene precipitation from petroleum fluids. *AIChE Journal*, 42(6), 1753–1764.
- Wang, G., & Eser, S. (2007). Molecular Composition of the High-Boiling Components of Needle Coke Feedstocks and Mesophase Development. *Energy & Fuels*, 21(6), 3563–3572.
- Wang, Z.-X., Zhang, H.-Y., Guo, A.-J., & Que, G.-H. (1998). Catalytic Hydrocracking of Petroleum Vacuum Residue by Using a Combination of Molybdenum-Based Oil-Soluble and Iron-Based Water-Soluble Catalysts. *ACS Division of Fuel Chemistry, Preprints*, 43(1), 486–489.
- Wang, Z. X., Zhang, H. Y., Guo, A. J., & Que, G. H. (1998). Study on hydrogen donation ability of residue hydrocracking system catalyzed by oil-soluble and water-soluble catalysts. *ACS Division of Fuel Chemistry, Preprints*, 43(3), 530–532.
- Wauquier, J.-P. (1995). *Petroleum Refining. Vol. 1* (Primera Edición). Paris: Institut Français du Pétrole Publications.
- Weber, T., J. C. Muijsers, J. H. M. C. van Wolput, Verhagen, C. P. J., & Niemantsverdriet, J. W. (1996). Basic Reaction Steps in the Sulfidation of

- Crystalline MoO₃ to MoS₂, As Studied by X-ray Photoelectron and Infrared Emission Spectroscopy. *Journal of Physical Chemistry*, 100(33), 14144–14150.
- Weber, T., Prins, R., Santen, R. A. van (Rutger A. ., & NATO Advanced Research Workshop on Challenges for Sulphides in Material Sciences and Catalysis (1997 : Varna, B. (1998). *Transition metal sulphides : chemistry and catalysis*. Kluwer Academic Publishers.
- Weisser, O., & Landa, S. (2013). *Sulphide Catalysts, Their Properties and Applications*. Praga: Publishing House of Czechoslovak Academy of Sciences.
- Wiehe, I. A. (2008). *Process chemistry of petroleum macromolecules* (First Edit). Boca de Raton, FL: CRC Press.
- Wu, J., Prausnitz, J. M., & Firoozabadi, A. (1998). Molecular-thermodynamic framework for asphaltene-oil equilibria. *AIChE Journal*, 44(5), 1188–1199.
- Yagui, B. M., & Al-Bernani, A. (2002). Heavy crude oil viscosity reduction for pipeline transportation. *Energy Sources*, 24, 93–102.
- Yves Huc, A. (2010). *Heavy Crude Oils: From Geology to Upgrading: an Overview*. (E. Technip, Ed.) (Primera Ed). Paris: IFP Energies Nouvelles.
- Zhan, X., Jia, J., Zhou, Z., & Wang, F. (2011). Influence of blending methods on the co-gasification reactivity of petroleum coke and lignite. *Energy Conversion and Management*, 52(4), 1810–1814.
- Zhang, S., Liu, D., Deng, W., & Que, G. (2007a). A Review of Slurry-Phase Hydrocracking Heavy Oil Technology. *Energy & Fuels*, 21(6), 3057–3062.
- Zhang, S., Liu, D., Deng, W., & Que, G. (2007b). A Review of Slurry-Phase Hydrocracking Heavy Oil Technology. *Energy and Fuels*, 21(6), 2–7.